

484-5/2  
1997

თველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე



INGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

№ 74  
(T. 23 № 1-4)

ქიმიკის

სერიის  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1997 № 1-4 ტომი  
TOM  
VOL. 23

თბილისი - თბილისი - TBILISI

СЕРИЯ



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

152/1

ქიმიის სერია

CHEMICAL SERIES

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი

Vol.

Том

23 № 1-4

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს

The Journal is founded in 1975

Журнал основан в 1975 году

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ

4 times annually

Выходит 4 раза в год

თბილისი  
TBILISI  
ТБИЛИСИ

„მეცნიერება“  
"METSNIEREBA"  
"МЕЦНИЕРЕБА"

1997



© Известия АН Грузии  
Серия химическая, 1997

სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ა.ავალიანი, ი.ბარათაშვილი,  
ფ.ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ.გველესიანი, ვ.ერისთავი, შ.სიდამონიძე,  
ე.ქემერთელიძე, 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.Ханашвили, Г.В.Цицишвили, Г.В.Цинцадзе (зам.  
редактора), Г.В.Цагареишвили, В.Д.Эристави

Ответственный секретарь В.В.Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V.Shubladze

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, დ.გამრეკელის ქ 19, ოთახი 18

Сдано в набор 25.07.1997. Подписано в печать 25.06.1998

Формат 70x100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага №1. Печать офсетная.

Макет подготовлен на компьютере.

13 усл.-печ. л. Тираж 100. заказ №.....

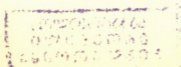
---

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმო-საგამომცემლო გაერთიანება  
„მეცნიერება“

380060, თბილისი, დ.გამრეკელის ქ № 19, ტელ. 37-22-97

Производственно-издательское объединение Академии наук Грузии "Мещниереба"

380060, Тбилиси, ул. Д.Гамрекели № 19, тел. 37-22-97



შ ი ნ ა რ ს ი

არაორბანული და ანალიზური ძეგლები

რ.გიგაური, მ.უგულავა, მ.გახუტიშვილი, ლ.უგულავა, მ.ინჯია, ა.ხიდეშელი. შედეგ გარემოში სამგოგირდინი და რიშხანის დაქანგვის პროდუქტების შესახებ	14
რ.გიგაური, მ.კიკელიშვილი, მ.ინჯია, ო.ჩიქოვანი, გ.მითაიშვილი. ვერცხლის (I) პერქლორატის კოორდინაციული ნაერთები ტრიარბილ- და დიარბილაცილარსინების ოქსიდებთან	20
გ.ხელაშვილი, რ.გიგაური, ე.ვაჩანაძე, ლ.გურგენიშვილი, რ.გიგაური. ვერცხლის(I), კადმიუმისა და ვერცხლისწყლის(II) ამიაკატები - მონოთიოდარიშხანმჟავას ნაწარმები	23
რ.გიგაური, მ.კიკელიშვილი, თ.მაიალაძე, დ.ეკეთიმიშვილი, ო.ჩიქოვანი. დარიშხანმჟავის ლიგანდებთან სპილენძისა (I) და ვერცხლის (I) როდანიდული კომპლექსების სინთეზი და გამოკვლევა	28
დ. ტორონაძე, დ. ანჯაფარიძე. ბისმუტის ტიტრაციული მეთოდით განსაზღვრა დიანტიპირილმეთანის გამოყენებით	37
თ.კვერნაძე, ნ.ოსიპოვა, ნ.კაკიაშვილი, ნ.გოგითაძე, ს.სურგაძე. ანიონების იდენტიფიკაცია მინერალურ წყლებში „საირმე“ და „ბორჯომი“ იონშიმოცვლითი ქრომატოგრაფიის მეთოდით	45
ა.ჩხელიშვილი. ატომურ-ფლუორესცენციური სპექტრომეტრი ატომიზატორით ტანტალის ამორთქლებელი-ალი	51
რ.თუშურაშვილი, მ.მამარდაშვილი. დარიშხანმჟავის წყლებიდან ლითონური დარიშხანის მიღება რეაგენტული მეთოდით	53
რ.თუშურაშვილი, ნ.ჩიკვაძე, მ.ფანჯიძე, ნ.ასლანიშვილი. სპილენძ(II)-ის გამოყოფა წყალხსნარებიდან რეაგენტული მეთოდით	58
გ.ცინცაძე, რ.კურტანიძე, ლ.სხირტლაძე, მ.ცინცაძე, მ.აბაშიძე, ლ.ბერუქიანი. ზოგიერთი ლითონების როდანიდების კომპლექსური ნაერთები სალიცილალდეჰიდის ნიკოტინოილჰიდრაზონთან (სან3)	62
გ.ცინცაძე, რ.კურტანიძე, მ.ცინცაძე, ლ.სხირტლაძე, მ.აბაშიძე. ზოგიერთი ლითონების როდანიდების კომპლექსური ნაერთები სალიცილალდეჰიდის პიკოლინოილჰიდრაზონთან (საპ3)	66
ლ.ნაფცვარიძე, მ.ცინცაძე, ნ.დოდონაძე, ზ.შარაშიძე, გ.ცინცაძე. თუთიის და კადმიუმის კოორდინაციული ნაერთები იზონიკოტინამიდთან (ინა)	70

ორბანული ძეგლები

ლ.ხანანიაშვილი, ნ.ლომთათიძე, ე.ხუბულავა, გ.მინდიაშვილი, ნ.ცომაია. სილიციუმმემცველი ეპოქსიდურ-ნოვოლაქური თანაბალიმერების სინთეზი და კვლევა	71
ნ.ლეკიშვილი, გ.რუბინშტეინი, შ.გვათუა, ნ.გრძელიძე, ვ.ჩაგლოვი, ლ.ასათიანი, ე.გიგინეიშვილი. პლასტმასური ბოქოვანი სინტილაციური ელემენტის მიღება და ზოგიერთი მახასიათებელი	83
რ.ახვლედიანი, ა.გრიზანოვი, ი.აბესაძე, მ.ხაჩიძე, ნ.სუვროვი. ტრიპტამინის და ინდოლილმამრმჟავას ანალოგების სინთეზი პიროლოქინოლინების რიგში	89
თ.კოვზირაძე, დ.ჭავჭავაძე, მ.ვაშაკიძე, გ.სამსონია. 2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5- დიოლის ბენზოლთან კონდენსაციის შედეგად მიღებული ახალი ნაერთის გამოყოფა და შესწავლა	90
ს.ნაცვლიშვილი, ნ.ინგატაშვილი. თიოშარდოვანის ენგვითი გარდაქმნა ოზონით წყალხსნარებში	97

ფიზიკური ძეგლები

ფ.ბროუნიჩი, ი.ბროუნიჩი, ი.ბროუნიჩი. კომპლექსური მომქმნელ პოლიმერულ სორბენტებზე ლითონთა იონების სორბციის წონასწორობა და კინეტიკა	103
--	-----

ფ.ბროუნიკი, ი.ბროუნიკი, ი.ბროუნიკი. კომპლექსური მოქმედებები პოლიმერულ სორბენტებზე ლითონთა იონების სორბციის დინამიკა და სელექტურობა	109
გ.მხარაძე, გ.სიდაშვილი, მ.გუდიაძე. ფულვონოიდების სტრუქტურული ანალიზი პროტონულ მაგნიტური რეზონანსის და ინტრაფიციური სპექტრული მეთოდების გამოყენებით	113
ვ.ციციშვილი, ა.კრუპნიკოვა, ა.მდლაფერიძე, მ.მირძევილი, მ.ალექსიშვილი. ფაზური გარდაქმნები ალუმინილიკატურ გელში ფოკაზიტის სინთეზის დროს	119
თ.კობახია, ლ.გამყრელიძე, ლ.ეპრიკაშვილი. დიფუზიური დიფუზიონური წყლის საწყისი კონცენტრაციის გავლენა მისი გაშრობის პროცესის დინამიურ მახვევებზე	122
ნ.გოგიტიძე, თ.კვერნაძე, ნ.ოსიპოვა, ნ.კაკიაშვილი, ს.ურუტაძე. კლინოპტილოლიტის გამოყენება თბილისის ზღვის წყლის გასაწმენდად	128
ლ.გაბისონია, რ.თუშურაშვილი. გაღებულ წარმოების ნივლეტში ჩამდინარე წყლების გაწმენდის რადიაციულ-ქიმიური მეთოდი	132
გ.ლევინიძე. ორგანულ და ელემენტორგანულ ნაერთთა სტრუქტურული მსგავსების და სტრუქტურული სირთულის ფორმალურ-ლოგიკური შეფასება	138

### ტექნოლოგია

თ.არუხაძე, ნ.ნიჭარაძე, ნ.ფხაკაძე, მ.ბერიძე, კ.კუპატაძე. თეთის სულფიდის თერმული დამუშავების დროს მიმდინარე პროცესების გამოკვლევა	139
ლ.ე.გვასალია, მ.ა.პეტრიაშვილი, ნ.ა.გვარელია. ოქსიდური კატალიზატორის აქტივობის შესწავლა ქლორწყალბადის დაჟანგვის პროცესში	142
ე.გრძელიშვილი, მ.მჭედლიშვილი, ლ. გვასალია, ნ.გვარელია. გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების პროცესის კინეტიკა მანგანუმემცველ კატალიზატორზე	150
მ.თავდიანიშვილი, ლ.ონიაშვილი, გ.ზახაროვი, გ.ონიაშვილი. ცეცხლგამძლე კომპოზიციური მასალის მიღება Cr-B-Al-O სისტემაში თვითგაფრცხვლებადი მალატემპერატურული სინთეზით	152
მ.თავდიანიშვილი, ლ.ონიაშვილი, ზ.ასლამაზაშვილი, გ.ონიაშვილი. ფეროშენადნობების დაზოტება თვითგაფრცხვლებადი მალატემპერატურული სინთეზით	156

### მოკლე წიგნი

ა.კირიაკოვა, ლ.ჩაგელიშვილი, რ. დედარიაანი, მ.ჩაჩიძე, ი.აბესაძე, რ.აბულედიანი. III-პიროლი[2,3-ექსინაზოლონ-8-ს სინთეზი	159
ჯ.მეტრეველი, მ.გვერდსითელი, ზ.გიორგიანი. ტრიალკილობორობების წარმოქმნის რეაქციის ალგებრული დახასიათება	161
გ.გურგენიძე, მ.გვერდსითელი. ჰალოგენწყალბადების ალგებრული დახასიათება	164
მ.გვერდსითელი, გ.ქვარცხავა, მ.გვერდსითელი. ბორის ჰალოგენიდების ალგებრული დახასიათება	167
მ.გვერდსითელი, ა.გახოკიძე. კეტო-ენოლური ტავტომერიის ალგებრული დახასიათება	169
ლ.კინწურაშვილი ვ.ვახანიძე. საქართველოში მოზარდი მცენარის <i>Thalictrum Triternatum Rupr.</i> , ალკალოიდები	173
მ.ბეჟუაშვილი, ლ.მუჭირი, ო.ჩიქოვი, ა.სტომახინი. ფრიდელის იდენტიფიკაცია ვაზის ერთწლიანი ყლორტებიდან	175

## С О Д Е Р Ж А Н И Е

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р.Д.Гигаური, М.М.Угулава, М.А.Гахутишвили, Л.А.Угулава, М.А.Инджия, А.В.Хидешели. О продуктах окисления трехсернистого мышьяка в кислой среде	9
Р.Д.Гигаური, М.И.Кикалишвили, М.А.Инджия, О.Н.Чиковани, Г.Ш.Мिताишвили. Координационные соединения перхлората серебра (I) с окислами триарил- и диарилалкиларсинов	16
Г.К.Хелашвили, Р.И.Гигаური, Е.С.Вачнадзе, Л.В.Гургенишвили, Р.Д.Гигаური. Аммиакаты серебра(I), кадмия и ртути(II) - производные монотиомышьяковой кислоты	27
Р.Д.Гигаური, М.И. Кикалашвили, Т.Э.Мачаладзе, Д.И.Эквтимшвили, О.Н.Чиковани. Синтез и исследование роданидных комплексов меди (I) и серебра (I) с мышьяксодержащими лигандами	35
Д.Д.Торонджадзе, Д.И.Анджапаридзе. Титриметрическое определение висмута с помощью диаптипирилметана	40
Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, Н.Д.Какриашвили, Н.М.Гогитидзе, С.Уротадзе. Идентификация анионов в минеральных водах "Саирме" и "Боржом" методом ионной хроматографии	42
А.Рчеულიшвили. Атомно-флуоресцентный спектрометр с атомизатором танталовая лодочка-пламя	47
Р.Г. Тушурашвили, М.И. Мамардашвили. Реагентный метод получения металлического мышьяка из мышьяксодержащих сточных вод	54
Р.Г. Тушурашвили, Н.М.Чикваидзе, М.В.Панчвидзе, Н.А.Асланишвили. Извлечение ионов меди (II) из водных растворов реагентным методом	56
Г.В.Цинцадзе, Р.Ш.Куртанидзе, Л.И.Схиртладзе, М.Г.Цинцадзе, М.М.Абашидзе, Л.Б.Бережиани. Комплексные соединения роданидов некоторых переходных металлов с никотингидразоном салицилальдегида (НГСА)	60
Г.В.Цинцадзе, Р.Ш.Куртанидзе, М.Г.Цинцадзе, Л.И.Схиртладзе, М.М.Абашидзе. Комплексные соединения роданидов некоторых переходных металлов с пиколингидразоном салицилальдегида (ПГСА)	63
Л.Д.Напетваридзе, М.Г.Цинцадзе, Н.П.Гонгадзе, Х.Д.Шарашидзе, Г.В.Цинцадзе. Координационные соединения цинка и кадмия с изоникотинамидом (ИНА)	67

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л.М.Хананашвили, Н.Н.Ломинадзе, Э.И.Хубулава, Г.С.Миндиашвили, Н.И.Цомае. Синтез и исследование кремнийсодержащих эпоксиодно-новолачных сополимеров	76
Н.Г.Лекишвили, Г.М.Рубинштейн, Ш.Ш.Гватуа, Н.Б.Грдзелидзе, В.С.Чагулов, А.П.Асатиани, Э.Е.Гигинейшвили. Получение и некоторые характеристики пластмассового волоконного скнтилляционного элемента	78
Р.Н.Ахвледзиани, А.П.Грязнов, И.Г.Абесадзе, М.М.Хачидзе, Н.Н.Суворов. Синтез аналогов триптамина и индолилуксусной кислоты в ряду пирролохинолинов	85
Т.А.Ковзиридзе, Д.Г.Чавчанидзе, М.Ш.Вашакидзе, Г.Г.Самсония. Выделение и изучение нового соединения полученного в результате конденсации 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с бензолом в присутствии хлористого алюминия	93
С.Е.Нацвлишвили, С.Г.Игнаташвили. Окислительное превращение тиомочевины озонем в водных растворах	94



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Ф.И.Броучек, Я.Ф.Броучек, И.Ф.Броучек. Равновесие и кинетика сорбции ионов металлов на комплексобразующих полимерных сорбентах 99
- Ф.И.Броучек, Я.Ф.Броучек, И.Ф.Броучек. Динамика и селективность сорбции ионов металлов на комплексобразующих полимерных сорбентах 105
- Г.А. Махарадзе, Г.Ш. Сидамонидзе, М.И. Гудавадзе. Структурный анализ фульвокислот с помощью ПМР и ИК спектроскопических методов 113
- В.Г.Цицишвили, А.Ю.Крупенникова, А.Н.Маглаперидзе, Н.А.Мирдзвели, М.В.Алелишвили. Фазовые превращения в алюмокремнегелях при синтезе фожазитов 115
- Т.Н.Кордазия, Е.А.Гамкрелидзе, Л.Г.Эприкашвили. Влияние исходной концентрации воды в диметилформамиде на динамические показатели процесса осушки 121
- Н.М.Гогитидзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, Н.Д.Какришвили, С.А.Уротадзе. Применение клиноптилолита для очистки воды тбилисского моря 124
- Л.В.Габисония, Р.Г.Тушгурашвили. Радиационно-химический метод очистки никельсодержащих сточных вод гальванопроизводств 129
- Г.Н.Лекишвили. Формально-логическая оценка структурного подобия и структурной сложности органических соединений 133

## ТЕХНОЛОГИЯ

- В.В.Рухадзе, Н.А.Нижарадзе, Н.Б.Пхакадзе, М.У.Берадзе, К.Купатадзе. Исследование процессов термической обработки сульфида цинка 141
- Л.И.Гвасалия, М.А.Чавчанидзе, Н.А.Джварелия. Изучение активности оксидного катализатора в процессе окисления хлористого водорода 145
- Э.Г.Грдзелишвили, М.И.Мchedlishvili, Л.И.Гвасалия, Н.А.Джварелия. Кинетика гидрирования сероорганических соединений на нанесенном марганец-гумбрированном катализаторе 146
- М.М.Тавдидишвили, Л.Г.Ониашвили, Г.В.Захаров, Г.Ш.Ониашвили. Получение огнеупорных композиционных материалов в системе Sr-B-Al-O самораспространяющимся высокотемпературным синтезом 154
- М.М.Тавдидишвили, Л.Г.Ониашвили, З.Г.Асламазашвили, Г.Ш.Ониашвили. Азотирование ферросплавов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом 158

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- А.В.Кирикава, Л.Г.Чагелишвили, И.Г.Абесадзе, Р.Девдариани, М.М.Хачидзе, Р.Н.Ахведиани. Синтез 3H-пирроло[2,3-g]хиназолон-8 160
- Д.П.Метревели, М.И.Гвердцители, Б.Д.Джиошвили. Алгебраическая характеристика реакции образования триалкилборатов 163
- Г.Н.Гургенидзе, М.И.Гвердцители. Алгебраическая характеристика галогенводородов 166
- М.И.Гвердцители, Г. Кварцхава, М. Гвердцители. Алгебраическая характеристика галогенидов бора 168
- М.И.Гвердцители, А.Р.Гахокидзе. Алгебраическая характеристика кетоенольной таутомерии 170
- Л.Г.Кинцурашвили, В.Ю.Вачнадзе. Алкалоиды из растения *Thalictrum Triternatum Rup.*, произрастающего в Грузии 172
- М.Г.Бежуашвили, Л.А.Муджири, О.С.Чижов, А.А.Стомачин. Идентификация фриделина из однолетних побегов виноградной лозы 174

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

R.Gigauri, M.Ugulava, M.Gakhutishvili, L.Ugulava, M.Injia, A.Khidesheli. Oxidation of products of Trisulphur Arsenic in Acidic	14
R.Gigauri, M.Kikalishvili, M.Injia, O.Chikovani, G.Mitaishvili. Coordination compounds of silver (I) perchlorate with triaryl- and diarilalkylarsines oxides	21
G.Khelashvili, R.Gigauri, E.Vachnadze, L.Gurgenishvili, R.Gigauri. Ammoniates of Silver(I), Cadmium and Mercury(II) - Derivatives of Monothioarsenic Acid	27
R.Gigauri, M.Kikalishvili, T.Machaladze, D.Ekvtimishvili, O.Chikovani. Synthesis and Investigation of Rhodanide Complexes of Copper (I) and Silver (I) with Arseniccontaining Ligands	35
D.Toronjadze, D.Anjaparidze. Use of Diantipyrilemethane in Titrimetric Determination of Bismuth	41
T.Kvemadze, N.Osipova, N.Kakriashvili, N.Goguitidze, S.Urotadze. Anion Detection in Mineral Waters - "Sairme" and "Borjomi"	46
A.Rcheulihvili. Atomic-fluorecent spectrometer with a tantalum-flame atomizer	51
R.Tushurashvili, M.Mamardashvili. The Reagent Method of the Obtaining of Metallic Arsenic from Arsenic-Containing Sewages	54
R.Tushurashvili, N.Chikvaizde, M.Panchvidze, N.Aslanishvili. The separation of the copper (II) from the aqueous solutions by reagent method	58
G.Tsintsadze, R.Kurtanidze, L.Skhirtladze, M.Tsintsadze, M.Abashidze, L.Berezhiani. Rhodanide Complexes of Some Metals with Salicylaldehyde Nicotinolilhydrazone (SANH)	62
G. Tsintsadze, R.Kurtanidze, L.Skhirtladze, M.Abashidze. Rhodanide Complexes of Some Metals with Salicylaldehyde Picolinolilhydrazone (SAPH)	66
L.Napetvaridze, M.Tsintsadze, N.Gongadze, Kh.Sharashidze, G.Tsintsadze. Zinc and Cadmium Coordination Compounds with Isonicotinamide (INA)	70

### ORGANIC CHEMISTRY

L.Khananashvili, N.Lomtadidze, E.Khubulava G.Mindiashvili, N.Tsomaia. Syntheses and Study of Silicacontaining Epoxynovolak Copolymers	76
N.Lekishvili, Sh.Gvatua, N.Grdzelidze, G.Rubinshtein, V.Ghagulov, L.Asatiani, E.Gigineishvili. Production and characteristics of the polymeric fiber scintilating element	84
R.Akhvlediani, A.Griaznov, I.Abesadze, M.Khachidze, N.Suvorov. Synthesis of Tryptamin and Indolylacetic Acid Analogues in the Pyrroloquinolin Series	89
T.Kovziridze, D.Chavchanidze, M.Vashakidze, G.Samsonia. Identification and Study of the New Compound Synthesized upon Condensation of 2,5-Dimethyl-3-Hexyne-2,5-Diol with Benzene in the Presence of Aluminum Chloride	93
S.Natsvlishvili, S.Ignatashvili. The Oxidative Transformation of Thiourea by Ozone in Aqueous Solutions Communication on thiourea transformation	97

### PHYSICAL CHEMISTRY

F.Broucek, J.Broucek, J.Broucek. Equilibrium and Kinetics of Metal-ion Sorption on Complexing Polymeric Sorbents	103
F.Broucek, J.Broucek, J.Broucek. Dynamics and Selectivity of Metal-Ion Sorption on Complexing Polymeric Sorbents	110



G. Makharadze, G. Sidamonidze, M. Gudavadze. Structural Analysis of fulvic Acids by proton Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy	
V. Tsitsishvili, A. Krupennikova, A. Maglaperidze, N. Mirdzveli, M. Alelishvili. Phase Transitions in Aluminosilicagels on Faujasite Synthesis	119
T. Kordzakhia, E. Gamkrelidze, L. Eprikishvili. Effect of the Initial Concentration of Water in Dimethylformamide on Dinamic Characteristics of the Desiccation Process	122
N. Gogitidze, T. Kvernadze, N. Ocipova, N. Kakriashvili, S. Urotadze. The Usage of Clinoptilolite in the Purification of Tbilisi Sea Water	128
L. Gabisonia, R. Tushurashvili. The Radiation-Chemical Method of Purification of Nickel-Containing Sewage of Galvanic Industry	132
G. Lekishvili. Formal-Logical Evaluation of Structural Similarity and Structural Complicacy of Organic and Elementorganic Compounds	138

### TECHNOLOGY

V. Rukhadze, N. Nizharadze, N. Pkhakadze, M. Beradze, K. Kupatadze. Studies of the Processes of Occuring upon Thermal Treatment of Zinc Sulphide	141
L. Gvasalia, M. Chavchanidze, N. Jvarelia. Studies on the Activity of the Oxide Catalyst in Oxidation Reactions of Hydrogen Chloride	145
E. Grdzlishvili, M. MchEdlishvili, J. Gvasalia, N. Jvarelia. Kinetics of Hydrogenation of Organic Sulphur Compounds on Manganese-Containing Catalysts	151
M. Tavdidishvili, L. Oniashvili, G. Zakharov, G. Oniashvili. Obtaining of Fire-resistant Composite Material upon the High-temperature Synthesis of Self-propagation in the CR-B-AL-O - System	154
M. Tavdidishvili, L. Oniashvili, Z. Aslamazashvili, G. Oniashvili. Nitridation of Ferroalloys upon the High-Temperature Synthesis of Self-Propagation	158

### BRIEF REPORTS

A. Kiriakova, L. Chagelichvili, R. Devdariani, M. Khachidze, J. Abesadze, R. Akhvlediani. Synthesis of 1H-pyrrolo[2,3-g]quinazolone-8	160
D.P. Metreveli, M.I. Gverdsiteli, B.D. Jioshvili. Algebraic Characterization of the Trialkylborates Formation Reactions	163
G. Gurgeniidze, M. Gverdsiteli. Algebraic Characterization of Hydrohalogenes	166
M. Gverdsiteli, G. Kvartskhava, M. Gverdsiteli. Algebraic Characterization of Boron Halogenides	168
M. Gverdsiteli, A. Gakhokidze. Algebraic Characterization of Keto-Enol Tautomerism	170
L. Kintsurashvili, V. Vachnadze. Alkaloids from <i>Thalictrum Triternatum Rupr.</i> , Growing in Georgia	173
M. Bezhuashvili, L. Mujiri, O. Chizhov, A. Stomakhin. Identification of Friedesin from One-year Vine-Plant Shoots	175

### CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.19

Р.Д.ГИГАУРИ, М.М.УГУЛАВА, М.А.ГАХУТИШВИЛИ, Л.А.УГУЛАВА,  
 М.А.ИНДЖИЯ, А.В.ХИДЕШЕЛИ

**О ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ ТРЕХСЕРНИСТОГО МЫШЬЯКА В  
 КИСЛОЙ СРЕДЕ**

В предыдущей работе [1] нами было исследовано жидкофазное окисление трехсернистого мышьяка газообразным хлором. Реакция проводилась в щелочной (NaOH) среде. Показано, что при этом основным продуктом окисления является элементарная сера.

Цель настоящей работы – изучение возможности окисления сульфида мышьяка (III) некоторыми активными окислителями в кислой среде.

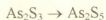
В качестве окислителей были избраны бихромат и хлорат калия, а с целью создания среды – соляная и серная кислоты.

Поскольку бихромат калия и бертолетова соль при взаимодействии с соляной кислотой образуют хлор, а последний окисляет сульфид мышьяка с выделением элементарной серы по уравнению [1]:



ожидали, что при этом образовалась бы сера в виде твердой фазы, отделении которой от других растворимых продуктов реакции не является сложным. В случае успеха эта реакция могла стать базой производства серы в нашей республике, где, вот уже 2-3 года, явно замечается большой дефицит этого весьма важного инсектицида в сельском хозяйстве. Как стало известно, спад урожайности винограда, только в регионе Кахетии, из-за нехватки серы, составил десятки тысяч тонн, и это тогда, когда Грузия располагает реальгар ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) – аурипигментной ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) рудой – уникальным природным богатством.

Взаимодействие сульфида мышьяка (III) с хлоратом калия проводилось в присутствии 1N соляной кислоты при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Процесс сам экзотермический, поэтому к реакционной смеси кислота добавлялась малыми порциями. Сразу же замечается изменение цвета суспензии от красного до ярко выраженного желтого оттенка. Анализом твердой фазы реакционной массы после выделения фильтрацией, тщательной промывки и сушки до постоянной массы, установлено, что, вопреки нашим ожиданиям, она представляет собой пентасульфид димышьяка, т.е. имеет место превращение по схеме:

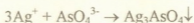




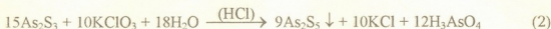


Весьма примечательным оказалось и то, что выход продукта превращения превышал 95% в пересчете на серу, содержащуюся в исходном материале. Этот факт дал нам повод допустить, что в результате реакции, кроме пентасульфида мышьяка, образуется какое-то и другое мышьяк содержащее вещество.

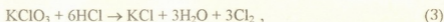
Качественный анализ фильтра показал, что в состав последнего входит мышьяковая кислота, поскольку при добавлении к раствору нитрата серебра осаждался соответствующий арсенат коричневого цвета:



Хотя выделение других продуктов рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции в индивидуальном состоянии нам не удалось, однако, принимая во внимание вышеизложенное, более вероятным сочли протекание процесса согласно следующему суммарному уравнению:



Окислительно-восстановительная реакция протекает между трехсернистым мышьяком (восстановитель) и бертолетовой солью (окислитель), а роль соляной кислоты как будто замаскирована. В действительности же на первой стадии взаимодействием соляной кислоты с хлоратом калия образуется хлор

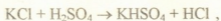


а последний окисляет восстановитель по реакции (1).

С целью установления роли кислоты в превращении трехсернистого мышьяка в сульфид мышьяка (V) далее было исследовано взаимодействие  $\text{As}_2\text{S}_3$  с  $\text{KClO}_3$  в присутствии серной кислоты. Оказалось, что в этих условиях образуется тот же пентасульфид мышьяка.

Следовательно, можно заключить, что взаимодействие хлората калия с трехсернистым мышьяком имеет общий характер и, как выясняется, не зависит от природы кислоты, создающей среду для реакции. И тем не менее, нельзя однозначно утверждать, что упомянутые кислоты ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) создают только благоприятные условия для протекания процесса. Например, непосредственное участие серной кислоты в рассматриваемой реакции, хотя бы на первой стадии процесса, может быть осуществлено по двум направлениям:

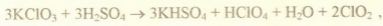
1. Она взаимодействует с хлоридом калия, который, как правило, в каком-то количестве входит в состав бертолетовой соли, с выделением соляной кислоты



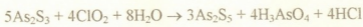
а последняя действием на хлорат калия дает элементарный хлор по реакции (3), который, со своей стороны, окисляет трехсернистый мышьяк с образованием конечного продукта по реакции (1);



2. В первую очередь серная кислота взаимодействует с хлоратом, приводя к следующей суммарной реакции [2]:



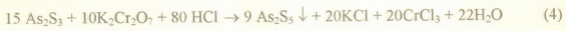
а диоксид хлора (вернее, хлористая кислота – продукт взаимодействия  $\text{ClO}_2$  с водой) окисляет мышьяк (III):



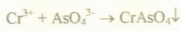
Образование мышьяковой кислоты, как второго продукта окисления трехсернистого мышьяка с применением серной кислоты, подтверждается качественным анализом фильтрата.

Следует подчеркнуть, что в обоих случаях мы будем иметь дело с ярко выраженными сопряженными реакциями. По нашему мнению, второй путь конечного превращения исходного соединения в пентасульфид димышьяка является более вероятным.

В настоящей работе, кроме бертолетовой соли, был исследован также бихромат калия, как окислитель трехсернистого мышьяка в кислых средах ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). При добавлении соляной кислоты к реакционной массе суспензия постепенно получает зеленый оттенок, что характерно для  $\text{Cr}$  (III), а в конце процесса жидкая фаза становится зеленой. Анализ твердой фазы показал, что она представляет собой, как и при окислении  $\text{As}_2\text{S}_3$  бертолетовой солью, пентасульфид димышьяка. Образование последнего объясняется протеканием следующей суммарной реакции:

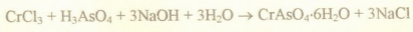


С целью полного окисления  $\text{As}$  (III) в соответствующие продукты превращения бихромат калия брался на ~5%, а соляная кислота в 2-3 раза больше по сравнению с теоретически рассчитанным для реакции. Необходимость взятия последней в избытке обусловлена тем, что при реакции (4) не исключено, вместе с пентасульфидом димышьяка, осаждение полного оксоарсената хрома (III) – нерастворимого в воде соединения:



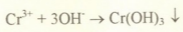
Он легко растворяется в сильных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), в результате чего из продуктов реакции в виде твердой фазы остается только сульфид мышьяка (V) и этим создаются благоприятные условия для отделения последнего от других сопутствующих веществ простой фильтрацией.

Образование мышьяковой кислоты по реакции (4), причем почти с количественным выходом, подтверждается тем, что при нейтрализации фильтрата 10%-ным раствором едкого натра осаждается  $\text{CrAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с высоким выходом:

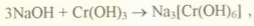




Наилучшие результаты достигаются при pH=4. В таких условиях выход (>90%) и содержание вещества максимальны. Следует, однако, заметить, что при pH > 4 и, особенно, при создании щелочной среды осажденное вещество не имеет постоянного состава химических элементов: процентное содержание, например, хрома значительно превышает теоретическое. Это не удивительно, поскольку при pH=7-10, по-видимому, осаждается и гидроксид хрома (III) по ионному механизму:



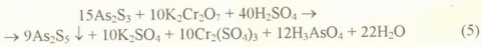
А что касается осаждения оксоарсената хрома (III) из фильтрата при pH>10, хотя элементный состав осадка постепенно становится однородным и приближается к составу CrAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O из-за растворения гидроксида хрома (III), как амфотерного соединения, в избытке щелочи



однако, как выясняется, в этих условиях не весь гидроксид переходит в жидкую фазу. Этот факт и влияет на элементный состав исследуемого осадка.

Таким образом, осажденный из фильтрата в кислой среде полный оксоарсенат хрома (III) имеет более индивидуальный химический состав, чем полученный в сильно щелочной среде.

Не меняет характер рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции и применение разбавленной (15%-ной) серной кислоты, и в этом случае последняя была использована ~ в 3 раза больше по сравнению со стехиометрией. Образование целевого продукта объясняется протеканием следующей реакции:

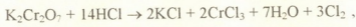


Нейтрализация фильтрата реакционной массы и в этом случае приводит к образованию оксоарсенида хрома (III), по-видимому, согласно уравнению:



Химическое поведение и этого фильтрата при нейтрализации проявляет большое сходство с фильтратом, полученным при использовании соляной кислоты. Этот факт еще раз указывает на достоверность реакции (5).

Исходя из того, что бихромат калия легко окисляет соляную кислоту с выделением элементарного хлора





можно было полагать, что именно последний является основной, причиной окисления трехсернистого мышьяка согласно реакции (1). Однако, тогда протекание процесса согласно уравнению (5) становится необъяснимым. Тождественное поведение бихромата калия, как окислителя As (III), при применении соляной и серной кислот, наводит на мысль, что в приведенной гетерогенной окислительно-восстановительной реакции главная роль окислителя принадлежит бихроматиону  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Окончательное заключение, очевидно, нуждается в более детальном исследовании рассматриваемой реакции.

В качестве исходного материала был использован как природный "чистый" аурипигмент Лухунского месторождения (Грузия) с 98,08%-ным содержанием основного вещества, так и трехсернистый мышьяк специально полученный насыщением солянокислого раствора арсенида калия сероводородом по методике [3]. Окислителями служили: бертолетова соль марки "ч" и бихромат калия ("хч"). Среда создавалась кислотами: соляной кислотой марки "осч" и серной кислотой ("хч").

**Получение пентасульфида димышьяка.** В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, электромешалкой и капельной воронкой, загружают 24,6 г (0,10 моль) трехсернистого мышьяка и 8,6 г (0,070 моль) бертолетовой соли. К реакционной массе малыми порциями добавляют 205 мл (0,409 моль) 2N соляной кислоты при постоянном перемешивании. Содержимое колбы приобретает зеленый цвет. Для завершения процесса после двухчасового перемешивания при комнатной температуре реакционную массу кипятят 1-1,5 ч и охлаждают. Осадок фильтруют с применением воронки Шотта №3, тщательно промывают бидистиллятом и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 45-50°C до постоянной массы. Получают 18,0 г (0,058 моль, 97,1%) пентасульфида димышьяка в виде желтого осадка. Найдено, %: As 46,98; S 50,11;  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Вычислено, %: As 48,39; S 51,61.

**Эксперименты 2-4** были проведены аналогично опыту 1. Загрузка исходных соединений и выход целевого продукта приведены в табл.1.

Таблица 1

Загрузка исходных соединений и выход целевого продукта

Для реакции взяты								Выход $\text{As}_2\text{S}_5$			
$\text{As}_2\text{S}_3$		Окислитель			Кислота			г	моль	%	
г	моль	ф-ла	г	моль	ф-ла	%	г				моль
24,6	0,10	$\text{KClO}_3$	24,50	0,20	$\text{H}_2\text{SO}_4$	15	65,33	0,10	17,84	0,05	95,9
24,6	0,10	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	19,60	0,66	$\text{HCl}$	20	97,30	0,53	17,94	0,05	96,5
12,3	0,05	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	9,80	0,33	$\text{H}_2\text{SO}_4$	15	87,06	0,133	8,83	0,02	95,0

**Получение кристаллогидрата оксоарсената хрома (III).** Фильтрат, полученный в предыдущем опыте, обрабатывают 10%-ным раствором гидроксида натрия до pH=4. Осадок фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе до постоянной массы. Получают 10,25 г (90,2%) оксоарсенида хрома (III) в виде кристаллического вещества зеленого



цвета. Найдено, %: As 24,77; H<sub>2</sub>O 35,81; CrAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: As 25,08; H<sub>2</sub>O 36,12.

По литературным данным [4], такой же состав имеет арсенат хрома (III), полученный гидрохимическим способом.

В исследуемых пробах мышьяк определялся по методу Эвинса [5], сера-весовым способом [6], а кристаллизационная вода — по убыванию массы навески при нагревании до 160-170<sup>o</sup>C в течение 3 ч.

Таким образом, установлено, что продуктом окисления природного аурипигмента Лухунского месторождения бихроматом и хлоратом калия в кислой среде (HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) является пентасульфид димышьяка.

Тбилисский государственный университет  
имени Ив.Джавахишвили

Поступило 20.12.1995

რ.გიგაური, მ.უგულავა, მ.გაკუტიშვილი, ლ.უგულავა, მ.ინჯია, ა.ხიდეშელი  
მშავე გარემოში სამგოგირდიანი დარიშხანის დაქანვის პროდუქტების  
შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია სამგოგირდიანი დარიშხანის დაქანვის შესაძლებლობა მქავე გარემოში. გამოსავალ მასალად აღებული იქნა როგორც ბუნებრივი აურიპიგმენტი 98% ძირითადი პროდუქტის შემცველობით (ლუხუნის საბადო, საქართველო), ისე სინთეზური გზით მიღებული დარიშხანის (III) სულფიდი; დამქანავად — კალიუმის ბიქრომატი და ბერთოლეს მარილი, ხოლო პროცესი ტარდებოდა მარილმქავე ან გოგირდმქავე გარემოში. დადგენილია, რომ რეაქციის ძირითად პროდუქტს დარიშხანის პენტასულფიდი წარმოადგენს. ტუტით ფილტრატის განეიტრალების შედეგად მიღებულია ქრომის (III) ტეტრაოქსოარსენატი მაღალი გამოსავლიანობით. მოწოდებულია სააღბათო რეაქციათა განტოლებები.

R.GIGAURI, M.UGULAVA, M.GAKHUTISHVILI, L.UGULAVA, M.INJIA, A.KHIDESHELI

**OXIDATION OF PRODUCTS OF TRISULPHUR ARSENIC IN ACIDIC**

Summary

The possibility of oxidation of trisulphur arsenic in acidic medium is studied. Both natural auripigment, containing 98 % of the main product (Lukhuny ore, Georgia) and arsenic (III) sulphide, obtained synthetically were taken as initial materials. Potassium bichromate and potassium chlorate were used as oxidants. The process was carried out in muriatic or sulphuric acidic medium.

The main product of reaction is found to be arsenic (V) sulphide. Chromium (III) tetraoxoarsenate has also been obtained with high yield, as a result of neutralization of the filtrate by alkali.

The equations of possible reactions are presented.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гигаури Р.Д., Гигаури Н.Ш., Инджия М.А. Способ получения серы А.С. №1798298 от 8.10.92.

2. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985, 349.
3. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, 243.
4. *Чухланцев В.Г.* Журн. неорг. хим., 1981, т.1, 9, 1975.
5. *Фрейдлина Р.Х.* Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л.: АН СССР, 1945, 164.
6. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.-Л.: Химия, 1966, 799.



УДК 547.42:546.19

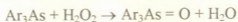
რ.დ.გიგაური, მ.ი.კიკალიშვილი, მ.ა.ინჯია, ო.ნ.ჩიკვანი,  
გ.შ.მიტაიშვილი

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА СЕРЕБРА (I) С ОКИСЛАМИ ТРИАРИЛ- И ДИАРИЛАЛКИЛАРСИНОВ

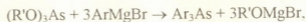
Мышьякоорганические соединения, содержащие арсенильные группы  $As=O$ , зарекомендовали себя как отличные экстрагенты в гидрометаллургии, лекарственные препараты, гербициды и т.д. [1,2]. Способность арсенильных веществ к участию в комплексообразовании с солями переходных металлов – важнейшее и характерное свойство этих соединений [3-6]. Комплексы экстрагентов  $R_3AsO$ , где R – органический радикал с солями металлов образуются по механизму электронодонорно-акцепторных взаимодействий [7], причем в качестве донора выходит кислород арсенильной группы, а акцептора неподеленных электронов – металлокомплексообразователь со своими не занятыми орбиталями. Отмеченные особые свойства арсенильных соединений определяются, как полагают [8], степенью кратности  $As=O$  связи, в свою очередь обусловленной возможностью переноса несвязывающих 2p-электронов отрицательно заряженного заместителя (0) на вакантные 4d-орбитали мышьяка.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения координационных соединений серебра (I) с оксидами третичных арсинов, в том числе и со смешанными радикалами.

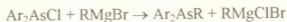
Для синтеза исходных оксидов третичных арсинов использовалась хорошо зарекомендовавшая себя методика окисления триарил(алкил)-арсинов пероксидом водорода в среде ацетона [9] с последующей отгонкой воды методом азеотропной сушки (азеотропобразователь – бензол):



Что касается третичных арсинов, то симметричные триариларсины были синтезированы взаимодействием реактива Гриньяра с эфирами мышьяковистой кислоты [10]:



где  $R'=n - C_5H_{11}$  или изо-  $C_5H_{11}$ , а диарилалкиларсины – по методике [11]:



Выяснилось, что комплексообразующая способность серебра (I) с оксидами третичных арсинов, в основном, обусловлена природой аниона соли: все наши попытки – выделить в химически чистом виде

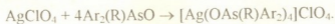
продукты взаимодействия солей серебра (I) с арсенильными соединениями – оказались безуспешными:



где  $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $1/2\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{NO}_3^-$ , а  $\text{Ar} = \text{R}$  или  $\text{Ar} \neq \text{R}$ .

И лишь при взаимодействии оксидов триарил(алкил)арсинов перхлоратом серебра(I) получают соответствующие координационные соединения в индивидуальном состоянии. Здесь же следует отметить, что такая же закономерность наблюдается и при взаимодействии солей серебра (I) с симметричными третичными фосфинами [12,13].

Поскольку оксиды третичных арсинов являются монодентатными лигандами [14], а для серебра(I), в основном, характерно координационное число 2 [15], то для опыта реагирующие вещества брались с молярным соотношением 1:2 (арсенильные соединения), однако, вопреки нашим ожиданиям, во всех случаях образовались комплексные соединения с координационным числом 4. Поэтому далее для реакции перхлорат серебра(I) и оксиды триарил- и диариалкиларсинов брались с молярным соотношением 1:4, а реакции проводились в неводной среде (лиганды не растворяются в воде). Образование конечных продуктов объясняется протеканием реакции:



21.2.91  
Состав и строение синтезированных соединений, кроме определения элементного состава (табл.1), установлены физико-химическими методами анализа. Координационные формулы были установлены по молярной электрической проводимости разбавленных растворов в диметилсульфамиде. Как следует из таблицы 2, величины молярных электропроводностей находятся в интервале 59-74  $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , что характерно для электролитов типа 1:1 [16], и что свидетельствует о их диссоциации по уравнению:



Для определения способов координации молекул изученных оксидов третичных арсинов были изучены ИК-спектры поглощения синтезированных соединений. Анализ ИК спектров комплексов  $[\text{Ag}(\text{OAs}(\text{R})\text{Ar}_2)_4]\text{ClO}_4$  показывает, что лиганды координированы серебром(I), как и следовало ожидать, через атом кислорода арсенильной группы. На всех спектрограммах исходных третичных арсинов (а) проявляется интенсивная полоса поглощения в области 880-900  $\text{см}^{-1}$ , которую относят к валентным колебаниям  $\nu_{\text{As}}=0$  [17]. Наличие в составе молекулы фенильной группы подтверждается рядом полос ( $\text{см}^{-1}$ ): 1590, 1490, 1440, 1170, 1156, 1080, 1030, 1000, 745, 690. Связи  $\text{As}-\text{C}_{\text{алк}}$  соответствуют, вероятно, полосы в области  $\sim 615 \text{ см}^{-1}$ . Наличие связи  $\text{As}-\text{C}_{\text{ар}}$  подтверждается поглощениями при  $\sim 475 \text{ см}^{-1}$ . Следует подчеркнуть, что все эти полосы поглощения во всех спектрограммах синтезированных соединений, в основном, соблюдены, кроме полосы



поглощения арсенильной группы. Действительно, частоты валентных колебаний связей  $-As=O$  в спектрах исследованных комплексов (б и в) понижены более, чем на  $20-50\text{ см}^{-1}$ , что обычно наблюдается при координации молекул оксидов триарил- и диарилалкиларсинов через атом кислорода арсенильной группы. Этот факт, со своей стороны, указывает на то, что упомянутые арсенильные соединения выполняют функции монодентатных лигандов.

Анализ ИК спектров поглощения комплексов перхлората серебра (I) с оксидами третичных асинов (как симметричных, так и со смещенными радикалами) показывает, что группы  $ClO_4^-$  являются внешнесферными перхлорат-ионами. Так, в спектрах присутствуют полосы поглощения в областях  $935, 460, 1100$  и  $625\text{ см}^{-1}$ , соответствующие перхлорат-ионам [18] и не найдены полосы, отвечающие внутрисферным группам  $ClO_4^-$ .

Было исследовано термическое поведение синтезированных комплексов при нагревании. В качестве примера на рис.1 приведена термогравиграмма  $[Ag(OAs(C_6H_5)_3)_4]ClO_4$ . Как видно из этой термограммы, разложение протекает довольно сложно и включает в себя ярковыраженные два эндоэффекта и три экзоэффекта. При  $100-330^\circ\text{C}$  наблюдаются один эндоэффект ( $t_{max}=210^\circ\text{C}$ ) и один экзоэффект ( $t_{max}=320^\circ\text{C}$ ), сопровождающийся убылью массы на  $70,0\%$ . Как известно [14,19], в температурном интервале  $180-300^\circ\text{C}$  оксиды третичных асинов подвергаются внутримолекулярной перегруппировке:

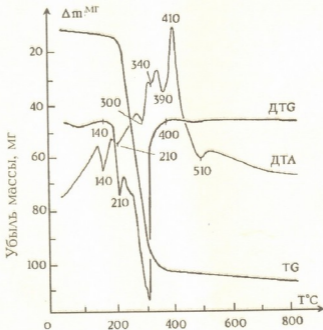
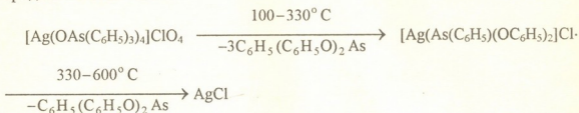


Рис.1. Термогравиграмма  $[Ag(OAs(C_6H_5)_3)_4]ClO_4$

в результате чего мышьяк восстанавливается. Не исключено, что этому способствуют перхлорат-ионы. Тогда можно полагать, что убыль массы на  $70,0\%$  соответствует удалению трех молекул дифенилового эфира

фениларсиновой кислоты (рассчитано: 67,8%) с образованием [Ag(As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)Cl]. При 330-600°C отщепляется и последний продукт изомеризации лиганда: потеря массы составляет 20,0%, теоретически – 22,6%. В результате остается только хлорид серебра (I).

На основе этих данных термолитз исследуемого комплекса представляется так:



Синтезированные соединения представляют собой мелкокристаллические вещества белого цвета (в основном, толипроизводные) или желтоватого цвета. Они не растворяются в воде, спирте, ацетоне и эфире, но сравнительно хорошо растворимы в диметилсульфоксиде и диметилформамиде. При хранении на воздухе постепенно (через две недели) они принимают серовато-серебристый цвет.

Удельную электропроводность исследуемых координационных соединений измеряли на кондуктометре марки "Импульс" при 25°C с классом точности ±1,5%. Растворитель – очищенный и свежеперегнанный диметилформамид. Постоянство температуры поддерживали с точностью ±0,5°C на водяном термостате. Расчет величины молярной электропроводности производили по формуле:

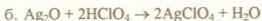
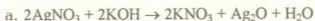
$$M = \frac{1000}{C} [\kappa \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2],$$

где  $\kappa$  и  $C$  соответственно – удельная электропроводность и концентрация раствора.

ИК спектры поглощения (400-4000 см<sup>-1</sup>) записывали на спектрометре UR-20 фирмы "Карл Цейсс" с использованием методики растирания с вазелиновым маслом.

Термогравиметрический анализ выполнен на дериватографе Ф.Паулик, Л.Паулик, Л.Эрдей марки ОД-102 (ВНФ) при скорости нагрева 10 град/мин. Запись дериватограмм проводилась в условиях атмосферного давления и влажности в течение двух часов при чувствительности ДТГ – 1/5, ДТА – 1/10. Точность измерения температуры ±5°C, эталон сравнения – прокаленный оксид алюминия.

Перхлорат серебра (I) был получен согласно следующим последовательным реакциям [13]:





Процентное содержание мышьяка в исследуемых объектах определяли по методу Эвинса [11], серебро-роданидным методом [20], а хлор – видоизмененным методом меркуриметрии [21].

**Комплекс  $[Ag(OAs(C_6H_5)_3)_4]ClO_4$ .** К раствору 0,48 г (0,0023 моль) перхлората серебра (I) в 50 мл эфира при перемешивании добавляют 3,0 г (0,0093 моль) оксида трифениларсина, растворенного в 70 мл диэтилового спирта. Выпавший мелкокристаллический осадок через 6 часов отделяют от маточного раствора фильтрованием, промывают водой, затем – спиртом и эфиром и сушат в вакуум-экситаторе над пентаоксидом фосфора и парафином до постоянной массы. Получают 3,02 г (0,0020 моль) вещества белого, слегка сероватого цвета с т.пл. 118-118,5°C. Найдено, %: As 19,78; Ag 7,12; Cl 2,72.  $C_{72}H_{20}AgAs_4O_8Cl$ . Вычислено, %: As 20,06; Ag 7,22; Cl 2,37.

Таким же путем получены и другие координационные соединения перхлората серебра (I) с оксидами триарил- и диарилалкиларсинов. Загрузка исходных соединений и выход целевых продуктов приведены в табл.1, а некоторые физико-химические константы синтезированных комплексов – в табл.2.

Таким образом, синтезированы и охарактеризованы с помощью кондуктометрии, ИК спектроскопии и термогравиметрии комплексы перхлората серебра (I), с оксидами третичных арсинов (L), как симметричных, так и со смешанными радикалами:  $[AgL_4]ClO_4$ . Установлено, что лиганды являются монодентатными, а связь Ag-L осуществляется через атом кислорода арсенильной группы.

Таблица 1

Исходные соединения и выход целевых продуктов

Для реакции взяты						Выход		
$RAr_2AsO$				$AgClO_4$		$[Ag(OAs(R)_3)_4]ClO_4$		
Ar	R	г	моль	г	моль	г	моль	%
$C_6H_5$	$C_6H_5$	3,0	0,0093	0,48	0,0023	3,02	0,0020	86,8
$M-CH_3C_6H_4$	$M-CH_3C_6H_4$	2,5	0,0069	0,36	0,0017	2,38	0,0014	83,2
$C_6H_5$	$C_2H_5$	2,8	0,0102	0,53	0,0026	2,63	0,0020	79,7
$C_6H_5$	изо- $C_3H_7$	2,0	0,0069	0,36	0,0017	1,83	0,0014	77,5
$C_6H_5$	$H-C_4H_9$	3,5	0,0116	0,60	0,0029	3,28	0,0023	80,0
$M-CH_3C_6H_4$	$C_2H_5$	3,7	0,0123	0,64	0,0031	3,05	0,0021	70,3
$M-CH_3C_6H_4$	изо- $C_4H_9$	1,9	0,0058	0,30	0,0015	1,42	0,0009	64,6

Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили

Поступило 05.11.1995

რ.გიგაური, მ.კიკაღვიშვილი, მ.ინჯია, ო.ჩიქოვანი, ზ.პითაიშვილი.

ვერცხლის (I) პერკლორატის კოორდინაციული ნაერთები ტრიარვილ- და დიარვილალკილარსინების ოქსიდების

რეზიუმე

შესწავლილია ტრიარვილ- და დიარვილალკილარსინების ოქსიდების სპირტ-ხსნარების მოქმედება ვერცხლის (I) პერკლორატის ეთერხსნარზე. ნაჩვენებია, რომ ამ დროს მაღალი გამოსავლიანობით მიიღებიან ვერცხლის (I) ტეტრა(მესამადი



არსინოქსიდ)პერქლორატები, რომელთა აღნაგობა დადგენილია იწ-სპექტროსკოპიკური მეშვეობით: ბმა კომპლექსწარმოქმნელსა და ლიგანდს ხორციელდება არსენილ-ტეტრა-ჯგუფის ქანგბადის ატომის მეშვეობით. საკვლევ ნივთიერებათა მოლური ელგამტარობა დიმეთილფორამიდში მერყეობს 59-74  $\text{om}^{-1} \cdot \text{სმ}^2 \cdot \text{მოლი}^{-1}$  ფარგლებში, რაც მათ ორიონურობაზე მეტყველებს. დერივატოგრაფიული გამოკვლევის საფუძველზე მოწოდებულია სინთეზირებულ კოორდინაციულ ნაერთთა თერმობიზის სავარაუდო სქემა.

R.GIGAURI, M.KIKALISHVILI, M.INJIA, O.CHIKOVANI, G.MITAISHVILI

**COORDINATION COMPOUNDS OF SILVER (I) PERCHLORATE WITH TRIARIL- AND DIARILALKYLARSINES OXIDES**

Summary

The reaction of alcoholic solutions of tryaryl- and diarilalkylarsines oxides with silver (I) perchlorate ester solution has been studied. It is shown, that silver (I) tetra-(tertiary arsine oxide) perchlorates can be obtained with a high chemical yield. Their structure is determined by IR-spectroscopy. The bond between the complex formation center and the ligand is performed by means of oxygen atoms of arsiny group. The molar conductivity of the studied compounds in the DNFA varies in 59-74  $\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  interval, thus revealing their double-ionic nature. On the basis of derivatographic tests a hypothetical scheme of the thermolysis of the synthesized coordination compounds has been suggested.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Дайсон Г., Мей П. Химия синтетических лекарственных веществ. М.: Мир, 1964, с.497.
2. Данилова И.Н. В кн.: Мышьяксодержащие минеральные воды СССР. М.: Труды ЦНИИ курортологии и физиотерапии, 1973, т.26, с.21.
3. Погорельый В.К. Успехи химии, 1977, т.46, вып.4, с.602.
4. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Перепелкова Т.И. Успехи химии, 1976, вып.9, т.45, с.1568.
5. Соколов Н.Д. ЖВХО им.Менделеева, 1972, т.17, с.299.
6. Эпштейн А.М. Успехи химии, 1979, т.48, вып.9, с.1600.
7. Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Розен А.М. Успехи химии, 1976, т.45, вып.9, 2, с.2233.
8. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971, с.13-17.
9. Камай Г.Х., Чернокальский Б.Д. Тр. Казан. хим.-технол. ин-га, 1959, вып.23, с.143.
10. Камай Г.Х., Гигаური Р.Д., Чернокальский Б.Д., Угулава М.М. ЖОХ, т.41, вып.7, с.1506.
11. Фрейдлина Р.Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л.: Изд.АН СССР, 1945, вып.7, с.18, 164.
12. Cotton F.F., Goodgame D.M. L. J. Chem. Soc. (London), 1960, 52, 67.



13. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу, М.: Мир, 1984, с.1100, 1088-1089.
14. *Гамаюрова В.С.* Успехи химии, 1981, т.50, вып.9, с.1601.
15. *Глинка Н.Л.* Общая химия. Л.: Химия, 1983, с.566.
16. *Peyronel G., Malavasi W., Pignedoli A.* Spectrochim. acta, 1982, A38, 10, 1069-1072.
17. *Шагидуллин Р.Р., Ламанова И.А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 5, с.1235-1238.
18. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, с.151.
19. *Чернокальский Б.Д.* Дисс. докт. хим. наук. Казань, Химико-технологический ин-т, 1969.
20. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. М.: Высшая школа, 1968, с.404.
21. *Хинтибидзе Л.С., Гигаури Р.Д., Гвахария В.Г., Хухуния Ц.В., Инджия М.А.* Сообщ. АН ГССР, 1989, т.134, 3, с.117.

შპს 546.19:546.171.1

ბ.ხელაშვილი, რ.გიზაური, ე.პაჩნაძე, ლ.ბურბანიშვილი, რ.გიზაური

**ვერცხლის(I), კადმიუმისა და ვერცხლისწყლის(II) ამიაკატები -  
მონოთიოარისენანების ნაწარმები**

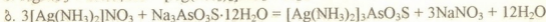
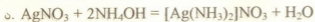
გარდამავალ მეტალთა ტეტრაოქსოარისენატების სინთეზის პირობები და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი [1,2], ხოლო ცნობები შერეული ოქსოთიოარისენატების შესახებ საკმაოდ შეზღუდულია [3,4]. რაც შეეხება d-მეტალთა მონოთიოარისენატების გამოყენებას შესაბამისი კომპლექსანერების მისაღებად - ლიტერატურული მონაცემები ამის შესახებ საერთოდ არ გვხვდება.

წინამდებარე ნაშრომი წარმოადგენს ჩვენი კვლევის [5] ლოგიკურ გაგრძელებას და მიზნად ისახავს შემდეგი ამოცანების გადაჭრას:

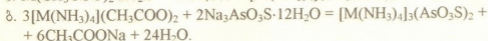
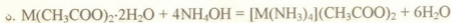
- 1) შესაძლებელია თუ არა ტუტემეტალთა მონოთიოარისენატების გამოყენება წყალხსნარებიდან გარდამავალ მეტალთა ამიაკატების დაშლქევაბად;
- 2) ექსპერიმენტის გამართლების შემთხვევაში რეაქციის პროდუქტების ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით გამოკვლევა და ამ გზით ახლადსინთეზირებული კოორდინაციული ნერთების თვისებათა ცვლილების კანონზომიერების დადგენა ცენტრალური ატომის ცვლილებასთან დაკავშირებით.

გამოსავალ ნივთიერებებად გამოვიყენეთ ვერცხლისა და ვერცხლისწყლის(II) ნიტრატები (ორივე - "x4") კადმიუმის აცეტატი ("x4"), ნატრიუმის მონოთიოარისენატი, რომელსაც ვღებულობდით ნატრიუმის არსენიტისა და გოგირდის ურთიერთქმედებით [6] და ამონიუმის ჰიდროქსიდი. ამ უკანასკნელს ვღებულობდით ბიდისტილატის გაჭერებით ამიაკით, რომელსაც, თავის მხრივ, ვასუფთავებდით ცნობილი მეთოდით [7].

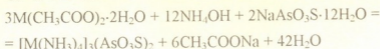
ნივთიერებათა სინთეზს ვახდენდით მიმოცვლის რეაქციით: შესაბამის მარილთა ამიაკატებზე ნატრიუმის მონოთიოარისენატის ნაჭერი ხსნარის მოქმედებით. მორეაგირე ნივთიერებათა ურთიერთშერევისთანავე წარმოიქმნებოდა წვრილკრისტალური ნივთიერებები, რომელთაც ვაყოვნებდით დედახსნარში, მეორე დღეს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით და ვაშრობდით მუდმივი მასის მიღებამდე. დიამინვერცხლის (I) მონოთიოარისენატის წარმოქმნა უნდა აიხსნას შემდეგ თანმიმდევრულ რეაქციათა ერთობლიობით:



როგორც ირკვევა, არსებითად მიმოცვლის რეაქცია მიმდინარეობს ნატრიუმის მონოთიოარისენატისა და კადმიუმისა და ვერცხლისწყლის ამიაკატების ურთიერთქმედების შემთხვევაშიც:

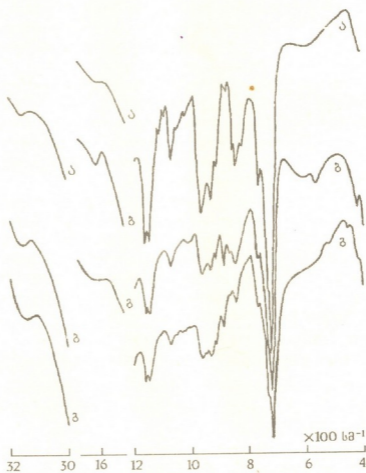


ან შეგამებულად:



ჩვენს მიერ ახლად მიღებულ ნივთიერებათა შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ელემენტური ანალიზისა, დადგენილია იწ სპექტროსკოპიითა და რენტგენოფაზური ანალიზით. ასე, სინჯების იწ სპექტრებში (სურ. 1) შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლები 420 და 880  $\text{cm}^{-1}$  უბანში, რომლებიც დამახასიათებელია  $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$  ჯგუფის ვალენტური რხევებისთვის [8], აგრეთვე 470  $\text{cm}^{-1}$  უბანში - ამავე იონის დეფორმაციული რხევის შესაბამისი შთანთქმის ზოლი [9]. 1610 და 3150  $\text{cm}^{-1}$  უბანში არსებული შთანთქმის ზოლები, რომლებიც შესაბამისად მიეკუთვნებიან კოორდინირებული ამიაკის გადაგვარებულ დეფორმაციულ [10] და ვალენტურ რხევებს [8], საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ მიღებული ნაერთები წარმოადგენენ ამიაკატებს.

წარმოქმნილი პროდუქტების ინდივიდუალობას ადასტურებს რენტგენოფაზური გამოკვლევის შედეგებიც (ცხრ. 1). როგორც მოსალოდნელი იყო, მიღებულმა ნაერთებმა, კათიონების სხვადასხვა შედგენილობა-აღნაგობის გამო გამოავლინეს საკმარისად გასხვავებული დიფრაქციული სურათი, რაც აისახება რენტგენული არეკვლისა და ინტენსივობების განაწილებაზე.



სურ. 1. სინთეზირებული ნაერთების იწ სპექტრები:  
 ა -  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{AsO}_3\text{S})_2$ ; ბ -  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{AsO}_3\text{S})_2$ ;  
 გ -  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3\text{AsO}_3\text{S}$



სინთეზირებული მონოთიოარსენატების (V) რენტგენოფაზური გამოკვლევის შედეგები

[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> S			[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> S) <sub>2</sub>			[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> S) <sub>2</sub>		
hkl	d, Å	hkl	hkl	d, Å	hkl	hkl	d, Å	hkl
30	4.796	020	20	6.69	020;11	10	6.56	020
40	4.100	120	30	6.108	002	5	5.71	120;012
30	3.952	200	60	5.215	200	5	4.960	210
20	3.708	002	100	4.796	201	15	4.382	030
30	3.569	210;121	70	4.382	030	15	3.748	113
40	3.387	102	80	4.280	130	10	3.519	300
20	3.182	112	80	4.183	032;220	100	3.335	040
30	3.049	220	70	3.332	040	20	3.132	004;320
80	2.827	321	40	3.056	004;141	40	3.003	104;321
40	2.637	300	30	2.951	042	30	2.930	133
100	2.590	212	30	2.860	142;114	10	2.776	322
80	2.409	040	20	2.330	115	15	2.734	330
60	2.388	103	80	2.069	510	10	2.675	331
30	2.211	141	80	2.040	006	10	2.637	400
25	2.127	123	30	1.970	521;116	15	2.564	401
25	2.080	232	30	1.898	206	10	2.510	005;332
15	2.030	330	30	1.877	360	20	2.478	015
20	1.193	400;241	40	1.816	062	5	2.35	304
20	1.813	104;151	60	1.780	164	10	2.290	333
10	1.774	114;331	80	1.758	541	10	2.220	060
25	1.713	412	80	1.739	600	15	2.103	500
			80	1.729	017	60	2.058	334
						10	1.943	106
						15	1.887	071
						50	1.744	620
						15	1.677	612
რომბული სინგორია			რომბული სინგორია			რომბული სინგორია		
a = 7.89 Å			a = 10.433 Å			a = 10.56 Å		
b = 9.59 Å			b = 13.38 Å			b = 13.34 Å		
c = 7.42 Å			c = 12.22 Å			c = 12.53 Å		

საჭიროა აღინიშნოს, რომ მიუხედავად კრისტალური მესრის სტრუქტურული მოტივის ერთგვაროვნებისა, საკვლევი ნაერთები ამჟღავნებენ ორმაგ ტენდენციის d<sub>n</sub> სიბრტყეთაშორისი დაცილების III<sub>0</sub> არეკვლის ინტენსივობების განაწილებაში. მაგალითად, [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>S-თვის შეინიშნება მაღალი ინტენსივობები 2θ მცირე კუთხეებისათვის, მაშინ როცა [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>(AsO<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>-ისა და [Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>(AsO<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>-თვის ხსენებული მაჩვენებელი წანაცვლებულია შედარებით მცირე კუთხეების უბანში - 2θ ≈ 20-30°.

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>S -ის სინთეზი. ექვივალენტური რაოდენობა AgNO<sub>3</sub>-ის ნაგერ ხსნარს დავამატეთ ქარბი რაოდენობა ამონიუმის ტუტე თავდაპირველად





წარმოქმნილი ნალექის სრულ გახსნამდე. ასეთნაირად მიღებულ ხსნარზე, მულტიელემენტური მორევის პირობებში, ვიმოქმედეთ ნატრიუმის მონოთიოარსენატის ნაჭერი ხსნარით. მაშინვე დაილექა შავი ფერის ნივთიერება, რომელიც მეორე დღეს გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ წყლითა და სპირტით. მიღებული ნალექი, მზის სინათლის მიუკარებლად, გავაშრეთ ექსიკატორში KOH-ის თანაობისას მულმივი მასის მიღებამდე.

ანალოგიური გზით მოვახდინეთ კადმიუმისა და ვერცხლისწყლის (II) ამიაკატური კომპლექსების სინთეზიც.

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა მოტანილია ცხრილში 2, ხოლო ქიმიური ანალიზის შედეგები - ცხრილში 3.

ცხრილი 2

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა

სარეაქციოდ აღებულია						გამოსავლიანობა			
Na <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> S·12H <sub>2</sub> O		MX <sub>2</sub> ·YH <sub>2</sub> O							
გ	მოლი	M	X	Y	გ	მოლი	გ	მოლი	%
3.00	0.0068	Ag	NO <sub>3</sub>	-	3.7	0.0218	3.9	0.0067	98.3
3.00	0.0068	Cd	CH <sub>3</sub> COO	2	2.9	0.0126	2.8	0.0036	96.7
3.00	0.0068	Hg	NO <sub>3</sub>	1	3.7	0.0114	3.7	0.0036	97.7

ცხრილი 3

სინთეზირებულ ნაერთთა ქიმიური ანალიზის შედეგები

ნაპოვნია, %				ნაერთი	გამოთვლილია, %			
M	As	S	N		M	As	S	N
56.03	13.14	5.83	14.50	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> S	55.78	12.92	5.51	14.46
39.83	17.43	7.47	19.37	[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> S) <sub>2</sub>	39.62	17.62	7.52	19.73
54.13	13.77	6.03	15.87	[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> S) <sub>2</sub>	53.99	13.46	5.74	15.06

ნიმუშის იწ სპექტრალურ გამოკვლევას ვატარებდით 4000-400 სმ<sup>-1</sup> უბნის დიაპაზონში სპექტრომეტრ SPECORD 75 IR-ის გამოყენებით, ვაზელინის ზეთში.

საკვლევ ნივთიერებათა რენტგენოფაზურ ანალიზს ვახდენდით რენტგენურ დიფრაქტომეტრზე APOH - 3M (CuK<sub>α</sub> - გამოსხივება; კვარცის მონოქრომატორი), რენტგენის მილის მუშაობის რეჟიმი: ძაბვა 25 V, დენის ძალა - 15 mA; ჩაწერის სიჩქარე - 2 გრადუსით. კვლევა ტარდებოდა კუთხეთა ინტერვალში 2θ = 10<sup>0</sup>-60<sup>0</sup>. დიფრაქციული არეკვლის ფარდობითი ინტენსივობები განისაზღვრა მაქსიმუმების სიმაღლით.

თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახელობის  
სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
საქართველოს მეცნ. აკადემიის რ.აგლაძის  
სახელობის არაორგანული ქიმიისა და  
ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 15.02.1997

**АММИАКАТЫ СЕРЕБРА(I), КАДМИЯ И РТУТИ(II) - ПРОИЗВОДНЫЕ  
МОНОТИОМЫШЬЯКОВОЙ КИСЛОТЫ**

Резюме

Изучено взаимодействие монотиоарсената натрия с аммиакатами серебра(I), кадмия и ртути(II). Показано, что образование целевых продуктов происходит обменной реакцией. Методами химического анализа, ИК спектроскопии и РФА изучены их состав и строение.

G.KHELASHVILI, R.GIGAURI, E.VACHNADZE, L.GURGENISHVILI, R.GIGAURI

**AMMONIATES OF SILVER(I), CADMIUM AND MERCURY(II) -  
DERIVATIVES OF MONOTHIOARSENIC ACID**

Summary

The interaction of sodium monothioarsenate with ammoniate complexes of silver(I), cadmium and mercury(II) is researched. It is shown, that the products of interest are formed by the exchange reaction. The composition and constitution of IR spectroscopy and X-ray phase were studied by chemical analysis.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Махметов М.Ж., Горохова Л.Н.* Термическая устойчивость и растворимость арсенатов. Алма-Ата: Наука, Казах. ССР, 1988, 109 с.
2. *Нанобашвили Е.М., Деметрашвили Ц.Г., Габисония Ц.Д.* Тио- и оксосоединения переходных металлов на основе индия и мышьяка. Часть I. Тбилиси: Мецниереба, 1984, с.74-119.
3. *Schmidt M., Wagerle R.R.* Z. Anorg. Allgem. Chem., 1964, b.330, s.48.
4. *Weinland R.F., Lehman P.* Z. Anorg. Allgem. Chem., 1901, b.26, s.340.
5. *Гигаури Н.Ш., Инджия М.А., Хидешели А.В., Гигаури Р.Д.* А.с. 1611869 СССР, Б.И. 1990, 45, с.124.
6. Руководство по неорганическому синтезу (Под ред. Брауера Г.) М.: Мир, 1985, т.2, с.627.
7. *Abrahamczik E.* Chemie. Prag., 1942, b.55, s.233.
8. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М.: Мир, 1966, 411с.
9. *Шагидуллин Р.Р., Изосимова С.В.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 5, с.1045-1048.
10. *Харитонов Ю.Я., Орловский В.П., Таманов И.В.* Журн. неорган. химии, 1963, 8, с.1093.

შპა 547. 42 ; 546. 19

რ. ბიზაშვილი, მ. კიკილაშვილი, თ. მაჩალაძე, ლ. მკვთიმიშვილი, ო. ჩიქოვანი

### დარიშხანშემცველ ლიგანდებთან სპილენძის (I) და ვერცხლის (II) როდანიდული კომპლექსების სინთეზი და გამოკვლევა

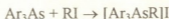
წინა გამოკვლევაში [1] დადგინდა იქნა, რომ დიეთილ-მ-ტოლილალკილარსონიუმის იოდიდის ურთიერთქმედებით ვერცხლისწყლის (II) იოდიდთან (მოლური თანაფარდობა 2:1), ნაცვლად მოსალოდნელი შესაბამისი ტეტრაიოდომერკურატებისა [2], ადგილი აქვს ტრიოდომერკურატების წარმოქმნას ზოგადი ფორმულით  $[Ar_2AsRR']_3[HgI_3]$ . ეს ფაქტი იმაზე მიგვანიშნებს, რომ დარიშხანშემცველ კომპლექსებში ცენტრალური ატომის საკორდინაციო რიცხვზე გავლენას ახდენს არა მარტო კომპლექსწარმოქმნელის დაქანგულობის ხარისხი, არამედ გარე სფეროში არსებული ლიგანდის ბუნებაც.

ისიც ცნობილია [3, 4], რომ როდანიო-ჯგუფი წარმოადგენს ამბიდენტურ ლიგანდს, რომელსაც აქვს უნარი დაუკავშირდეს კომპლექსწარმოქმნელს აზოტის ატომის მეშვეობით (Me-NCS, სადაც Me - მეტალია) ან გოგირდის ატომით (Me-SCN), ან კომპლექსწარმოქმნელის ორ ატომს შორის შეუძლია შეასრულოს ბოგირის როლი (Me-NCS-Me). ზოგიერთ კომპლექსში კი NCS-ჯგუფი კორდინაციულად არ უკავშირდება მეტალის ატომს, არამედ იმყოფება გარე სფეროში როგორც დამოუკიდებელი იონი [5, 6].

დარიშხანშემცველი როდანიკომპლექსების შესწავლას, გარდა აღნიშნული თეორიული ღირებულებისა, აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობაც. საქმე ის არის, რომ დარიშხანი, როგორც ცნობილია [7], მიეკუთვნება მკვეთრად გამოხატულ ფიზიოლოგიურად აქტიურ ელემენტთა რიცხვს. ასეთივე თვისებებს ავლენს როდანიო-ჯგუფის შემცველი ორგანული და არაორგანული ნაერთებიც. აქედან გამომდინარე, მათი ყოფნა რომელიმე ინდივიდუალური ნაერთის შემადგენლობაში უსათუოდ გამოიწვევს ხსენებულ ფიზიოლოგიურ აქტივობათა გაძლიერებას ან დათრგუნვას. ეს კი შეიძლება გახდეს საფუძველი გამოყენებითი თვალსაზრისით წინასწარგამიზნული ფიზიოლოგიურად აქტიური პრეპარატის სინთეზისა.

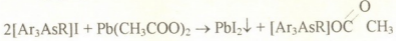
ამჯერად ჩვენი კვლევის მიზანს შეადგენდა არსონიუმის მარილების ურთიერთქმედების შესწავლა სპილენძისა (I) და ვერცხლის (II) როდანიდებთან, რეაქტიის პროდუქტების ინდივიდუალურ მდგომარეობაში გამოყოფა, ქიმიური შედგენილობის დადგენა, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებისა და აღნაგობის შესწავლა. ამ ინტერესს ისიც აღვივებდა, რომ, მაგალითად, სპილენძის ნაერთები ფართოდ გამოიყენებიან სოფლის მეურნეობაში როგორც ფუნგიციდები.

გამოსავალ ნივთიერებებად ვიყენებდით ტრიარიალალკილარსონიუმის იოდიდებს, რომელთაც ვღებულობდით ცნობილ მეთოდიკაზე დაყრდნობით [8]:





იმის გათვალისწინებით, რომ იოდის იონი არ ჩაბმულიყო მოსალოდნელი ნაერთის შემადგენლობაში, არსონიუმის იოდიდები წინასწარ გადაგვყავდა შესაბამის ხსნად აცეტატებში თანახმად ტოლობისა:



ხოლო სპილენძისა (I) და ვერცხლის (I) როდანიდებს ვხსნიდით ჭარბ კალიუმის როდანიდის ხსნარში.

მრავალი ექსპერიმენტული ცდის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ საკვლევ ნივთიერებათა ხსნარების შერევისთანავე გამოიყოფოდა წყალში უხსნადი ვარდისფერი წვრილკრისტალური ნივთიერებები. რეაქციას ვატარებდით სპირტ-წყალხსნარებში, ხოლო დალექილ ნივთიერებებს გულდასმით ვრეცხავდით გამოხდილი წყლით, შემდეგ ეთილის სპირტით, ვაშრობდით მუდმივი წონის მიღებამდე და ვუკეთებდით ანალიზს. დარიშხანი განისაზღვრა ვეინსის მეთოდით [9], გოგირდი - წონითი [10], სპილენძი იოდომეტრულად [11], ხოლო ვერცხლი - როდანიდით დალექვის მეთოდით [11].

სარეაქციოდ აღებული ნივთიერებების ჩატვირთვა და მიღებული ნივთიერებების გამოსავლიანობა მოტანილია 1 ცხრილში, ხოლო ამ უკანასკნელთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა - 2 ცხრილში.

სინთეზირებულ ნაერთთა იწ-სპექტრების შესწავლა შესაძლებლობას იძლევა დადგენილ იქნას როდანო-გგუფის კოორდინაცია კომპლექსწარმოქმნელთან. ირკვევა, რომ NCS<sup>-</sup> უშუალოდ უკავშირდება Cu (I) და Ag (I) იონებს, ამასთან ბმა როდანო-გგუფისა და კომპლექსწარმოქმნელს შორის ხორციელდება NCS<sup>-</sup>-ის აზოტის ატომის მეშვეობით. მართლაც, ხსენებული კომპლექსების იწ-სპექტრებში NCS<sup>-</sup> გგუფის ν(CN) და ν(CS) სიხშირეები ნაპოვნია 2070-2010 და 770-800 სმ<sup>-1</sup> უბნებში შესაბამისად. ამ ფაქტზე დაყრდნობით შეიძლება გამოტანილ იქნას დასკვნა, რომ საკვლევ ნივთიერებებს აქვს იზოთიოციანატური აღნაგობა, ამასთან, როდანო-გგუფი იმყოფება კომპლექსის შიდა სფეროში, იძლევა რა ანიონს შედგენილობით [Me(NCS)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> მაშასადამე, Cu (I) და Ag (I) ატომების (იონების) საკოორდინაციო რიცხვები საკვლევ ობიექტებში 2-ის ტოლია.

As-C<sub>არომ</sub> ბმების ვალენტურ რხევებს მიანიშნებენ 430 -470 სმ<sup>-1</sup> უბნებში შთანთქმის ზოლები, ხოლო ალიფატურ As-C ბმებს -590-630 სმ<sup>-1</sup> უბნებში [12]. არომატული C-H ბმების ბრტყელ დეფორმაციულ რხევებს შეესაბამება შთანთქმის ზოლები 1000-13000 სმ<sup>-1</sup> უბანში, ხოლო ჩონჩხის C≡C არომატული რადიკალისა - 1440-1670 სმ<sup>-1</sup> უბანში [13]. ეს ფაქტი ცალსახად მიანიშნებს, რომ არსონიუმის იონები კომპლექსწარმოქმნისას შესამჩნევ ცვლილებას არ განიცდიან და რომ საბოლოო პროდუქტებს უსათუოდ უნდა ჰქონდეთ კათიონურ-ანიონური აღნაგობა ზოგადი სახით: [Ar<sub>3</sub>AsR][Me(NCS)<sub>2</sub>].

საილუსტრაციოდ მოგვყავს ზოგიერთი სინთეზირებული ნაერთის იწ-სპექტრის მონაცემები:

[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>][Cu(NCS)<sub>2</sub>]: 465, 595, ~ 695, 785, 795, 820, 840, 1000, 1090, 1390, 1450, 1480, 2075, 2080, 2130, 2380, 2980 სმ<sup>-1</sup>;

[( $\beta$ -CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AsCH<sub>3</sub>][Cu(NCS)<sub>2</sub>]: 435, 470, 525, 635, 680, 790, 840, 850, 890, 940, 1000, 1045, 1090, 1110, 1145, 1180, 1270, ~ 1330, ~ 1390, 1415, 1470, 2090, 2175, ~ 2740 სმ<sup>-1</sup>;



## ცხრილი 1

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და სინთეზირებული კომპლექსების გამოსავლიანობა

გამოსავალი ნივთიერებები							[Ar <sub>3</sub> AsR][Me(NCS) <sub>2</sub> ], გამოსავლიანობა		
[Ar <sub>3</sub> AsR]I				MeNCS					
Ar	R	გ	მოლი	Me	გ	მოლი	გ	მოლი	%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	3	0,0067	Ag	1,11	0,0069	1,72	0,0032	47,12
მ-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	2	0,0041	Ag	0,68	0,0041	1,38	0,0024	57,50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,8	0,0061	Ag	1,00	0,0060	1,70	0,0030	50,15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2	0,0045	Cu	0,54	0,0044	1,45	0,0029	65,02
მ-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	3	0,0061	Cu	0,74	0,0061	2,35	0,0043	70,78
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5	0,0076	Cu	0,92	0,0076	2,62	0,0051	67,18
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	2,5	0,0053	Cu	0,64	0,0053	1,74	0,0033	62,82
მ-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	0,0040	Cu	0,48	0,0040	1,43	0,0026	64,71

სინთეზირებული როდანო-კომპლექსების  $[Ar_3AsR][Me(NCS)_2]$  ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა

Ar	დნობის ტემპ- პერატურა, °C	მოლური ელგამტარობა დიმეთილფორამიდში 25°C-ზე ( $\nu = 1000$ ლ/მოლი) ომი <sup>-1</sup> ·სმ <sup>2</sup> ·მოლი <sup>-1</sup>	ნაპოვნია, %			ფორმულა	გამოთვლილია, %		
			As	Me	S		As	Me	S
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	158	73,3	13,08	20,08	11,18	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> AgAsN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	13,76	19,82	11,74
მ-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	134-135	82,6	12,24	19,05	10,24	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> AgAsN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	12,77	18,40	10,90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	172-173	73,3	13,00	20,04	11,00	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> AgAsN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	13,42	19,32	11,45
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	67,8	14,38	12,08	12,04	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> AsCuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	14,99	12,69	12,78
მ-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	139-140	82,5	13,25	11,28	11,12	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> AsCuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	13,82	11,71	11,80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	142-14	68,5	14,02	12,29	11,98	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> AsCuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	14,58	12,34	12,44
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	115-116	79,4	13,60	12,00	11,82	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> AsCuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	14,25	12,06	12,15
მ-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87-88	74,8	12,98	11,14	11,02	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> AsCuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	13,48	11,41	11,50

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCH}_3][\text{Ag}(\text{NCS})_2]$ : 430, 450, 690, 740, 780, 840, 1000, 1105, ~1140, 1265, 1385, 1665, 2105, 2155, 2375, ~2980  $\text{cm}^{-1}$ ;

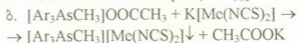
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCH}_3][\text{Ag}(\text{NCS})_2]$ : 450, 470, 695, 740, 840, 1005, 1025, 1085, ~1140, 1155, ~1270, ~1320, 1390, 1480, 1590, 1650, 1555, 1810, ~2095, 2380  $\text{cm}^{-1}$ .

სინთეზირებულ ნივთიერებათა კათიონურ-ანიონური შედგენილობა-აღნაგობას ადასტურებს აგრეთვე მათი მოლეკული ელექტროგამტარობის გაზომვის შედეგებიც.

როგორც ცნობილია [4], კოორდინაციული ნაერთების გამოკვლევის ერთ-ერთ კლასიკურ მეთოდს შესაბამისი განზავებული ხსნარების მოლეკული ელექტროგამტარობის შესწავლა წარმოადგენს. ძლიერი განზავებისას კომპლექსური ნაერთის მოლეკული ელექტროგამტარობა  $\mu$  განისაზღვრება ხსნარში მყოფი იონების რიცხვითა და მუხტით.

საკვლევ ნივთიერებათა მოლეკული ელექტროგამტარობის საფუძველზე (იხ. ცხრილი 2) შეიძლება დავასკვნათ, რომ ისინი ღიმილილფორამაიდში დისოცირდებიან კომპლექსურ კათიონებად  $[\text{Ar}_3\text{AsR}]^+$  და ანიონებად  $[\text{Me}(\text{NCS})_2]^-$ . ასეთი დასკვნის გამოტანის საშუალებას ადასტურებს ლიტერატურული მონაცემებიც [15], საიდანაც ირკვევა, რომ ღიმილილფორამაიდში ორიონიანი კომპლექსების მოლეკული ელექტროგამტარობა მერყეობს 59-90  $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ . მოლი<sup>-1</sup> ფარგლებში. ჩვენს შემთხვევაში კი ანალოგიური სიდიდეები იცვლება 67-82 ფარგლებში.

ამრიგად, მოლეკული ელექტროგამტარობაზე დაყრდნობითაც მტკიცდება, რომ საკვლევი ობიექტები წარმოადგენენ კათიონურ-ანიონურ კომპლექსებს, რომელთა წარმოქმნაც აიხსნება შემდეგ თანმიმდევრულ რეაქციათა ერთობლიობით:

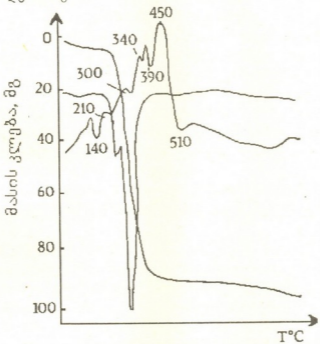


სინთეზირებული კომპლექსები ხასიათდებიან განსაზღვრული ლღობის ტემპერატურებით. როგორც გამოირკვა, შედარებით უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ისინი განიცდიან დაშლას. თერმული თვისებების გამოსავლენად და, მაშასადამე, იზოტოპური-ტეპერატურული პროცესების გამოსაკვლევად, რომლებიც მიმდინარეობენ შესასწავლი ნაერთების მაღალ ტემპერატურაზე გახურებისას, გამოყენებულ იქნა თერმული ანალიზის მეთოდი, რაც საშუალებას იძლევა - მიღებულ იქნას ინფორმაცია მათი თერმოსტაბილურობის შესახებ. გამოირკვა, რომ ვერცხლის (I) შემცველი ნაერთები, განსხვავებით შესაბამის ორგანულ მკვებათა მარილებისაგან [16], მაღალ ტემპერატურაზე გახურებისას აფეთქების გარეშე იშლებიან. ასევე იქცევიან სპილენძის (I) შემცველი კომპლექსური ნაერთებიც. ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ ყველა საკვლევი კომპლექსის თერმოლიზი მიმდინარეობს ერთტიპიურად, ამიტომ მაგალითის სახით მოგვყავს ტრი-მ-ტოლილმეთილარსონიუმის დიროდანოკუპრატის (I) დერივატოგრაფა (ნახ. 1).

როგორც მოყვანილი დერივატოგრაფიდან ირკვევა, საკვლევი ნაერთის დაშლა - თერმოლიზს აქვს მრავალსაფეხურებრივი ხასიათი და მოიცავს არანაკლებ ექვს ენდოფექტსა და ხუთ ეგზოფექტს.

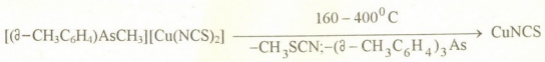
I ენდოფექტი 140°C -ზე შესაბამემა ნიმუშის დნობის ტემპერატურას (იხ. ცხრ. 2, მაგ. 5). ამ დროს წონის კლებას ადგილი არა აქვს. ნივთიერების დაშლა და, მაშასადამე, მასის კლება იწყება 160°C-ის შემდეგ და გრძელდება 400°C-მდე. ტემპერატურის ამ

ინტერვალში აშკარად შეიმჩნევა ოთხი ენდოფექტი, რასაც საბოლოო შემდეგ მოსდევს მასის კლება 77,98%-ით. მასის ეს რაოდენობა შეესაბამება  $[(\beta\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3]\text{NCS}$ -ს. მაგრამ ეს უკანასკნელი წარმოადგენს მყარ ნივთიერებას, რომელიც ხსენებულ ტემპერატურაზე უსათუოდ დაიშლება. თუ გავითვალისწინებთ იმ გარემოებას, რომ ბმის ენერგიები  $\text{As-C}_{\text{ალიფ}} < \text{As-C}_{\text{არომ}}$  უნდა დავასკვნათ, რომ უწინარეს ყოვლისა ჯერ მოსცილდება  $\text{CH}_3\text{SCN}$ , ხოლო შემდეგ  $(\beta\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$ . რადგან ენდოფექტთა რიცხვი ამ ორ პროცესს რიცხობრივად აღემატება, უნდა ისიც დავუშვათ, რომ მიმდინარეობს ტრი-მ-ტოლილარსინის დაშლა შესაბამის ფრაგმენტებად. რაც შეეხება ეგზოფექტებს, მათი გამოჩენა DTA მრუდზე უნდა აიხსნას ხსენებულ ნაერთთა მოცილების შემდეგ დარჩენილ ნაშთში ატომებისა და ატომთა ჯგუფების ხელახალი გადანაწილებით თერმოდინამიკურად უფრო მომგებიან მდგომარეობაში.



ნახ. 1.  $[(\beta\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Cu}(\text{NCS})_2]$ -ის თერმოგრამა.

ამრიგად, ტრი-მ-ტოლილმეთილარსონიუმის დიროდანოკუპრატის თერმული დაშლა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სქემის მიხედვით:



სპილენძისა (I) და ვერცხლის (I) სინთეზირებული კომპლექსური ნაერთები წარმოადგენენ წვრილკრისტალურ ნაერთებს, არ იხსნებიან წყალში, სპირტში, აცეტონში და უმეტეს აპოტონულ ორგანულ გამხსნელში, შედარებით კარგად იხსნებიან დიმეთილფორამიდიში.

ტრიფენილმეთილარსონიუმის დიროდანოარგენტატი (I). 1,09გ ტყვიის აცეტატის განზავებულ ხსნარს დავამატეთ 3გ ტრიფენილმეთილარსონიუმის იოდიდის სპირტხსნარი. შერევისთანავე წარმოიქმნა ყვითელი ფერის უხსნადი ნივთიერება



(PbI<sub>2</sub>), რომელიც დედახსნარში დავაყოვნეთ 4-5 საათის განმავლობაში. ნაღები გავფილტრეთ.

პარალელურად მოვამზადეთ ვერცხლის (I) როდანიდის ხსნარი კალიუმის როდანიდის თანაობისას. ამ მიზნით 1,11 გ ვერცხლის (I) როდანიდისა და 4,5 გ კალიუმის როდანიდის (ეს უკანასკნელი 7-8-ჯერ მეტი თეორიულთან შედარებით) ნარევი გავხსენით 40 მლ წყალში. მიღებულ ხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში დავამატეთ არსონიუმის იოდიდისა და ტყვიის (II) აცეტატის ურთიერთქმედების ფილტრატი. მაშინვე წარმოიქმნა ვარდისფერი ნაღები, რომელიც კრისტალური ფორმის მიღების მიზნით დავაყოვნეთ ერთი დღე-ღამის განმავლობაში. მეორე დღეს ნაღები გავფილტრეთ, კარგად ჩავრეცხეთ გამოხდილი წყლით, შემდეგ - ეთილის სპირტით და გამოვაშრეთ ფოსფორის პენტაოქსიდიან ვაკუუმ-ექსიკატორში მუდმივი მასის მიღებამდე. მივიღეთ 1,72 გ (47,1%) ტრიფენილმეთილარსონიუმის დიროდანოარგენტატი (I), რომლის  $t_{\text{ფ.}} = 158^{\circ}\text{C}$ . ნაპოვნია, %: As 13,08; Ag 20,18; S 11,18.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{AgAsN}_2\text{S}_2$ . გამოთვლილია, %: As 13,76; Ag 19,82; S 11,74.

ასევე სინთეზირებული იქნა სხვა იზოთიოციანატური კომპლექსებიც, რომელთა ფიზიკურ-ქიმიური მუდმივები მოტანილია 2 ცხრილში.

ვინაიდან საკვლევი ნიმუშები არ იხსნებიან "ჩვეულებრივ" გამხსნელებში (წყალი, აცეტონი, სპირტი), ელექტროგამტარებლობის შესწავლას ვახდენდით დიმეთილფორამიდის ხსნარებში  $25^{\circ}\text{C}$ -ზე "იმპულსის" მარკის კონდუქტომეტრის გამოყენებით. მუდმივ ტემპერატურას  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  სიზუსტით ვიჭერდით წყლის თერმოსტატში.

საკვლევი ნიმუშების იწ-სპექტრი შესწავლილი იქნა UR-20 სპექტრომეტრზე 400-3600 სმ<sup>-1</sup> უბანში. ნიმუშები თავსდებოდა KBr-ის ფირფიტებს შორის ემულსიის სახით ვახელინის ზეთში.

ნაერთების თერმოგრაფიული გამოკვლევა ჩატარებულ იქნა პაულიკ, პაულიკ, ერდის ტიპის დერივატოგრაფზე, რომელიც უზრუნველყოფს ნიმუშების გახურებასთან დაკავშირებული ოთხი თერმიული მრუდის მიღებას. დერივატოგრამების ჩაწერა მიმდინარეობდა ორი საათის განმავლობაში მგრძნობიარობებისას: DTF-1/5, DTA-1/10. ეტალონად აღებული იყო ოლუმინის ოქსიდი, ხოლო მგრძნობიარობის სიჩქარე შეადგენდა 10 გრად/წთ.

ამრიგად დადგენილია, რომ ტრიტოლილაკილარსონიუმის აცეტატების ურთიერთქმედებით ვერცხლის (I) როდანიდზე ქარბი კალიუმის როდანიდის თანაობისას წყალხსნარებში მიიღება შესაბამისი ტრიტოლილმეთილარსონიუმის დიროდანოარგენტატები (I). როდანო-გაფუვი იმყოფება კომპლექსის შიდა სფეროში, ამასთან NCS<sup>-</sup> კომპლექსწარმოქმნელს უკავშირდება აზოტის ატომის მეშვეობით. სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენენ ორიონიან კათიონურ-ანიონურ კომპლექსებს.

თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო  
უნივერსიტეტი  
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის  
რ.აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიის და  
ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

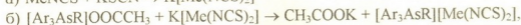
შემოსულია 14.12.1995

Р.Д.ГИГАУРИ, М.И. КИКИЛАШВИЛИ, Т.Э.МАЧАЛАДЗЕ,  
Д.И.ЭКВТИМИШВИЛИ, О.Н.ЧИКОВАНИ

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I) И СЕРЕБРА (I) С МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Резюме

Изучено взаимодействие ацетатов триарилалкиларсония с роданидами меди (I) и серебра (I) в спирто-водном растворе в присутствии избытка роданида калия. Установлено, что получают комплексы катионно-анионного типа, образование которых объясняется протеканием следующих последовательных реакций:



где Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub> = CH-CH<sub>2</sub>-, Me = Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>.

Состав и строение синтезированных комплексов, кроме химического анализа, установлены ИК спектрами и молярной электропроводностью в растворах диметилформамида.

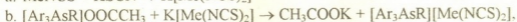
Показано, что родано-группа находится во внутренней сфере комплекса и с комплексообразователем связывается через атом азота. Термографическим анализом определена возможная схема термоллиза.

R.GIGAURI, M.KIKALISHVILI, T.MACHALADZE, D.EKVTIMISHVILI, O.CHIKOVANI

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF RHODANIDE COMPLEXES OF COPPER (I) AND SILVER (I) WITH ARSENICCONTAINING LIGANDS

Summary

The interaction of triarylalkyl arsonium acetates with the rhodanides of copper (I) and silver (I) in an alcohol-aqueous solution in the presence of an excess of potassium sulphocyanate has been studied. Complexes of cation-anion type are obtained, the formation of which can be explained through the following sequence of reactions:



where Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub> = CH-CH<sub>2</sub>-, Me = Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>.

The composition and constitution of the synthesized complexes are assigned by a chemical analysis, IR spectroscopy and molar electroconductivity in dimethylformamide solutions.

The rhodano-group is shown to be located in the interior sphere of the complex, being attached to the complexing agent through a nitrogen atom. A possible mechanism for thermolysis is delivered through the thermographic analysis.

1. *Гигаური Р.Д., Годерdziшвили Л.И., Чернокальский Б.Д., Инджия М.А., Шатакашвили Т.Н.* Сообщ.АН ГССР, 1980, 99, 3, с.605-608.
2. *Vajg et al M.M.*, Can. J. Chem., 1962, 40, 46.
3. *Порай-Кошиц М.А., Цинцадзе Г.В.* Кристаллохимия тио- и селеноцианатных соединений. М.: ВИНТИ, 1967, с. 28.
4. *Харитонов Ю.Я.* Сб.: Колебательные спектры в неорганической химии, М.: Химия, 1967, с.61.
5. *Порай-Кошиц М.А., Цинцадзе Г.В.* Кристаллохимия, сер. "Итоги науки", М.: ВИНТИ, 1967, с.61.
6. *Цинцадзе Г.В.* Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов, Тбилиси: Мецниереба, 1974, с.53.
7. *Неницеску К.* Общая химия, 1968, с.449.
8. *Гигаური Р.Д., Чернокальский Б.Д., Инджия М.А., Матиашвили М.Г., Бурдуладзе О.О.* Сообщ.АН ГССР, 1977, 86, N2, с.353-356.
9. *Фрейдлина Р.Х.* Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л., ДАН СССР, 1965, с.164.
10. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений, М., 1965, с.52.
11. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ, М.: Высшая школа, 1968, с.402-405, 415-416.
12. *Инджия М.А., Гигаური Р.Д., Чернокальский Б.Д., Угулава М.М., Гвилава Э.Е.* Сообщ.АН ГССР, 1976, 82, N1, с.81-84.
13. *Ямбушев Ф.Д., Тенищева Н.Х., Хусаинов Х.З.* ЖОХ, 1977, т.47, вып.2, с.418-421.
14. *Глинка Н.Л.* Общая химия, Л.: Химия, 1983, с.365-366.
15. *Peyronel G., Malavazi W., Pignedoli A.* Spectrochim. acta. 1982, A 38, N10, 1069-1072.
16. *Гигаური Р.Д., Годерdziшвили Л.И., Чочия Н.И., Шатакишвили Т.Н.* Изв. АН ГССР, сер.хим., 1986, т.12, I, с.49-55.

№ 546, 87: 547. 775

დ. ტორონვაძე, დ. ანჯაფარიძე

**ბისმუტის ტიტრიმეტრული მეთოდით განსაზღვრა  
დიანტიპირილმეთანის გამოყენებით**

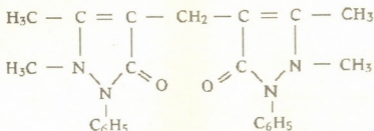
პირაზოლონის წარმოებულები-ანტიპირინი, დიანტიპირილმეთანი და მისი ჰომოლოგები - მჟავე არეში მთელ რიგ კომპლექსურ ანიონთან იძლევიან იონურ ასოციატებს:



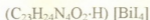
იონური ასოციატები ხასიათდებიან საუკეთესო ანალიზური თვისებებით: აქვთ მაღალი მოლეკულური მასა, მუდმივი შედგენილობა, მცირედ იხსნებიან წყალში, მდგრადებია ჰაერზე, თითქმის ყველა ნაერთი კარგად ექსტრაგირდება სხვადასხვა ორგანული გამხსნელით.

ნაერთთა ეს თვისებები გამოყენებულია ქიმიური ანალიზის პრაქტიკაში მრავალი ელემენტის გრავიმეტრული, ტიტრიმეტრული, ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული განსაზღვრისათვის; აგრეთვე მათი ექსტრაქციული დაცილებისა და კონცენტრირებისათვის. კვლევა ამ მიმართულებით კვლავ ფართოვდება.

დიანტიპირილმეთანი -



ბისმუტის მჟავე ხსნართან იოდიდ იონების თანაობისას იძლევა წყალში მცირედ ხსნად კომპლექსს, რომელსაც აქვს მკაცრად განსაზღვრული შედგენილობა. კომპლექსი პასუხობს ფორმულას [1]:



ლიტერატურაში აღწერილია ამ ნაერთის შედგენილობა და მისი ზოგიერთი თვისება: კერძოდ მისი გამოყენება ბისმუტის გრავიმეტრული და ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული განსაზღვრისათვის [2].

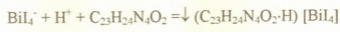
ჩვენი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა შეგვეჩვენა ამ ნაერთის გამოყენების შესაძლებლობა ბისმუტის ტიტრიმეტრული მეთოდით განსაზღვრისათვის.

ექსპერიმენტის ჩასატარებლად გამოყენებული ხსნარები ლიტერატურაში აღწერილი ხერხით დავამზადეთ ქიმიურად სუფთა რეაქტივებიდან [3].



ბისმუტის სტანდარტული ხსნარიდან ვამზადებდით საკურო კონცენტრაციის ხსნარს ალიქვოტის 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -ში განზავებით.

ბისმუტის ტიტრირებადი მეთოდით განსაზღვრების პირველი ვარიანტი: ვიღებდით ბისმუტის გოგირდმჭავა ხსნარს, რომელიც შეიცავდა ქარბ KI და პირდაპირ ვტიტრავდით დიანტიპირილმეთანის ხსნარით. გატიტრვისას გამოიყოფა დიანტიპირილმეთანის ტეტრაიოდობისმუტიატი:



გატიტრვის წერტილის დასასრულს ვადგენდით ხსნარის ყვითელი შეფერვის გაქრობით. ფერის ცვლილებაზე დაკვირვების უკეთესი შესაძლებლობისათვის ხსნარს გატიტრვის წინ ვუმატებდით იზობუთილის ან იზოამილის სპირტს. ამ დროს ხდება წარმოქმნილი ნალექის ფლოტაცია.

მეთოდიკა: ბისმუტის გოგირდმჭავა ხსნარს, რომელიც შეიცავდა 0,5-30 მგ ბისმუტს, ვუმატებდით 10 მლ 2,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 მლ 30 %-იან KI-ის ხსნარს, 2 მლ 10 %-იან ასკორბინის მჭავას და 20 მლ იზობუთილის ან იზოამილის სპირტს. შემდეგ ვტიტრავდით დიანტიპირილმეთანის 0,01 M ხსნარით, რომელიც გახსნილი იყო 1:1 განზავების ძმარმჭავაში. გატიტრვას ვაგრძელებდით ყვითელი ფერის გაქრობამდე.

მეთოდი შესაძლებლობას იძლევა განისაზღვროს 0,5-30 მგ ბისმუტი ცდომილებით ~ 4,0 %.

გატიტრვას ხელს არ უშლის ტუტე და ტუტე მიწა ლითონების, აგრეთვე Al, Fe(II), Co(II), Mn(II), Ni(II)-ის კათიონები (ცხრილი 1).

ჩატარებულია მიღებული შედეგების სტატისტიკური დამუშავება. სტატისტიკური მეთოდით დამუშავების შედეგები მოცემულია ცხრილში 2.

ც ხ რ ი ლ ი 1

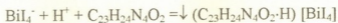
ბისმუტის გატიტრვა დიანტიპირილმეთანის 0,01 M ხსნარით ხელისშემშლელი იონების თანაობისას

შეტანილია Me, მგ	შეტანილია Bi, მგ	ნაპოვნია Bi, მგ	ცდომილება	
			მგ	%
220	Al	8,20	0,20	2,5
560		8,10	0,10	1,25
930		7,80	-0,20	2,5
400	Ni(II)	8,00	0	0
700		7,80	-0,20	2,5
980		8,20	0,20	2,5
200	Mn(II)	8,00	0	0
700		8,20	0,20	2,5
1020		8,30	0,30	3,7
400	Co(II)	8,00	0	0
600		7,80	-0,20	2,5
400		7,80	-0,20	2,5
600	Fe(II)	8,20	0,20	2,5
700		7,80	-0,20	2,5
500		8,00	0	0



ბისმუტის სტანდარტული ხსნარიდან ვამზადებდით საკურო კონცენტრაციის ხსნარს ალიქვოტის 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -ში განზავებით.

ბისმუტის ტიტრიმეტრული მეთოდით განსაზღვრების პირველი ვარიანტი: ვიღებდით ბისმუტის გოგირდმჭავა ხსნარს, რომელიც შეიცავდა ქარბ KI და პირდაპირ ვტიტრავდით დიანტიპირილმეთანის ხსნარით. გატიტვრისას გამოიყოფა დიანტიპირილმეთანის ტეტრაიოდობისმუტიატი:



გატიტვრის წერტილის დასასრულს ვადგენდით ხსნარის ყვითელი შეფერვის გაქრობით. ფერის ცვლილებაზე დაკვირვების უკეთესი შესაძლებლობისათვის ხსნარს გატიტვრის წინ ვუმატებდით იზობუთილის ან იზოამილის სპირტს. ამ დროს ხდება წარმოქმნილი ნალექის ფლოტაცია.

მეთოდიკა: ბისმუტის გოგირდმჭავა ხსნარს, რომელიც შეიცავდა 0,5-30 მგ ბისმუტს, ვუმატებდით 10 მლ 2,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 მლ 30 %-იან KI-ის ხსნარს, 2 მლ 10 %-იან ასკორბინის მჭავას და 20 მლ იზობუთილის ან იზოამილის სპირტს. შემდეგ ვტიტრავდით დიანტიპირილმეთანის 0,01 M ხსნარით, რომელიც გახსნილი იყო 1:1 განზავების ძმარმჭავაში. გატიტვრას ვაგრძელებდით ყვითელი ფერის გაქრობამდე.

მეთოდი შესაძლებლობას იძლევა განისაზღვროს 0,5-30 მგ ბისმუტი ცდომილებით ~ 4,0 %.

გატიტვრას ხელს არ უშლის ტუტე და ტუტე მიწა ლითონების, აგრეთვე Al, Fe(II), Co(II), Mn(II), Ni(II)-ის კათიონები (ცხრილი 1).

ჩატარებულია მიღებული შედეგების სტატისტიკური დამუშავება. სტატისტიკური მეთოდით დამუშავების შედეგები მოცემულია ცხრილში 2.

### ც ხ რ ი ლ ი 1

ბისმუტის გატიტვრა დიანტიპირილმეთანის 0,01 M ხსნარით ხელისშემშლელი იონების თანაობისას

შეტანილია Me, მგ	შეტანილია Bi, მგ	ნაპოვნია Bi, მგ	ცდომილება	
			მგ	%
220	Al	8,20	0,20	2,5
560		8,10	0,10	1,25
930		7,80	-0,20	2,5
400	Ni(II)	8,00	0	0
700		7,80	-0,20	2,5
980		8,20	0,20	2,5
200	Mn(II)	8,00	0	0
700		8,20	0,20	2,5
1020		8,30	0,30	3,7
400	Co(II)	8,00	0	0
600		7,80	-0,20	2,5
400		7,80	-0,20	2,5
600	Fe(II)	8,20	0,20	2,5
700		7,80	-0,20	2,5
500		8,00	0	0

შედგების სტატისტიკური დამუშავება

n	X <sub>i</sub>	X̄	S	Sr %
5	4,80	4,97	0,075	1,50
	4,82			
	5,12			
	5,15			
	4,90			

**ბისმუტის ტიტრიმეტრული მეთოდით განსაზღვრის მეორე ვარიანტი:**

ვიღებდით ბისმუტის გოგირდმჟავა ხსნარს, რომელიც შეიცავდა ჯერბ KI, ვამატებდით დიანტიპირილმეთანის 1%-იანი ხსნარის გარკვეულ რაოდენობას, ვღებულობთ ნალექს, რომელიც წყალში მცირედ ხსნადია. ეს ნალექია დიანტიპირილმეთანის ტეტრაიოდობისმუტიატი:  $(C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot H) [BiI_4]$ .

ხსნარ-ნალექს ვფილტრავდით ბიუხნერის ძაბრში. მიღებულ ნალექს ვხსნიდით აცეტონში. აცეტონ-ხსნარს ვუმატებდით ფენოლფტალეინს და ვტიტრავდით ტუტის ხსნარით.

**მეთოდიკა:** ბისმუტის გოგირდმჟავა ხსნარს, რომელიც შეიცავდა 0,5-30 მგ.

ბისმუტს, ვუმატებდით 1 მლ 30%-იან KI-ის ხსნარს, 1%-იან დიანტიპირილ-მეთანის ხსნარის 1 მლ. მიიღება ნალექი. ხსნარ-ნალექს ვფილტრავდით ბიუხნერის ძაბრში.

ნალექს ძაბრზე ვრეცხავდით გამოხდილი წყლით. ნალექი გადაგვქონდა კონუსისებრ კოლბაში და ვხსნიდით აცეტონში. ამავე კოლბაში ვამატებდით რამდენიმე წვეთ ფენოლფტალეინს და ვტიტრავდით ბიურეტიდან 0,1 N ნატრიუმის ტუტით, ვიდრე არ მიიღებოდა მდგრადი ყოლოსფერი.

მეთოდი შესაძლებლობას იძლევა განსაზღვროს 0,5-30 მგ ბისმუტი ცდომილებით ~ 4%.

გატიტრვას ხელს არ უშლის ტუტე და ტუტე მიწა ლითონების, აგრეთვე Al, Fe(II), As(V), Mn(II), Ni(II), Co(II)-ის კათიონები (ცხრილი 3).

ჩატარებულია მიღებული შედეგების სტატისტიკური დამუშავება. შედეგები მოცემულია ცხრილში 4.

ამგვარად, ჩვენს მიერ დამუშავებულია ბისმუტის ტიტრიმეტრული მეთოდის განსაზღვრის ორი ვარიანტი:

ა) პირველ ვარიანტს საფუძვლად უდევს  $[BiI_4]$ -ის ყვითელი ხსნარის გატიტრვა დიანტიპირილმეთანის ძმარმჟავა ხსნარით გაუფერულებამდე.

ბ) მეორე ვარიანტს საფუძვლად უდევს დიანტიპირილმეთანის ტეტრა-იოდობისმუტიატის  $(C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot H) [BiI_4]$  აცეტონხსნარის გატიტრვა ნატრიუმის ტუტით ფენოლფტალეინით თანაობისას.



დიანტიპირილმეთანის ტეტრაიოდობისმუტიატის აცეტონხსნარის გატიტრა 0, 1N NaOH-ით ხელისშემშლელი იონების თანაობისას

შეტანილია Me, მგ	შეტანილია Bi, მგ	ნაპოვნია Bi, მგ	ცდომილება	
			მგ	%
340	-	10,30	0,30	3,0
680 Al	10, 00	10,25	0,25	2,5
1000	-	9,70	0,30	-3,0
400	-	10,20	0,20	2,0
800 As(V)	10, 00	10,00	0,0	0
1200	-	9,75	0,25	-2,5
100	-	10,25	0,25	2,5
800 Mn(II)	10, 00	10,30	0,30	3,0
800	-	10,00	0,0	0
500	-	10,20	0,20	2,0
980 Co(II)	10, 00	10,30	0,30	3,0
820	-	9,70	0,30	-3,0
700	-	10,25	0,25	2,5
800 Fe(II)	10, 00	10,35	0,35	3,5
1050	-	9,80	0,20	-2,0

ცხრილი 4.

შედევების სტატისტიკური დამუშავება

n	X <sub>i</sub>	$\bar{X}$	S	Sr %
5	10,25	10,10	0,09	0,891
	9,95			
	10,15			
	9,80			
	10,35			

ივ. ჯაფარიძის სახ.  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 20.05.1996

А.Д.ТОРОНДЖАДЗЕ, Д.И.АНДЖАПАРИДЗЕ

**ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА С ПОМОЩЬЮ  
ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА**

Резюме

Разработаны два варианта титриметрического определения висмута. Первый вариант даёт возможность прямого титрования желтого комплекса [BiI<sub>4</sub>] раствором диантипирилметана в уксусной кислоте до обесцвечивания раствора.

В основе второго варианта лежит титрование ацетонового раствора комплекса - (C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·H) [BiI<sub>4</sub>] раствором NaOH.

## USE OF DIANTIPYRILEMETHANE IN TITRIMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH

### Summary

Two variants of titrimetric determination of bismuth have been worked out.

The first variant permits a direct titration of the yellow complex  $[\text{BiI}_4]^-$  with diantipyrimethane solution in acetic acid up to the complete decolouration of the solution.

The titration of acetonic solution of the complex  $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}) [\text{BiI}_4]$  with NaOH is at the basis of the second variant.

### ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Бусев А.И., Акимов В.К., Саид Алиша Сабер. Ж. аналитической химии, 1970, т. 25, №5, с.918.
2. Бусев А.И., Тишцова В.Г. Ж. аналитической химии, 1970, т. 25, №2, с.291.
3. Гиллебранд В.Ф., Лендел Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966, с.276.

УДК 543.6

Т.К.КВЕРНაДЗЕ, Н.А.ОСИПОВА, Н.Д.КАКРИАШВИЛИ, Н.М.ГОГИТИДЗЕ,  
 С.УРОТАДЗЕ

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНИОНОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ "САИРМЕ" И "БОРЖОМИ" МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ионная хроматография является важным методом экстренного, селективного и чувствительного определения ионов, сочетающим высокоэффективную хроматографию с кондуктометрическим детектированием.

Ионная хроматография получает все более широкое применение при решении многих задач, связанных с анализом объектов окружающей среды [1,2]. Так например, ионный состав минеральных вод влияет на целебные свойства воды и поэтому быстрое и селективное определение его состава крайне важно. Разделение и определение неорганических анионов сложная аналитическая задача.

Существующие для этой цели классические методы, как правило, не достаточно чувствительны и селективны, требуют много времени и большого количества химических реактивов.

В основу ионной хроматографии положено элюентное ионообменное разделение ионов на первой (разделяющей) колонке с последующим подавлением фонового сигнала элюента на второй (подавляющей) ионообменной колонке.

Блок-схема ионного хроматографа представлена на рис.1.

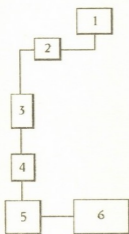


Рис.1. Блок-схема ионного хроматографа.  
 1 - элюент, 2 - насос, 3 - разделяющая колонка, 4 - подавляющая колонка, 5 - кондуктометрический детектор, 6 - регистрирующий прибор.

В настоящее время несколько работ посвящено ионохроматографическому определению анионов в минеральных водах.

Работа [3] показывает преимущество ионной хроматографии по сравнению с другими методами определения неорганических анионов.

Метод ионной хроматографии проще, быстрее и чувствительнее.

Целью данной работы являлось определение неорганических анионов минеральных вод Грузии методом двухколоночной ионной хроматографии, с использованием анионита Хикс-1. Элюирование осуществляли  $2 \cdot 10^{-3}$  м/л раствором карбоната.

Для нейтрализации мешающего влияния избытка гидрокарбоната





### Экспериментальная часть

Исследование проводили на ионном хроматографе Цвет-3006, производства ДОКБА-НПО "Химавтоматика" (Хроматограф жидкостной, ионный); использовали разделяющую колонку размером 4x100 мм; разделяющим ионообменником служил поверхностно модифицированный анионит Хикс-1, содержащий в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые основания. Удельная емкость указанного анионита —  $3,6 \cdot 10^{-3}$  мг-экв/мл. Определение проводили в двухколоночном варианте ионной хроматографии, подавляющая колонка — 6x100 мм — была заполнена катионитом Dowex 50x8 со средним размером 200 мкм. Детектирование осуществляли кондуктометрически. В качестве элюента использовали  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , со скоростью 1,5 мл/мин. Исследуемыми образцами служили минеральные воды "Саирме" и "Боржом". Анализируемую пробу вводили в колонку в количестве 15 мкл. Эксперимент проводили при комнатной температуре.

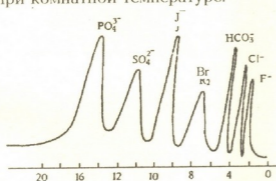


Рис.2. Хроматограмма разделения стандартной смеси анионов

Для идентификации неорганических анионов, присутствующих в выше указанных минеральных водах, предварительно было осуществлено разделение модельной смеси, состоящей из шести анионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  (рис.2). После этого в аналогичных экспериментальных условиях была проанализирована проба минеральных вод "Саирме"

и "Боржом".

Как следует из хроматограммы (рис.3), определению неорганических анионов мешает большой пик гидрокарбоната, имеет место перекрытие пиков, что затрудняет разделение смеси.

Для удаления мешающего аниона гидрокарбоната кипячение пробы не привело к положительному результату.

Обработка пробы катионитом КУ-2 в Н-форме способствовала переходу пробы в кислотную форму, в которой избыток  $\text{CO}_2$  удаляется в виде газа [4].

Как видно из хроматограммы (рис.4), после удаления гидрокарбоната происходит полное разделение анионов в вышеуказанных пробах.

Из данных литературы следует, что [5] времена удерживания ионов зависят от коэффициентов распределения этих ионов на разделяющей смоле. Коэффициент распределения иона, а соответственно и его время удерживания возрастает с увеличением заряда иона.

При равенстве зарядов ионов, коэффициент распределения и времена удерживания растут с увеличением радиуса гидратированного

иона и его поляризуемости  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Было определено время элюирования компонентов (анионов), присутствующих в анализируемых объектах (табл.1), а затем было осуществлено разделение модельной смеси, составленной из этих компонентов.

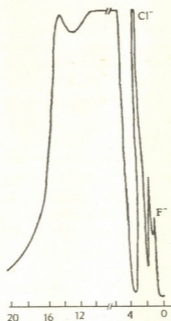


Рис.3. Хроматограмма разделения анионов в минеральных водах Саирме и Боржоми после обработки катионитом КУ-2 в Н-форме

Полученные нами данные находятся в полном согласии с вышесказанным заключением (рис.3,4).

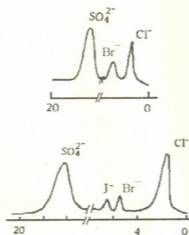


Рис.4. Хроматограмма разделения анионов в минеральных водах Саирме и Боржоми после обработки катионитом КУ-2 в Н-форме.



Для оценки равномерности разделения многокомпонентной, как модельной смеси, так и анализируемой пробы минеральных вод, были вычислены критерии равномерности  $\bar{\Delta}$ , характеризующие разделение пиков на хроматограмме.

Таблица 1

Величины относительных времен удерживания анионов

Анионы	Времена удерживания		
	Модельная смесь	Саирме	Боржоми
F <sup>-</sup>	1,0	—	—
Cl <sup>-</sup>	1,8	2,5	2,3
Br <sup>-</sup>	2,0	3,4	3,1
I <sup>-</sup>	4,2	5,3	4,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,3	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	12,5	15,3	16,5
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	18,2		

Таблица 2

Критерий равномерности  $\bar{\Delta}$  для модельной смеси и анализируемой пробы минеральных вод

Модельная смесь	Анализируемая проба минеральных вод	
	Саирме	Боржоми
0,785	0,678	0,612

Полученные нами результаты свидетельствуют о возможности использования метода ионной хроматографии для анализа анионного состава минеральных вод при значительном избытке гидрокарбоната.

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

Поступило 10.11.1996

თ.კვამრანაძე, ნ.ოსიპოვა, ნ.კაკაბიაშვილი, ნ.გომბიტძე, ს.შროტაძე

ანონების იდენტიფიკაცია მინერალურ წყლებში „საირმე“ და „ბორჯომი“ იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფიის მეთოდით

რეზიუმე

იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფიის მეთოდით, ანიონები - „ХИКС-1“-ის გამოყენებით შესწავლილია ქარბი ჰიდროკარბონატის შემცველობისას, ანიონების განსაზღვრის მეთოდის მინერალურ წყლებში „საირმე“ და „ბორჯომი“.

## ANION DETECTION IN MINERAL WATERS – "SAIRME" AND "BORJOMI"

### Summary

Using "ХИКС-1" – anionite the ion-exchange chromatographic study has been made of an anion detection procedure in mineral waters "Sairme" and "Borjomi" in case of the excess hydrocarbonate content.

### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Fritz I.S., Story I.N.* Anal. Chem., 1974, v.46, p.825.
2. *Fritz I.S., Gjerde D.T., Becker R.M.* Anal. Chem., 1980, v.52, p.1519.
3. *Риман В., Уолтон Г.* Ионнообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973, с.375.
4. *Шпигун О.А., Золотов Ю.А.* Заводская лаборатория. 1982, т.48, 9, с.4.
5. *Сенявин М.М., Веницианов Е.В., Долгонос А.М.* Журн. аналитической химии, 1987, т.ХIII, вып. I, с.82.

УДК 543.42

А.РЧЕУЛИШВИЛИ

## АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СПЕКТРОМЕТР С АТОМИЗАТОРОМ ТАНТАЛОВАЯ ЛОДОЧКА-ПЛАМЯ

Атомно-флуоресцентная спектроскопия все чаще находит применение в аналитической практике [1-4]. Сообщается, что по чувствительности для ряда элементов этот метод превосходит лучшие достижения атомно-абсорбционного анализа [5, 6]. Для увеличения чувствительности анализа и уменьшения необходимого количества анализируемого вещества применяют импульсную атомизацию вещества [5-7]. Несмотря на резкое увеличение как относительного, так и абсолютного предела обнаружения при атомно-флуоресцентной спектроскопии с импульсной атомизацией пробы, применение этого метода пока еще ограничено.

В связи с этим представляется интересным изучение аналитических возможностей импульсных атомно-флуоресцентных установок.

### Экспериментальная часть

Нами был собран атомно-флуоресцентный спектрометр, схема которого приводится на рис. 1.

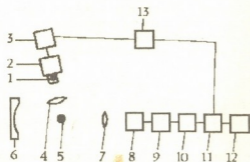


Рис. 1. Атомно-флуоресцентный спектрометр

образом, чтобы получилось пламя удлиненной формы. Исследуемый раствор со скоростью расхода  $\sim 3$  мл/мин распыляется газом-окислителем. Полученный аэрозоль равномерно смешивается с горючей смесью и поступает в пламя. Источник света 1 и конденсор располагаются таким образом, чтобы свет проходил параллельно длине пламени, над соплом горелки 5 в средней ее части на уровне щели монохроматора 8. Свет от горелки 5 с помощью зеркала 6 и собирающей линзы 7 попадает на входную щель монохроматора 8, а после монохроматора - на фотоэлектронный умножитель 9. Полученный электрический сигнал через селективный усилитель 10,

Источником возбуждающего света служит высокочастотная безэлектродная шариковая лампа типа ВСБ-2 I, с высокочастотным генератором 2 типа ППБЛ-Г и блоком его питания 3 типа ППБЛ. Кварцевый конденсор 4 с фокусным расстоянием  $F = 5$  см служит для фокусирования возбуждающего света на пламя горелки 5. Отверстия на горелке образуют два близко расположенных ряда таким



настроенный на частоту модуляции возбуждающего света (35) подается на синхронный детектор 11 типа В9-2, а после детектирования на самописец 12 типа ЛКС4-003. Опорный сигнал на синхронный детектор подается от генератора управляющих сигналов 13 типа ЗГ-10, сигналы от которого через повышающий трансформатор подаются на блок питания 3 с целью модуляции интенсивности возбуждающего света.

Описанная установка дает возможность определять Zn, Cd, Cu, Pb, Na и другие элементы с пределом обнаружения соответственно 0,008 мкг/мл, 0,04 мкг/мл, 0,01 мкг/мл, 0,2 мкг/мл и 8,2 мкг/мл при использовании пламени ацетилен-воздух и оптимального тока питания генератора. Для возбуждения флуоресценции использовались следующие спектральные линии: Zn -  $\lambda = 213,9$  нм, Cd -  $\lambda = 228,8$  нм, Cu -  $\lambda = 324,8$  нм, Pb -  $\lambda = 283,3$  нм и Na -  $\lambda = 589,0$  нм. Градуировочные графики линейны в большом интервале концентрации.

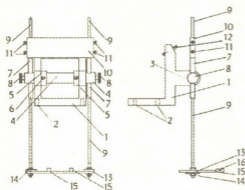


Рис.2 (а). Устройство для подачи проб в пламя.

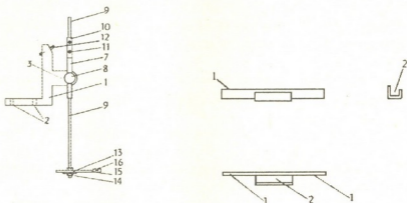


Рис.2(б). Танталовая лодочка. 1 - место для крепления лодочки в держателях. 2- место нанесения анализируемого раствора. Толщина танталовой фольги - 0,5 мм.

На рис.2(а) приведена схема устройства для подачи анализируемой порции пробы в пламя горелки. На крышке спектрометра над зеркалом 6 (рис.1) крепится станина 1, на которой собрано все устройство. Станина 1 крепится винтами с помощью отверстий 2. Станина имеет выступы 3, в которых сделаны отверстия для размещения оси 4 с возможностью вращения. Положение оси 4 по отношению к станине 1 фиксируется распорками 5 с помощью винтов 6. Ось 4 на обоих концах имеет параллельные друг другу отверстия, в которых размещаются трубки 7, положения которых по отношению оси фиксируется зажимами 8. В трубках 7 помещены стержни 9 с возможностью свободного перемещения их вдоль трубок. Для фиксирования положения стержней 9 при их движении вниз, вдоль трубок 7, стержни соединены между собой планкой 10 при помощи винтов 11. С помощью регулировочного винта 12 фиксируется угол поворота стержней 9 при внесении пробы в пламя. На нижних концах стержней закрепляется панель 13 винтами 14. Панель изготавливается из токонепроводящего материала, например, текстолита. На панели крепятся два держателя 15, которые на концах имеют прорези 16, где



размещается лодочка, которая показана на рис. 2(б). Имеется возможность вместо держателей 15 на панели закрепить электроды, подводящие электрический ток к графитовому стержню, что позволяет повысить температуру атомизации с помощью дополнительного подогрева стержня.

Измерения производятся следующим образом. Поднимаются стержни 9 вверх и наливается образец в лодочку при помощи микропипетки. Объем образца можно варьировать от 5 мкл до 200 мкл. Затем опускают стержни вниз и вращением оси 4 подносят танталовую лодочку к пламени, где происходит высушивание образца. После высушивания, поворотом оси до упора (планка 10 касается регулировочных винтов 12), лодочка вводится в пламя, параллельно его длине. Регулировочные винты устанавливаются таким образом, чтобы пламя целиком охватывало ту часть лодочки, где помещается образец. Везде использовалось пламя ацетилен-воздух. Пламя разогревает лодочку, происходит испарение образца и его дальнейшая атомизация. После записи флуоресцентного сигнала лодочка выводится из пламени, поднимается вверх и готова для следующего измерения. Весь цикл измерения занимает ~ 1,5 мин. Ток питания высокочастотного генератора, ширина щели монохроматора, напряжение на фотоэлектронном умножителе и отношение расхода воздуха на расход ацетилена выбираются оптимальными по отношению сигнал/шум.

Эталонные растворы получали растворением металлического цинка, кадмия, свинца и меди в смеси соляной и азотной кислот и последующим разбавлением бидистиллированной водой. Необходимые для измерения концентрации получали дальнейшим разбавлением головных растворов. Чистота металлических эталонов была - 99,99%. Эталонный раствор Na получали растворением NaCl в чистой воде.

### Результаты исследования и их обсуждение

Регистрограммы полученных сигналов импульсной атомной флуоресценции приведены на рис. 3. Там же построен градуировочный график рис. 3(б) на основании измерений, приведенных на рис. 3(а). Среднеквадратичная ошибка определения концентрации дает величину  $Sr=13\%$  для  $n=9$  измерений. Предел обнаружения элементов составляет Zn -  $3 \cdot 10^{-11}$  г при  $C_{Zn} = 0,04$  мкг/мл, Cd -  $1 \cdot 10^{-12}$  г при  $C_{Cd} = 0,001$  мкг/мл и Pb -  $3 \cdot 10^{-9}$  г при  $C_{Pb} = 1$  мкг/мл. Объем вводимого раствора составлял 10-100 мкл.

Нами изучено влияние избыточного количества NaCl на импульсную флуоресценцию кадмия. Брали раствор Cd с концентрацией  $C = 0,0023$  мкг/мл и микропипеткой наносили на лодочку объемом 50 мкл. Затем измеряли импульсные сигналы флуоресценции. Аналогично измеряли флуоресцентные сигналы при одновременном распылении в пламени раствора NaCl с концентрацией  $C = 2$  мг/мл. Как было показано, ни раствор NaCl, ни дистиллированная вода не оказывают заметного влияния на аналитический сигнал импульсной флуоресценции Cd.



Для сравнения предлагаемого способа анализа с другими методами был проведен анализ цельной крови человека на содержание цинка с помощью описываемого атомно-флуоресцентного спектрометра, как с атомизатором распылитель-пламя, так и с помощью танталовой лодочки. С этой целью образцы крови высушивали лиофильно. Затем сухие образцы крови взвешивали в количестве  $\sim 80$  мг, помещали в чистые пробирки и наливали по 1 мл концентрированной азотной кислоты (хч). Такое же количество кислоты наливали в контрольные пробирки для проверки на возможное загрязнение кислотой. После растворения образцов объем доводился бидистиллированной водой до 10 мл. Результаты измерения сравнивали с результатами, полученными с помощью нейтронно-активационного анализа (таблица 1).

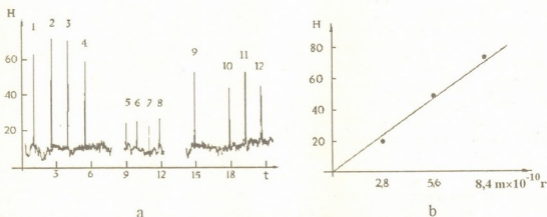


Рис.3. Регистрограммы сигналов флуоресценции при испарении пробы с танталовой лодочки.  $H$  - величина сигнала флуоресценции в относительных единицах.  $t$  - время в минутах.

(а). Флуоресценция кадмия  $C=0,028$  мкг/мл,  $V=30$  мкл для сигналов (1-4),  $V=10$  мкл для сигналов (5-8) и  $V=20$  мкл для сигналов (9-12).

Таблица 1

Результаты анализов цинка в цельной крови человека, проведенных методами нейтронно-активационного анализа и атомной флуоресценцией, мкг/г сухого веса

№ образца	распылитель-пламя	танталовая лодочка-пламя	нейтронно-активационный анализ
1	28	20	24
2	30	29	25
3	27	18	26
4	34	30	22
5	29	22	29
6	27	35	26
среднее	$29 \pm 1,5$	$26 \pm 3,1$	$26 \pm 1$
$\Delta X$	1,5	3,1	1,0

Для проведения нейтронно-активационного анализа те же самые образцы крови высушивали лиофильно. Из высушенных образцов формировали таблетки весом  $\sim 30$  мг. Прессованные таблетки упаковывали в специальные алюминиевые кассеты и вместе со

стандартами сравнения облучали в охлажденном канале ядерного реактора интегральным потоком нейтронов  $\sim 2 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>. Облученные образцы и стандарты переупаковывались в миниатюрные плексигласовые капсулы и подвергались  $\gamma$ -спектрометрическому исследованию. Измерения проводились через 10 дней после прекращения облучения на полупроводниковом Ge (Li) детекторе высокого разрешения и эффективности [8].

Полученные результаты показывают, что способ атомно-флуоресцентной спектрометрии с атомизатором танталовая лодочка-пламя обладает экспрессностью и высокой чувствительностью для легкоиспаряемых элементов. Разброс измерений, по-видимому, объясняется формой танталовой лодочки. В число определяемых элементов входят как Zn, Cd, Pb, так и Ag, Bi, Tl и другие легкоиспаряемые элементы. Возможно улучшить чувствительность определения указанных элементов и к их числу добавить еще более труднолетучие элементы Mn, Ni, Cu, Co, Fe и другие, применяя дополнительный нагрев лодочки, например, электрический. Предложенный метод, несомненно, обладает большой перспективностью для анализа биологических образцов, когда количество анализируемого объекта составляет единицы миллиграмма или даже меньше.

Институт физики АН Грузии

Поступило 11.10.1996.

### საკრედიტო

## ატომურ-ფლუორესცენციური სპექტრომეტრი ატომიზატორით ტანტალის ამორთქლებელი - ალი

### რეზიუმე

კონსტრუირებულია ატომურ-ფლუორესცენციური სპექტრომეტრი ატომიზატორებით მფრქვევანა-ალი და ტანტალის ამორთქლებელი-ალი ამგზნები სინათლის ინტენსიურობის მოდულაციით.

მიღწეულია შემდეგი აღმოჩენის ზღვრები Zn, Cd, Cu, Pb და Na შესაბამისად, 0,008 მკგ/მლ; 0,004 მკგ/მლ; 0,01 მკგ/მლ და 0,2 მკგ/მლ. მფრქვევანა-ალის ატომიზატორის გამოყენებისას. ტანტალის ამორთქლებელი-ალის ატომიზატორის გამოყენებისას მიღწეულია შემდეგი აღმოჩენის ზღვრები: Zn -  $3 \cdot 10^{-11}$  გ, Cd -  $1 \cdot 10^{-12}$  გ და Pb -  $3 \cdot 10^{-9}$  გ.

მეთოდი პერსპექტიულია ისეთი ნიმუშების ანალიზისას, რომელთა რაოდენობა ძალიან მცირეა.

A.RCHEULIHVILI

## ATOMIC-FLUORESCENT SPECTROMETER WITH A TANTALUM-FLAME ATOMIZER

### Summary

An atomic-fluorescent spectrometer with nebuliser-flame and tantalum boat-flame atomizer has been designed with the modulation of activation light intensity. Detection limits of Zn, Cd, Cu, Pb and Na elements are achieved to be equal to 0,008 g/ml, 0,04 g/ml, 0,01 g/ml, 0,1g/ml and 0,2 g/ml, respectively on using the nebuliser-flame

atomizer. When using tantalum boat-flame atomizer the following detection limits were achieved: Zn -  $3 \cdot 10^{-11}$  g, Cd -  $1 \cdot 10^{-12}$  g and Pb -  $3 \cdot 10^{-9}$  g.

The method is promising, especially when small quantities are being analyzed.

#### ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Ригин В.И.* Ж. аналит. химии, 1979, 34, 261.
2. *Ригин В.И.* Ж. аналит. химии, 1980, 35, 64
3. *Ригин В.И., Симкин Н.М., Толкачиков Ю.Б.* Заводск. лаборатория, 1980, 46, 8 718.
4. *Стахеев Ю.И., Стахеева С.А.* Заводск. лаборатория, 1976, 42, 2, 144.
5. *Разумов В.А.* Ж. аналит. химии, 1977, 32, 3, 596.
6. *Бетин Ю.П., Верховский Б.И., Канунникова В.И., Майзиль Э.У., Сатарина Г.И.* Ж. прикл. спектроскопии, 1971, 15, 4, 583.
7. *Ригин В.И., Ригина И.В.* Ж. аналит. химии, 1979, 34, 6, 1121.
8. *Кучаева Н.Е.* Сообщения АН ГССР, 1988, 130, 2, 305.



შპს 541.663.461.2

რ.თუშუაშვილი, მ.ამარაშვილი

### დარიზანზემცველი წყლებიდან ლითონური დარიზანის მიღება რეაგენტული მეთოდით

წარმოების განვითარების ინტენსიურმა ზრდამ დღის წესრიგში დააყენა საწარმოო ჩამდინარე წყლების გასუფთავების საკითხი ნერთებისაგან, რომლებიც ხშირ შემთხვევაში წარმოადგენენ მომწამლავ და ძნელად ხსნად ნივთიერებებს, როგორცაა საღებავები, ციანიდები, ვერცხლისწყლის მარილები და ა.შ. ყურადსაღებია ისეთი ჩამდინარე საწარმოო წყლების გაწმენდა სხვადასხვა ლითონების იონებისაგან, რომლებიც იძლევა საშუალებას, ხშირ შემთხვევაში, ეკოლოგიური საკითხების გადაჭრასთან ერთად მივიღოთ ძვირად ღირებული ლითონები ან მათი მარილები.

ამ კუთხით ინტერესს წარმოადგენს რაჰის სამთო-ქიმიური ქარხანა, სადაც წარმოებს დარიზანის მადნის გადამუშავება.

საკითხის გადასაჭრელად შესაძლებელია როგორც არსებული ტექნოლოგიების შეცვლა, აგრეთვე მათი სრულყოფა.

ბოლო წლებში ჩამდინარე წყლების გასუფთავების ერთ-ერთ მძლავრ საშუალებად გამოიყენება რადიაციულ-ქიმიური მეთოდი [1-3]. სახელდობრ, დარიზანის შემცველი ჩამდინარე წყლების გასუფთავების საკითხს ეძღვნება [4-6] შრომები.

ჩვენს მიერ შემუშავებულია დარიზანზემცველი მადნების გადამუშავების ახალი ტექნოლოგიები ოზონური და რეაგენტული მეთოდებით დარიზანზემცველი მარილების და ლითონური დარიზანის მისაღებად [7].

ჩამდინარე წყლებიდან ლითონური დარიზანის მიღების რეაგენტულ მეთოდში ლითონური დარიზანის მისაღებად გამოყენებული იქნა კალიუმის და ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტის, რომელიც გამოიყენება აგრეთვე მცირე რაოდენობის დარიზანის განსაზღვრისათვის ანალიზურ ქიმიასში [8].

დადგენილია As (III) და As (V) იონების ლითონურ მდგომარეობამდე აღდგენის ოპტიმალური პირობები (ხსნარის pH, ტემპერატურა, დარიზანის იონებისა და ჰიპოფოსფიტის კონცენტრაცია). დადგენილია, რომ რეაქციის მიმდინარეობის პირობები (ტემპერატურა) ძლიერ არის დამოკიდებული დარიზანის იონებისა და ჰიპოფოსფიტის კონცენტრაციისა და სარეაქციო არეზე. რაჰის სამთო-ქიმიური ქარხნიდან აღებული წყლები ძლიერი მჟავიანობით ხასიათდებიან, ამიტომ არ საჭიროებს დამატებით შემჟავებას. კვლევა ჩატარებულია დარიზანის იონების კონცენტრაციის ცვლილების ფართო ზღვრებში (0,10 - 5,00 M). დადგენილია, რომ 0,16 M -ის და უფრო დაბალი კონცენტრაციის შემცველ მჟავე ხსნარებში ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტის დამატებისას დარიზანის აღდგენა ჩვეულებრივ პირობებში არ მიმდინარეობს, საჭიროა დუდილის ტემპერატურამდე გაცხელება, ხოლო 0,16 M კონცენტრაციის ზემოთ დარიზანის აღდგენა მიმდინარეობს გაცხელების გარეშე (თანაფარდობა დარიზანსა და ჰიპოფოსფიტს შორის შეადგენს 1:2,6 შესაბამისად).

დარიზანის აღდგენა მიმდინარეობდა ~ 100% გამოსავლით. მიღებული ნიმუში ხასიათდება მაღალი სისუფთავით, რასაც (As - 99,998; Si - 0,001; Cu - 0,0006 - მასური წილი % -ში) ადასტურებს ატომურ-ანალიზური ანალიზის შედეგები.



ანალოგიურად მიმდინარეობს ლითონური დარიშხანის აღდგენა რეაგენტული მეთოდით დარიშხან (III) ოქსიდიდან, რომელიც მიღებულია სულფიდური მადნებიდან თერმული დამუშავებით.

როგორც ზემოთ ავლინებთ, რეაგენტად გამოყენებული იქნა, როგორც კალიუმის, ისე ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტი. ნატრიუმის კათიონის კალიუმით შეცვლა იყო მიზანდასახული. დარიშხანის იონის სრული აღდგენის შემდეგ დარჩენილი ხსნარიდან ჩვენს მიერ მიღებულია ფოსფატები, რომლებიც, როგორც ცნობილია, ეფექტურ სასუქებს წარმოადგენენ, ხოლო კალიუმის იონები მცენარეების გამოზამთრებას უწყობს ხელს.

ამრიგად, რეაგენტული მეთოდით ოთახის ტემპერატურაზე შეიძლება მივიღოთ ძვირადღირებული ლითონური დარიშხანი, ამასთანავე მოწოდებული მეთოდი გვაძლევს საშუალებას გადავჭრათ მწვავე ეკოლოგიური პრობლემა - გარემოს დაბინძურების თავიდან აცილება.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 24.12.1995

R.G. TUSHURASHVILI, M.I. MAMARDASHVILI

**РЕАГЕНТНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЫШЬЯКА ИЗ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД**

Резюме

Предложен реагентный метод восстановления ионов мышьяка из сточных вод Рачинского горно-химического завода до металлического состояния.

Установлены оптимальные условия получения металлического мышьяка (рН среды, концентрация мышьяка и восстановителя, температура).

Указана целесообразность замены катиона натрия катионом калия в восстановителе с целью дальнейшего использования фильтрата в качестве удобрения.

Данные спектрального анализа указывают на высокую чистоту полученного металлического мышьяка.

R. TUSHURASHVILI, M. MAMARDASHVILI

**THE REAGENT METHOD OF THE OBTAINING OF METALLIC ARSENIC FROM ARSENIC-CONTAINING SEWAGES**

Summary

The reagent method of the reduction of arsenic ions to metallic state from sewages of Racha mining-chemical factory has been proposed.

The optimal conditions of obtaining the metallic arsenic (pH, arsenic and reagent concentrations, temperature) have been established.

The expediency of the substitution of sodium cation by potassium cation in the reductant has been noted for the aim of the further application of the filtrate as fertilizer.

The data of spectral analysis are indicative of the high purity of the obtained metallic arsenic.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Лю Э., Макаров И.Е., Пикаев А.К. Химия высоких энергий, 1983, 17, 1. 50-55.
2. Гоголев А.В., Макаров И.Е., Пикаев А.К. Химия высоких энергий, 1984, 18,5,429-432.
3. Нанобашвили Е.М. Радиолит сернистых соединений, часть VI, Тбилиси, Мецниереба, 1981,123 с.
4. Мамардашвили М.И., Тушурашвили Р.Г., Бахтадзе И.Г. Сообщения АН Груз. ССР, 1991, 142, 1.
5. Mamardashvili M.I., Bakhtadze I.G., Nanobashvili E.M. Symp. on Radiation Chemistry, Budapest, 1982, 325.
6. Мамардашвили М.И., Тушурашвили Р.Г. Тез. докл. V Всесоюзного совещания "Радиационные гетерогенные процессы", Кемерово, 1990.
7. Модифицирование радиационными методами в органических и неорганических системах. ИНХЭЛ АН ГССР, 1991. Отчет о научно-исследовательской работе.
8. Немодрук А.А. Аналитическая химия элементов. Мышьяк. М.: Наука, 1976, 241.



Р.Г. ТУШУРАШВИЛИ, Н.М. ЧИКВАИДЗЕ, М.В. ПАНЧВИДЗЕ,  
Н.А. АСЛАНИШВИЛИ

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Интенсивная добыча и переработка меди, а также развитие производств, связанных с химической и электрохимической обработкой меди, обуславливают образование большого количества сточных вод (СВ), загрязненных как остатками меди, так и целым рядом других вредных примесей. Это, в свою очередь, вызывает высокую токсичность СВ. Поэтому остро встала проблема очистки и обезвреживания СВ как от ионов тяжелых металлов, так и от примесей, образующихся в процессе добычи и технологической переработки меди. При этом, к очистке СВ от ионов тяжелых металлов предъявляются особо жесткие требования. Так, для меди (II) и цинка предельно допустимая концентрация соответствует 1 мг/л, а для никеля (II) - 0,1 мг/л [1].

Однако, применяемые в настоящее время способы очистки СВ от ионов тяжелых металлов характеризуются рядом недостатков, связанных с высокими энергетическими затратами, а также осаждением их в виде гидратов окислов. Они не обеспечивают полной очистки. Указанные обстоятельства делают используемые на сегодняшний день методы малоэффективными и требуют разработки более совершенных способов очистки СВ [2, 3].

Настоящая работа посвящена исследованию процессов восстановления ионов меди (II) до металлического состояния из СВ перерабатывающих и гальванических производств, что наряду с решением экологической проблемы дает возможность извлечения мелкодисперсного дорогостоящего металла высокой чистоты.

Для выделения металлической меди из водных растворов солей нами предлагается использование такого высокоэффективного восстановителя как гипофосфит натрия. Установлены оптимальные условия извлечения ионов меди (II) из растворов солей, изучено влияние концентрации ионов меди (II), гипофосфита натрия, температуры, а также pH среды на процесс восстановления ионов меди (II).

Данные по влиянию pH среды на реакцию восстановления ионов меди (II) показывают, что процесс извлечения меди при прочих равных условиях существенно зависит от величины pH, причем, кривая зависимости проходит через максимум, соответствующий pH=2,2 (рис.1), при котором наблюдается практически полное извлечение ионов меди (II). С увеличением pH эффективность восстановления ионов меди резко снижается и уже при pH=4,0 процесс восстановления практически не наблюдается.

Экспериментальные данные показывают, что увеличение концентрации Cu (II) в системе  $\text{CuSO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_2$  приводит к увеличению скорости

восстановления меди (II), причем характер кривых превращения не меняется. Полученные результаты показывают, что с увеличением концентрации меди (II) скорость реакции восстановления возрастает, достигая полного извлечения меди при концентрации  $\text{CuSO}_4$  в исходном растворе 0,05 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации меди (II) в исследуемом растворе на скорость реакции влияния не оказывает (табл.1).

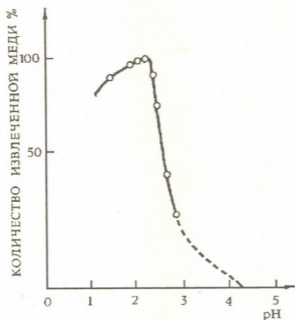


Рис. 1. Зависимость количества извлеченной меди (II) от pH среды.

Таблица 1.

Влияние концентрации раствора на процесс восстановления ионов меди (II) в системе  $\text{CuSO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_2$  (мольное соотношение 1:5),  $T=328\text{K}$ .

Концентрация меди (II), моль/л	Время экспозиции, час	$\Delta C$ $10^{-2}$ моль/л	Количество извлеченной меди, %
0,010	944	0,085	8,55
0,015	485	0,570	38,5
0,020	963	1,00	50,0
0,025	965	2,10	75,0
0,030	482	2,80	86,5
0,035	962	3,45	97,0
0,040	481	4,30	97,7
0,045	239	4,78	97,95
0,050	118	5,83	99,15
0,055	118	5,83	99,15

При фиксированной концентрации меди (II) в исходном растворе скорость процесса восстановления металла с ростом концентрации





гипофосфита натрия резко возрастает. Экспериментально установлено, что оптимальным условием восстановления меди (II) гипофосфитом натрия является мольное соотношение  $\text{Cu (II) : NaH}_2\text{PO}_2=1:3$ . Таким образом, исследование влияния концентрации гипофосфита натрия дает возможность выбора необходимой концентрации восстановления для обеспечения полного извлечения металлической меди.

С целью изучения влияния температуры на процесс восстановления меди (II) исследовалась система:  $\text{CuSO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_2$  в интервале температур 293-333К. Согласно полученным данным, количество извлеченной меди при прочих равных условиях увеличивается с ростом температуры. Так, например, при равном времени экспозиции при 293К имеет место лишь незначительное превращение меди (II) - 10,2%, тогда как при 333К наблюдается практически полное извлечение меди(II) из СВ. Однако, при комнатной температуре возможно практически полное извлечение меди лишь за счет увеличения времени экспозиции. Так, при 293К выход превращения меди (II) достигает 99% при времени воздействия восстановителя ~ 188 ч.

Получение металлической меди (с содержанием 99,7%) в виде порошка красноватого цвета подтверждается методами атомно-абсорбционного и рентгеноструктурного анализом.

Таким образом, используемый восстановитель - гипофосфит натрия позволяет практически полностью извлечь металлическую медь из водных растворов ее солей.

Институт неорганической химии  
и электрохимии им.Р.И.Агладзе  
АН Грузии

Поступило 26.07.1996

რ.თუშურაშვილი, ნ.ჩიკვაიძე, მ.პანჩვიძე, ნ.ასლანიშვილი

**სპილენძი(II)-ის გამოყოფა წყალხსნარებიდან რეაგენტული მეთოდით**

რეზიუმე

მოწოდებულია სპილენძი(II)-ის გამოყოფა მისი წყალხსნარებიდან რეაგენტული მეთოდით. აღმდგენლად გამოყენებულია ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტი. დადგენილია სპილენძის აღდგენის ოპტიმალური პირობები.

R.TUSHURASHVILI, N.CHIKVAIDZE, M.PANCHVIDZE, N.ASLANISHVILI

**THE SEPARATION OF THE COPPER (II) FROM THE AQUEOUS SOLUTIONS BY REAGENT METHOD**

Summary

The reagent method of the copper (II) separation from its aqueous solutions has been proposed. The sodium hypophosphite has been used as a reductant. The optimal conditions of the copper reduction have been established.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Правила охраны поверхностных вод, загрязненных сточными водами. М.: Химия, 1975.

2. *Смирнов Д.Н., Генкин В.Е.* Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1989, с.224.
3. *Kostura I.D.* Recovery and treatment of plating and anodizing waster plating and Surface Finish, 1980, 67, 8. p. 52-54.

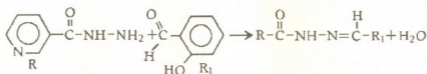
УДК 541.49

Г.В.ЦИНЦАДЗЕ, Р.Ш.КУРТანიДЗЕ, Л.И.СХИРтЛАДЗЕ, М.Г.ЦИНЦАДЗЕ,  
М.М.АБАШИДЗЕ, Л.Б.БЕРЕЖИАНИ

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДАНИДОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИКОТИНГИДРАЗОНОМ САЛИЦИЛАЛЬДЕГИДА (НГСА)

В настоящей работе изложены результаты синтеза и исследования структур комплексов роданидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), цинка и кадмия с азометином, полученном на основе гидразида никотиновой кислоты с салицилальдегидом (НГСА).

НГСА получили следующим образом. К нагретому до кипения этанольному раствору гидразида никотиновой кислоты при перемешивании с помощью магнитной мешалки по каплям добавляли салицилальдегид в молярном соотношении гидразид: альдегид = 1:1,2. Избыток альдегида брался для увеличения выхода продукта реакции, т.е. НГСА. Реакция протекает по схеме



Полученную реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, а затем выдерживали в течение суток. Выпавший за этот отрезок времени осадок отсасывали на воронке Шотта с последующим промыванием на фильтре этанолом и сушкой в термостате при 70-80<sup>0</sup>С. Выход продукта составлял ~ 95% от теоретического.

К предварительно отфильтрованным этанольным раствором роданидов при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки приливались горячие этанольные растворы НГСА в молярных соотношениях соль : НГСА = 2:1,1 :1,1:2. Осадки комплексов металлов с НГСА выделялись из реакционных смесей по мере прибавления раствора лиганда к растворам солей. Затем осадки отсасывались на воронках Шотта, промывались на фильтре небольшими порциями (10 - 15 мл) холодного этанола и сушились в термостате при 60 - 70<sup>0</sup>С, а затем в вакуум-эксикаторе над СаСl<sub>2</sub>.

Результаты элементного анализа, физических и физико-химических исследований соответствуют приведенным ниже формулам синтезированных комплексных соединений.

- [Mn(НГСА)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (I), [Co(НГСА)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (II),  
[Co(НГСА)(NCS)<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (III), [Co(НГСА - 2H)NCS] (IV),  
[Co<sub>2</sub>(НГСА)(NCS)<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O] (V), [Ni<sub>2</sub>(НГСА)<sub>3</sub>(NCS)<sub>4</sub>]-4H<sub>2</sub>O (VI),  
[Ni(НГСА - H)(NCS)-H<sub>2</sub>O] (VII), [Zn(НГСА)(NCS)<sub>2</sub>-0,5H<sub>2</sub>O]-1,5H<sub>2</sub>O (VIII),  
[Zn(НГСА - H)(NCS)-H<sub>2</sub>O] (IX), [Cd(НГСА)(NCS)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O] (X).



У всех комплексов с НГСА роданогруппа находится во внутренней сфере в изотиоцианатной форме. Подтверждением тому является наличие в ИК спектрах полос в области  $2100$  и  $470 \text{ см}^{-1}$  [1,2]. Только у комплекса кадмия (X) наблюдается низкочастотный сдвиг полосы "амид - 1" на  $20 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со свободным лигандом и находится в области  $1648 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет предположить возникновение связи металл-кислород карбонильной группы.

Для серии комплексов (III -V, VIII) характерно возникновение связи металл-азот азотининовой группы, так как полоса некоординированного НГСА  $\nu(\text{C}=\text{N})$  при  $1611 \text{ см}^{-1}$  сдвигается в низкочастотную область на  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  [3-5].

В комплексах (IV, IX) интенсивная полоса, характерная для свободного НГСА в области  $3485 \text{ см}^{-1}$  и отнесенная к  $\nu(\text{OH})$  фенильного кольца, исчезает, что позволяет предположить замещение атома водорода на ион металла в гидроксильной группе.

В комплексах (IV, VII) лиганд выступает в имидольной форме с замещением водорода на металл, так как отсутствует интенсивная полоса в области  $1660 - 1670 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к "амиду - 1" [5].

Координация через азот гетероцикла осуществляется лишь у комплексов (V-X). Это утверждение можно объяснить следующими изменениями в ИК спектрах вышеупомянутых комплексов в сравнении со свободным НГСА. Валентные колебания кольца некоординированного НГСА, обнаруженные в области  $1575$  и  $1596 \text{ см}^{-1}$ , сдвигаются в высокочастотную область. Однако однозначно трактовать их высокочастотный сдвиг в комплексах некорректно из-за наложения полос колебаний  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Частоту при  $632 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре НГСА можно отнести к пиридоновому кольцу; для этих частот характерно повышение на  $15-20 \text{ см}^{-1}$  при координации через гетероатом азота [6], что и наблюдается в спектрах комплексов (V - X). Отсутствие у части комплексов координации металл-азот гетероцикла, по-видимому, обусловлено нахождением азота гетероцикла относительно (C=O) группы в мета-положении, а поэтому мезомерный эффект карбонильной группы здесь ослаблен.

Полоса свободного лиганда в области  $3485 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям гидроксильной группы при фенильном кольце. В комплексах (I-III, V и X) наблюдается значительный сдвиг этой полосы в низкочастотную область на  $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ , что предполагает осуществление координации центрального иона с атомом кислорода гидроксильной группы фенильного кольца [7].

Молекулы воды входят как во внутреннюю, так и внешнюю сферу комплексов. Термографическое исследование комплексов показывает, что первый эндозффект происходит в довольно широком интервале  $70 - 190^\circ\text{C}$ , что позволяет предположить вхождение части молекул воды во внутреннюю сферу.

Комплекс (IV), по-видимому, содержит ион кобальта со степенью окисления +3, который образуется путем окисления  $\text{Co}^{2+}$  в процессе синтеза.



ზოგიერთი ლითონების როდანიდების კომპლექსური ნაერთები  
სალიცილალდეჰიდის ნიკოტინოილჰიდრაზონთან (სანჰ)

რეზიუმე

სინთეზირებულია მანგანუმის (II), კობალტის (II), ნიკელის (II), თუთიის და კადმიუმის კომპლექსური ნაერთები სანჰ-თან. შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების მეშვეობით დადგენილია ჰიდრაზონის კოორდინაციული ბმა ლითონებთან.

G.TSINTSADZE, R.KURTANIDZE, L.SKHIRTLADZE, M.TSINTSADZE, M.ABASHIDZE,  
L.BEREZHIANI

**RHODANIDE COMPLEXES OF SOME METALS WITH  
SALICYLALDEHYDE NICOTINOILHYDRAZONE (SANH)**

Summary

Manganese (II), cobalt (II), nickel (II), zinc and cadmium rhodanide complexes with SANH have been synthesized. Metal-hydrazone coordination linkage has been defined by using of infrared spectroscopy.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Мачхошвили Р.И., Гогитидзе Д.А., Щелоков Р.Н., Шамилишвили О.Х.* 1987, т.32, 10, с.2409.
2. *Цицაძე Г.В.* Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов. ГПИ, Тбилиси, 1974, с.26.
3. *Pelizzi C., Pelizzi G.* Inorg. Chimica Acta, 1976, v. 18, p. 139.
4. *Narang K.K., Lal R.A.* Current Sci., 1977, v.46, #9, p. 294.
5. *Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я., Цицაძე Г.В., Петриашвили Ж.Д.* Координац. химия, 1975, т.1, вып.4, с.525.
6. *Цивадзе А.Ю., Чигогидзе Н.Ш., Харитонов Ю.Я.* Координац. химия, 1978, т.4, вып.8, 1239.
7. *Dutta R.L., Sarkar A.K.* J.Inorg. Nucl.chem., 1981, v.43.



УДК 541.49.

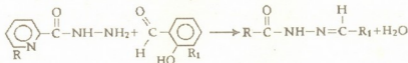
Г.В.ЦИНЦАДЗЕ, Р.Ш.КУРТანიДЗЕ, М.Г.ЦИНЦАДЗЕ, Л.И.СХИРТЛАДЗЕ,  
 М.М.АБАШИДЗЕ

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДАНИДОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИКОЛИНГИДРАЗОНОМ САЛИЦИЛАЛЬДЕГИДА (ПГСА)

В последние два десятилетия комплексы сложных органических веществ, содержащих азометиновую группировку, привлекли внимание специалистов в области бионеорганической химии, так как была обнаружена их высокая физиологическая активность, заключающаяся, в основном, в противотуберкулезном, психотропном и противоопухолевом воздействии. Будучи полидентатными лигандами азометины дают с "металлами жизни" самые разнообразные по количественному и геометрическому составу комплексы, отличающиеся более высокой биологической активностью нежели у незакомплексованных органических веществ.

Целью настоящей работы являлось получение, исследование структуры и некоторых физико-химических характеристик неописанных в литературе координационных соединений роданидов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка с азометином, полученным на основе пиколингидазона салицилальдегида.

Реакции конденсации гидразида пиколинкарбоновой кислоты с салицилальдегидом проводились в этанольной среде. К нагретому до кипения этанольному раствору гидразида при перемешивании (с помощью магнитной мешалки) добавлялся по каплям салицилальдегид в молярном соотношении гидразид: альдегид = 1 : 1,2. Избыток альдегида брался для увеличения выхода продукта реакции. Реакция протекает по схеме:



Полученная смесь охлаждалась до комнатной температуры и выдерживалась для кристаллизации в течение суток. Выпавший осадок затем отмывался на воронке Шотта, промывался на фильтре этанолом и сушился в термостате при 70-80<sup>0</sup>С. Выход продукта конденсации составлял 94-95% от теоретического.

Реакции комплексообразования роданидов марганца (II), кобальта(II), никеля (II), цинка с ПГСА проводились в среде этанола при молярных соотношениях роданид: ПГСА = 2:1, 1:1, 1:2. К предварительно отфильтрованным этанольным растворам солей при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки приливались горячие этанольные растворы ПГСА в указанных



молярных соотношениях. Осадки выпадали в результате 8-30 суточной кристаллизации реакционных растворов, при которой большая часть этанола (2/3 первоначального объема) испарялась на воздухе. Выпавшие осадки комплексов отсасывались на воронках Шотта, промывались на фильтрах небольшими порциями (10-15 мл) холодного этанола и сушились в термостате при 60-70<sup>0</sup>С, а затем в вакуум-эксикаторе над СаСl<sub>2</sub>.

Результаты элементного анализа и спектральных исследований соответствуют приведенным ниже формулам синтезированных комплексных соединений: [Mn(ПГСА)(NCS)<sub>2</sub>·Mn(ПГСА-H)(NCS)·H<sub>2</sub>O] (I), [Mn(ПГСА)(ПГСА-H)(NCS)]<sub>n</sub> (II), [Co(ПГСА-2H)·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NCS (III), [Ni(ПГСА-H)NCS] (IV), [Zn(ПГСА-H)NCS] (V).

Полученные комплексы (I-V) отличаются многообразием структур. Подтверждением тому являются данные ИК спектральных исследований. Общим для всех комплексов является координирование центральных ионов (ц.и.) с азотом гетероцикла, так как полоса валентных колебаний колец, обнаруженная в свободном лиганде при 1000 см<sup>-1</sup>, в комплексах претерпевает смещение в высокочастотную область на 16-30 см<sup>-1</sup> [1]. Такое без исключения координирование, по-видимому, вызвано тем, что группа (>C=O), обладающая отрицательным мезомерным эффектом (-M), создает повышенную электронную плотность в орто-положении, где и расположен азот гетероцикла и, как следствие, повышает его электронодонорную активность (основность). Правда, что касается комплекса (I), полученного при соотношении исходных компонентов 1:1, один из лигандов не принимает участия в образовании координационной связи азота кольца с ц.и., так как полосы валентных колебаний колец, обнаруженные в свободном лиганде при 984 и 1000 см<sup>-1</sup>, в комплексе обнаруживают себя при 984, 1000 и 1029 см<sup>-1</sup>. Полосы эти обусловлены тем, что не все лиганды связаны с ц.и. через атом азота гетероцикла [1]. Это, по всей вероятности, обусловлено правилом циклов Чугаева. С другой стороны, во всех комплексах, за исключением (III), все роданогруппы входят во внутреннюю сферу в изотиоцианатной форме, т.е. координируются с ц.и. через атом азота. Доказательством тому являются полосы ν(CN), лежащие в интервале 2070 - 2080 см<sup>-1</sup>, δ(NCS) ~ 480 см<sup>-1</sup>, ν(CS) ~ 810 см<sup>-1</sup> [2,3].

У кобальтового комплекса (III) группа NCS<sup>-</sup> вероятнее всего находится во внешней сфере: ν(CN) ~ 2064 см<sup>-1</sup>, δ(NCS) ~ 468 см<sup>-1</sup> [4].

Интенсивная полоса свободного лиганда при 1288 см<sup>-1</sup> сдвигается во всех комплексах, кроме (IV), в высокочастотную область на 20-25 см<sup>-1</sup>, что присуще валентным колебаниям ν(C-O) фенола, при замещении атома водорода на металл [5,6]. Кроме того при 580 см<sup>-1</sup> полоса служит дополнительным подтверждением образования связи металл-кислород (фенола) [7,8]. В спектре комплекса никеля отсутствует полоса в области 580 см<sup>-1</sup>, что исключает возникновение связи упомянутого выше типа.

Анализ спектра комплекса [1] показал, что в области 3500 см<sup>-1</sup> возникает широкая полоса по форме не похожая на ν(OH) свободного ПГСА при 3480 см<sup>-1</sup>. Поэтому однозначно отнести полосу комплекса к

$\nu(\text{OH})$  фенила будет неверно, т.к. ее перекрывают валентные колебания (О-Н) молекул воды. Однако в области  $1304 \text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная полоса с перегибом при  $1288 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый дублет в комплексе, по-видимому, вызван тем, что только в одном из лигандов происходит замещение водорода при гидроксильной группе фенильного кольца на атом марганца.

Во всех комплексах, за исключением (V) осуществляется связь металл-азот азометиновой группы. Подтверждением тому является низкочастотный сдвиг интенсивной полосы свободного лиганда при  $1616 \text{ см}^{-1}$ , характерной для  $\nu(\text{C} = \text{N})$  на  $4-12 \text{ см}^{-1}$  [9]. Однако столь незначительное смещение тем не менее имеет дополнительное подтверждение в пользу образования связей металл-азот азометиновой группы сдвигом полосы "амид - II", найденной в некоординированном ПГСА при  $1528 \text{ см}^{-1}$ , основной вклад в которую вносит  $\nu(\text{C} - \text{N})$ , в высокочастотную область у комплексов до  $1540-1550 \text{ см}^{-1}$  [10].

В комплексе цинка валентные колебания азометиновой группы не претерпевают изменений и находятся в области  $1616 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того полоса "амид - II", проявляемая у свободного лиганда при  $1528 \text{ см}^{-1}$ , смещается в низкочастотную область до  $1520 \text{ см}^{-1}$ , т.е. все это позволяет исключить возможность возникновения связи металл-азот азометиновой группы [9,10]. Кроме того, только у комплекса цинка осуществляется связь металл-кислород карбонильной группы, т.к. у этого комплекса полоса "амид - I", присущая свободному ПГСА при  $1656 \text{ см}^{-1}$ , смещается в комплексе в низкочастотную область на  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  [11]. Дополнительным тому подтверждением может служить также сдвиг, проявляемый у свободного лиганда  $\nu(\text{NN})$  при  $1032 \text{ см}^{-1}$ , в высокочастотную область до  $1042 \text{ см}^{-1}$  [10].

В двух комплексах, а именно, у (III) и (IV) лиганд проявляет себя в имидольной форме с замещением атомов водорода на металлы. Подтверждением сказанному является то, что в комплексах исчезает полоса "амид - I" в области  $1656 \text{ см}^{-1}$  [1]. Из сказанного следует, что лиганд в комплексе выступает в таутомерной имидольной форме. К тому же обнаружено, что в комплексе (IV) наблюдается широкая полоса при  $3376 \text{ см}^{-1}$ , тогда как полосы свободного ПГСА, соответствующие  $\nu(\text{OH})$  и  $\nu(\text{NH})$ , проявляются при  $3480$  и  $3232 \text{ см}^{-1}$ , что не исключает возникновение координационной связи никель-кислород ОН-группы фенильного кольца.

Кобальт в комплексе (III), по-видимому, в ходе синтеза окисляется до степени окисления +3.

**ზოგირბრუნველი ლითონების როდანიდების კომპლექსური ნაერთები  
სალიცილალდეჰიდის პიკოლინოილჰიდრაზონთან (საპპ)**

რეზიუმე

სინთეზირებულია მანგანუმის (II), კობალტის (II), ნიკელის (II) და თუთიის როდანიდების კომპლექსური ნაერთები საპპ-თან. შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების დახმარებით დადგენილია პიკოლინოილჰიდრაზონის კოორდინირების წესი ლითონებთან.

G. TSINTSADZE, R. KURTANIDZE, L. SKCHIRTLADZE, M. ABASHIDZE

**RHODANIDE COMPLEXES OF SOME METALS WITH  
SALICYLALDEHYDE PICOLINOILHYDRAZONE (SAPH)**

Summary

Manganese (II), cobalt (II), nickel (II) and zinc rhodanide complexes with SAPH have been synthesized. Metal-hydrazone coordination linkage has been established by using infrared spectroscopy.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я., Циццадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д.* Координац.химия, 1975, т.1, вып.4, с.525.
2. *Мачхошвили Р.И., Гогитидзе Д.А., Цолоков Р.Н., Шамилашвили О.Х.* ЖНХ, 1987, т.32, 10, с.2409.
3. *Циццадзе Г.В.* Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов. ГПИ, Тбилиси, 1974, с. 26,27.
4. *Химия псевдогалогенидов.* Под. ред. Голуба А.М., Келера Х., Скопенко В.В. Изд. при КГУ изд. объедин. "Виша школа", Киев, 1981, с.201.
5. *Balog J., Csarar J.* Acta Chimica (Budapest), 1976, v.88, 1, p.53.
6. *Зеленцов В.В., Сомова И.К., Курганидзе Р.Ш., Семанина Н.В.* Координац.химия, 1977, т.3 вып.12, с.1846.
7. *Symermann-Graid J., Willes D., Rubbo S.D., Edgar J.* Nature, 1955, 176, 34.
8. *Narang K.K., Aggarwal A.* Inorganica Chimica Acta, 1974, v.9, p.137.
9. *Nagand K.K. Lal R.A.* Current Sci. 1977, v.46, 9, p.294.
10. *Pelizzi C., Pelizzi G.* Inorg. Chimica Acta, 1976, v. 18, p. 139.



УДК 541.49

А.Д.НАПЕТВАРИДZE, М.Г.ЦИНЦАДZE, Н.П.ГОНГАДZE, Х.Д.ШАРАШИДZE,  
 Г.В.ЦИНЦАДZE

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА И КАДМИЯ С  
 ИЗОНИКОТИНАМИДОМ (ИНА)<sup>х</sup>**

Данная работа посвящена разработке методики синтеза координационных соединений цинка и кадмия с ИНА и исследования их ИК спектров поглощения. Ранее было показано, что в комплексах никеля (II) молекулы ИНА монодентатные и координируются с металлом через атомы азота гетероцикла [1]. Представляло интерес установить функции ИНА при замене никеля на цинк и кадмий. С этой целью были синтезированы хлоридные, йодидные и тиоцианатные комплексы цинка и кадмия и исследованы их свойства и строение.

Для получения координационных соединений к этанольным растворам хлоридов, йодидов и тиоцианатов цинка и кадмия добавляли по каплям при постоянном перемешивании этанольные растворы ИНА в мольном отношении 1:2. Полученные осадки или кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали. Выделенные в твердом виде соединения анализировали на металл, азот, углерод, водород и серу. Результаты химического анализа (среднее значение из трех определений) соответствует нижеприведенным формулам:

Найдено, %: Zn -17,02; Cl - 18,51; N - 14,35;  
 C - 37,30; H - 3,18

Для  $ZnCl_2L_2(H_2O)_{0,5}$  вычислено, %: Zn -16,78; Cl - 18,20; N 14,38;  
 C - 36,99; H - 3,37.

Найдено, %: Zn - 10,70; N - 9,88; C - 24,27;  
 H - 2,62,

Для  $ZnI_2L_2(H_2O)_2$  вычислено, %: Zn - 10,91; N - 9,35; C - 24,04;  
 H - 2,70,

Найдено, %: Zn - 14,57; S - 13,71; N - 18,50;  
 C - 36,60; H - 3,17

Для  $Zn(NCS)_2L_2(H_2O)_2$  вычислено, %: Zn - 14,16; S - 13,89;  
 N - 18,20; C - 36,40; H - 3,50,

Найдено, %: Cd - 25,94; Cl - 16,26; N - 12,56;  
 C - 33,62; H - 2,87,

Для  $CdCl_2L_2(H_2O)_{0,5}$  вычислено, %: Cd - 25,75; Cl-16,24; N - 12,84;  
 C - 33,01; H- 3,01

Найдено, %: Cd - 18,36; N - 9,48; C - 33,17;  
 H - 2,06

Для  $CdI_2L_2(H_2O)$  вычислено, %: Cd - 17,89; N - 8,92; C - 22,83;  
 H - 2,25

Найдено, %: Cd - 24,20; N - 13,80; C - 17,20;

<sup>х</sup> ИНА - азоникотингидразид 



Синтезированные соединения - порошки белого цвета или кристаллы, хорошо растворяются в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и метаноле.

ИК спектры поглощения ( $400-4000\text{ см}^{-1}$ ) записывали на спектрофотометре ИР-20. Применялась методика растирания образцов с вазелиновым маслом и в гексахлоробутадие.не.

Найденные в ИК спектрах колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и их предполагаемые отнесения приведены в таблице 1.

У ИНА имеются три атома азота, через которые могут осуществляться связи с металлами через атомы кислорода и азота амидных групп и через атом азота гетероцикла. Характерные для функциональных групп этого лиганда частоты колебаний будут по разному смещаться в зависимости от способа координирования. Так, например, в случае координирования лиганда с металлами через атомы азота гетероцикла высокочастотному смещению подвергается  $\nu_{\text{кольца}}$  [1].

Частоты  $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$  и  $\nu(\text{CO})$  для некоординированной ("свободной") молекулы ИНА составляют  $3335\text{ см}^{-1}$  и  $1690\text{ см}^{-1}$ ; соответственно, а  $\nu_{\text{кольца}}$  проявляются в области  $1560-1580\text{ см}^{-1}$ . Анализ данных ИК спектров поглощения комплексов цинка и кадмия показывает, что в области  $3110-3510\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы, низкочастотные компоненты которых относятся к  $\nu(\text{NH}_2)$  [1], высокочастотные компоненты - к  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  координированных молекул воды [2]. Частоты  $\nu(\text{NH}_2)$  в спектрах комплексов не меняются по сравнению с  $\nu(\text{NH}_2)$  некоординированных молекул ИНА, что указывает на то, что атомы азота  $\text{NH}_2$ -групп молекул ИНА не участвуют в координации с металлами. Не изменяются также частоты колебаний  $\nu(\text{CO})$  в спектрах комплексов (в спектрах комплексов даже повышаются и проявляются в области  $1710-1730\text{ см}^{-1}$ , см. таблицу 1), что отрицает участие в координации атома кислорода карбонильных групп молекул ИНА.

Частоты колебаний  $\nu_{\text{кольца}}$  в спектрах комплексов проявляются в области  $1570-1580\text{ см}^{-1}$ , которые несколько повышены и более интенсивные по сравнению со значениями  $\nu_{\text{кольца}}$  и интенсивности "свободных" некоординированных молекул ИНА. Это обстоятельство указывает на то, что молекулы ИНА в исследуемых комплексах монодентатные и координируются с металлами через атомы азота гетероцикла.

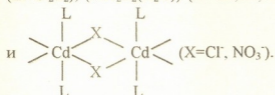
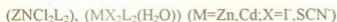
В отличие от хлоридов и йодидов цинка и кадмия с ИНА в спектрах тиоцианатных комплексов в области  $2105$  ( $2095\text{ п}$ ) для соединения цинка и  $2112\text{ см}^{-1}$  для комплекса кадмия проявляются интенсивные полосы, которые относятся к  $\nu(\text{CN})$  внутрисферных  $\text{SCN}$ -групп [2-4]. Частоты  $\nu(\text{CS})$  идентифицируются около  $790\text{ см}^{-1}$  для тиоцианатных комплексов цинка и кадмия и повышаются по сравнению с тиоцианатионом, что указывает на координирование с центральными атомами  $\text{SCN}$ -групп через атомы азота [2-4]. Кроме того, максимальное

Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), найденные в ИК спектрах комплексов цинка и кадмия с ИНА (L) и их предполагаемые отнесения (наиболее интенсивные компоненты полос подчеркнуты; п - перегиб)

	$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	$\text{ZnI}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CdI}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	$\text{Zn}(\text{NCS})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Cd}(\text{NCS})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3420,3325	3420,3380,3320	3410,4320,3270,3210	3510,3420,3320,3200	3410, 3440, 3430, 3280, 3318	3440,3355,3280,3260,3280,3215
$\nu(\text{NH})$	3170,3110,3080	3195,3140,3105,3080,3060	3150,3110,3090,3070,3020	3060	3140,3080,3070	3145,3110,3076,3068,3025
$\nu(\text{CH})$	2980,2940,2870	2990,2930,2870	2970,2940,2870	2940,2860	2940	2960,2940
$\nu(\text{CN})$					2105,2095п	2112
"Амвн-1"	1720	1720	1720	1710	1730	1725п
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1695,1640	1680п	1678	1670	1675	1685
$\delta(\text{NH}_2)$	1630,1620	1620	1615	1630,1618	1642,1628	1640,1620
$\nu_{\text{колеб}} \delta(\text{CCH})$	1580,1528	1578,1510	1568,1520	1565,1520	1572,1560	1578
$\delta(\text{CCH})$	1430,1400,1340,1280,1240,1230,1205	1430,1400,1332,1280,1240,1228,1205	1432,1410,1334,1240,1210	1430,1400,1340,1330,1231,1205	1435,1420,1410,1330,1245,1235	1430,1410,1345,1250,1240
$\nu(\text{CCH})$	1155,1130	1160,1140	1150	1150,1140	1150,1130	1160,1140
$\delta(\text{NH}_2)$	1100	1130	1130,1110	1125,1105		1115
$\nu_{\text{колеб}} \delta(\text{CCH})$	1070,1040	1088,1070,1028	1092,1070,1038	1072,1020	1090,1076,1042	1095,1072,1030
$\nu(\text{CC})$	975,860,875	980,895	995,978	980,970	998,972,960	988,945,990
$\rho(\text{CH})$	810	860,805	870	870,858	880,860	890,870
$\nu(\text{CS})$	790,715,770	776,738	772,728	770,732,710	770,730	770,728
$\delta(\text{CNC})$	695,682,670	675,645	672,635	675,640	675,638	650,630
$\delta(\text{CCC})$	655,640		605		620	
$\delta(\text{NCo})$	575,530	560,530	495	546	522	550
Другие частоты	465,450,420	410	445	485,420,418	482,430	465,465,455,425

повышение  $\nu(\text{CN})$  в комплексе кадмия является доказательством мостиковых SCN-групп [2-4].

В спектрах комплексов йодида и тиоцианата цинка, а также хлорида кадмия с ИНА, вероятно, присутствуют внутрисферные молекулы воды, на что указывают  $\nu(\text{H}_2\text{O})=3510-3410 \text{ см}^{-1}$  [5]. На основании этих данных строение комплексов можно представить в виде:



Грузинский технический университет

Поступило 02.06.1997

ლ.ნაპეტვარიძე, მ.ცინცაძე, ნ.გონგაძე, ხ.შარაშიძე, ბ.ცინცაძე

თუთიის და კადმიუმის კოორდინაციული ნაერთები  
იზონიკოტინამიდთან (ინა)

რეზიუმე

ეთანოლხსნარებიდან სინთეზირებულია თუთიის და კადმიუმის კოორდინაციული ნაერთები იზონიკოტინამიდრეზინთან (ინა). შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების მეშვეობით დადგენილია ინა-ს მოლეკულებისა და აციდოლიგანდების კოორდინირების წესი ცენტრალურ კომპლექსწარმოქმნელ იონებთან.

L.NAPETVARIDZE, M.TSINTSADZE, N.GONGADZE, KH.SHARASHIDZE,  
G.TSINTSADZE

## ZINC AND CADMIUM COORDINATION COMPOUNDS WITH IZONICOTINAMIDE (INA)

Summary

Zinc and cadmium coordination compounds with izonicotinamide have been synthesized from ethanol solutions (INA).

The rule of coordination of INA molecules and acidoligands with central complexing-ions has been stated by using absorption infrared spectra.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Шарашидзе Х.Д., Трофимов Ж. неорган.химии, 1985, т.30, 7, с.1760.
2. Цинцадзе Г.В. Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов. Тбилиси: Мецნიერება, 1971, 107 с.
3. Химия псевдогалогенидов (Под редакцией Голуба А.М., Келеера Х., Скопенко В.В.). Киев: Виша школа, 1981, 358 с.
4. Порай-Кошиц М.А., Цинцадзе Г.В. Сб.: Кристаллохимия. Из серии "Итоги науки", М.: ВИНТИ, 1967, с.37.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1994, 570 с.

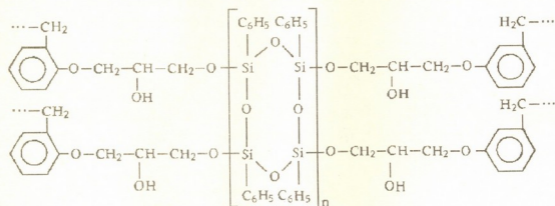
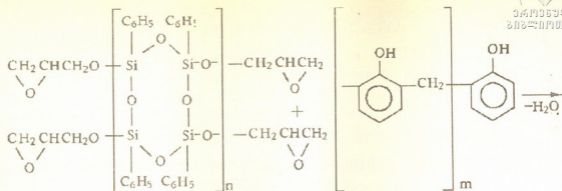
შპს 678.643425:547.717:6

ლ.ხანანაშვილი, ნ.ლომთათიძე, ე.ხუზულავა, ზ.მინდიაშვილი, ნ.ცოგია

### სილიციუმზემცველი ეპოქსიდურ-ნოვოლაქური თანაკოლიმერების სინთეზი და კვლევა

ეპოქსიდურმა ნაერთებმა ფართო გამოყენება პოვეს მრეწველობისა და ტექნიკის სხვადასხვა დარგში, რაც მაღალი მექანიკური და ელექტროსაიზოლაციო თვისებებით არის განპირობებული [1,2], მაგრამ მათი თერმომედეგობა არ შეესაბამება იმ მაჩვენებლებს, რომლებსაც თანამედროვე ტექნიკა უყენებს პოლიმერულ მასალებს. ამ მხრივ საინტერესო თვისებებით ხასიათდებიან ეპოქსიდურ-ნოვოლაქური თანაკოლიმერები, რომლებიც ძირითადად ანიკოლაევისა და მისი თანამშრომლების კვლევის საგანია [3-6]. მათ მიერ სინთეზირებულია ეპოქსიდურ-ნოვოლაქური ბლოკთანაკოლიმერები, შესწავლილია მათი თვისებები და პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობები. ჩვენი კვლევის მიზანს წარმოადგენდა ისეთი თანაკოლიმერის სინთეზის შესწავლა, რომლებიც სილიციუმორგანული ეპოქსიდური ოლიგომერებისა და ფენოლფორმალდეჰიდული ნოვოლაქური ოლიგომერების თანაკოლიმერაზაციით იქნებოდა მიღებული.

ეპოქსიდურ-ნოვოლაქური ბლოკთანაკოლიმერების სინთეზი ფენოლტრიქლორ-სილანის ჰიდროლიზური ეთერიფიკაციის პროდუქტის "ფენ-80" (პროდუქტი 113-65)-ის ეპოქსიდირებით მიღებული ეპოქსილიციუმორგანული ოლიგომერისა (ესო) და СФ-0112А მარკის ფენოლფორმალდეჰიდული ნოვოლაქური ოლიგომერის (ფფო) ურთიერთმოქმედების მაგალითზე იქნა შესწავლილი. СФ-0112А მარკის ოლიგომერში, სხვა მარკის ფფო-თან შედარებით გაცილებით მცირეა თავისუფალი ფენოლის შემცველობა (0.9%-ზე ნაკლები). ამ შემთხვევაში ბლოკთანაკოლიმერის სინთეზისას კომპონენტების ურთიერთმოქმედების სიჩქარე კლებულობს, რაც ფფო-ში თავისუფალი ფენოლის ძალიან მცირე შემცველობითა გამოწვეული. შრომაში [7] მოყვანილია კვლევის შედეგები, რომლის მიხედვით ფფო-ში არსებული თავისუფალი ფენოლი იწვევს ეპოქსიდური ციკლებისა და ფენოლის ჰიდროქსიდის ჩგუფების ურთიერთმოქმედების რეაქციის კატალიზირებას. აქვე გვინდა ავღნიშნოთ, რომ არ არის გამორიცხული თავისუფალი ფენოლის ურთიერთმოქმედების შესაძლებლობა ფუნქციურ ეპოქსიდურ ჩგუფებთან, რაც საშუალებას იძლევა თავიდან იქნას აცილებული ეპოქსიდური ჩგუფების ბლოკირება და რაც ხელს უშლის განტოტვილი სტრუქტურის მაკრომოლეკულის წარმოქმნას. აღნიშნული ნაერთების ურთიერთ-მოქმედების რეაქციის ვატარებდით 125±5°C პირობებში კატალიზატორის გარეშე. რეაქციის ვატარებდით მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა მასური ფადობისას. მიმდინარე რეაქციის სქემა შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



სადაც  $n=1-2$ .

მოყვანილი რეაქციის გარდა შეიძლება აგრეთვე ადგილი ჰქონდეს თანამდებ რეაქციებს, სახელობრ, ეპოქსიდური ჯგუფების პოლიმერიზაციას, ფენოლური ჰიდროქსილების ნაწილობრივ კონდენსაციას, ეპოქსიდური ოლიგომერების უწყვეტი ჯგუფების ურთიერთმოქმედებას ძირითადი რეაქციის მსვლელობისას წარმოქმნილ მეორეულ ჰიდროქსილის ჯგუფებთან (აღნიშნულ რეაქციის შედეგად ადგილი ჰქონდეს მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ადგილი ექნება ტემპერატურის გადიდებას  $30-40^{\circ}\text{C}$ -ით). შესაძლებელია აგრეთვე მეორეული ჰიდროქსილების ერთმანეთთან ურთიერთმოქმედებასაც ჰქონდეს ადგილი მაღალი ტემპერატურის პირობებში.

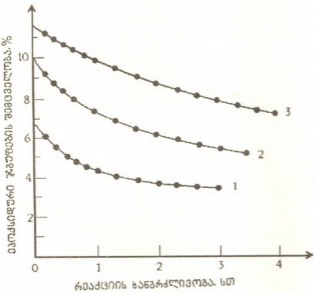
ყველა ზემოთ მოყვანილი რეაქცია იწვევს ბლოკთანაპოლიმერის მოლეკულური მასის გადიდებას, რომელსაც თან ახლავს მაკრომოლეკულის სტრუქტურის განტოტვა, რასაც საბოლოოდ ბადისებური სტრუქტურის პოლიმერის მიღებამდე მივყავართ.

ლიტერატურაში არ არის ცნობილი ეპოქსიდურ-ნოვოლაცური ბლოკთანაპოლიმერები, რომელთა ეპოქსიდუმცველი კომპონენტი სილიციუმორგანული ეპოქსიდური ოლიგომერია. ამიტომ, ამგვარი ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზი და კვლევა მიზანშეწონილია და ცხადია, რომ მათ საფუძველზე შესაძლებელია მიღებულ იქნას პოლიმერული მასალები, რომლებსაც ჩვეულებრივი ეპოქსიდურ-ნოვოლაცური ბლოკთანაპოლიმერებისაგან განსხვავებული თვისებები ექნებათ, რაც მათი პრაქტიკული გამოყენების სფეროს მნიშვნელოვნად გაზარდის.





ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზის რეაქცია შესწავლილ იქნა მორეაგირე ფფო-სა და ესო-ს სხვადასხვა მასური ფარდობისას 60:40, 40:60, 30:70. რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით სარეაქციო მასაში ეპოქსიდური ჯგუფების რაოდენობის ცვლილების მიხედვით. ამ მიზნით რეაქციის მსვლელობისას ვიღებდით სინჯებს, რომლებშიც ვსაზღვრავდით ეპოქსიდური ჯგუფების რაოდენობას. როგორც ნახ.1-ზე მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რეაქციის დასაწყისში ეპოქსიდური ჯგუფების რაოდენობა მით უფრო სწრაფად მცირდება, რაც მეტია სარეაქციო ნარევეში ფფო-ს მასური წილი. ამ დროს მიმდინარეობს ძირითადი რეაქცია - ეპოქსიდური ჯგუფების ურთიერთმოქმედება ფფო-ის ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფებთან. შემდგომ ეტაპზე კი, ძირითად რეაქციებთან ერთად, დიდდება რა სარეაქციო მასაში მეორეული ჰიდროქსილების რაოდენობა, იზრდება თანამდე რეაქციების მიმდინარეობის ალბათობა, რომლებშიც ეპოქსიდური ჯგუფები არ მონაწილეობენ. რეაქციას ვატარებდით იმ მომენტამდე, სანამ ბლოკთანაპოლიმერი კიდევ ინარჩუნებდა დენადობასა და იხსნებოდა გამხსნელებში (აცეტონი, ტოლუოლი, აცეტონ-ტოლუო-



ნახ.1. ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველობის ცვლილება ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზისას, ფფო და ესო-ს სხვადასხვა მასიური თანაფარდობისას, 1-60:40; 2-40:60; 3-30:70;

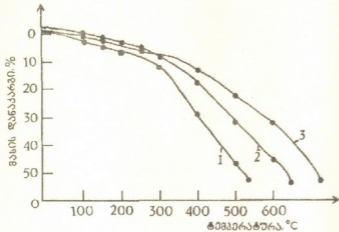
ლის ნარევი). მიღებული რეაქციის პროდუქტები წარმოადგენენ მინისმაგვარ მყიფე პოლიმერებს. რეაქციის პროდუქტების იწ სპექტრებში შთანთქმის ზოლი 920 სმ<sup>-1</sup> შეესაბამება ეპოქსიდური ჯგუფის დეფორმაციულ რხევას, შთანთქმის ზოლები 760 და 830 სმ<sup>-1</sup> ფენოლებში ორთო- და პარაჩანაცვლებულებს შეესაბამება, ხოლო შთანთქმის ზოლი 1365 სმ<sup>-1</sup> ფენოლური ჰიდროქსილისათვისაა დამახასიათებელი. ჰიდროქსილის ჯგუფების არსებობაზე მიგვითითებს აგრეთვე შთანთქმის ზოლი 3250-3450 სმ<sup>-1</sup> უბანში. რეაქციის მსვლელობაზე მიგვითითებს აგრეთვე ისიც, რომ ეპოქსიდური ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლის ინტენსივობა რეაქციის მსვლელობისას აღებულ სინჯებში თანდათანობით კლებულობს.

გამყარებული ნიმუშების თერმოგრაფიმეტრიული კვლევისას დადგინდა იქნა (ნახ.2), რომ ბლოკთანაპოლიმერში ეპოქსისილიციუმორგანული ოლიგომერის რაოდენობის გადიდებისას იზრდება პოლიმერის თერმოიმედგობა. ასე, მაგალითად, ბლოკთანაპოლიმერში სილიციუმორგანული ეპოქსიდური ოლიგომერის მასური წილის 40-დან 70-მდე გადიდებისას მასის 10%-იანი დანაკარგი 270°C-დან 330°C-მდე დიდდება.

სინთეზირებული ეპოქსი-ნოვოლაქური ბლოკთანაპოლიმერის ამინის ტიპის გამამყარებლით გამყარება ოთახის ტემპერატურაზე 24 საათის განმავლობაში პრაქტიკულად არ მიდის, რაც ნიმუშების ორგანულ გამხსნელებში კარგი ხნადობითა და ეპოქსიდური ჯგუფების რაოდენობის განსაზღვრით დასტურდება.ეს მოვლენა



შეიძლება იმით აიხსნას, რომ მყარი პოლიმერი პრაქტიკულად არ ურთიერთმოქმედებს გამამყარებლის მოლეკულებთან, ან ეს ურთიერთმოქმედება იმდენად მცირეა, რომ იგი არ იწვევს ბლოკთანაპოლიმერის სტრუქტურის რამდენადმე შესამჩნევ ცვლილებას. მხოლოდ 160°C და უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გახურების შემთხვევაში მიდის გამყარების რეაქცია, რის შედეგად ადგილი აქვს გელის წარმოქმნას.



ნახ.2. ბლოკთანაპოლიმერის მასის დაზიანება უფრო და ესო სხვადასხვა მასური თანაფარდობისას: 1-60:40; 2-40:60; 3-30:70;

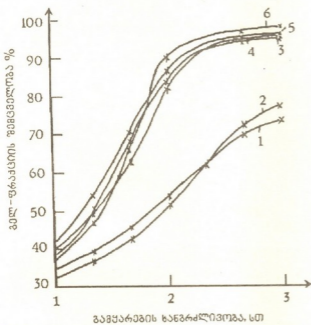
საინტერესო იყო შეგვესწავლა ბლოკთანაპოლიმერების გამყარების რეაქცია როგორც გამყარების დამაჩქარებლის გარეშე, ასევე დამაჩქარებლების თანაობისას. გამყარების დამაჩქარებლად გამოყენებული იქნა როგორც ამინური ტიპის დამაჩქარებელი - ჰექსამეთილენტეტრამინი (ჰმტა), ასევე ანჰიდრიდის ტიპის - მეთილტეტრაჰიდროფთალის ანჰიდრიდის იზომერების ნარევი (იზო - მტჰფა). გამყარების რეაქცია ჩატარებულ იქნა 160 და 180°C-ზე. გამყარებულ პოლიმერებში გელ-

ფრაქციის განსაზღვრით (ნახ.3) დადგინდა იქნა, რომ ბლოკთანაპოლიმერები დამაჩქარებლის დამატების გარეშე განიცდიან გელის წარმოქმნას, რაც ზემოთ აღნიშნული თანამდე რეაქციების მიმდინარეობითაა განპირობებული. ტემპერატურის 160°C-დან 180°C-მდე გადიდებისას გელ-ფრაქციის გამოსავლის გადიდება მეორეული ჰიდროქსილების ურთიერთმოქმედებით უნდა იყოს განპირობებული. თუ შევიდარებთ ერთმანეთს ჰმტა-თა და იზო-მტჰფა-თი გამყარების პროცენტებს დავინახავთ, რომ ჰექსამეთილენტეტრამინის გამოყენების შემთხვევაში გელ-ფრაქციის გამოსავალი უფრო მეტია. ამგვარი მოვლენა შეიძლება იმით აიხსნას, რომ გამყარების პროცესში ჰმტა აჩქარებს არა მარტო ეპოქსიდური ჯგუფების ფენოლურ ჰიდროქსილებთან ურთიერთმოქმედების რეაქციას, არამედ წარმოადგენს რა ბლოკთანაპოლიმერის ფენოლფორმალდეჰიდული ოლიგომერული ბლოკების მაღალეფექტურ გამკერავ აგენტს, ხელს უწყობს ბადისებური სტრუქტურის უფრო სწრაფ წარმოქმნას და შესაბამისად ჩქარდება გელის წარმოქმნა. მაგრამ ამ დროს არ არის გამორიცხული, რომ ფუნქციური ჯგუფების ნაწილი რეაქციაში შეუსვლედი დარჩეს. ამას ექნება ადგილი პოლიმერის მასის იმ ნაწილში, რომელშიც გამყარების პირველ ეტაპზე გარდიგარდმო ბმების დიდი რაოდენობა წარმოიქმნება, რის გამოც პოლიმერული ჯაჭვის ცალკეული უბნების ძვრადობა დამუხრუჭებულია, რაც პოლიმერის მასაში დარჩენილი ეპოქსიდური ჯგუფების შემდგომ კონტაქტსა და მათ ურთიერთმოქმედებას ფენოლურ ჰიდროქსილებთან მნიშვნელოვნად ამცირებს.

შესწავლილ იქნა სტრუქტურირებული ბლოკთანაპოლიმერების თერმომედგობა. ამ მიზნით გამოკვლეულ იქნა ერთი და იგივე შედგენილობის (მასური თანაფარდობა ფფო: ესო - 60:40), მაგრამ სხვადასხვა დროის განმავლობაში კონდენსირებული და გამყარებული ბლოკთანაპოლიმერების თერმომედგობა. აღმოჩნდა, რომ თანაპოლიმერიზაციის რეაქციის ხანგრძლივობის გადიდება იწვევს გამყარებული



პოლიმერის თერმომედეგობის შემცირებას. ასე, მაგალითად, თანაპოლიმერის ნიმუშისათვის (თანაპოლიმერიზაციის ხანგრძლივობა 1.5 სთ), რომელიც გამყარების ანჰიდრიდული დამაჩქარებლითაა გამყარებული, თერმოგრაფიულ კვლევით დადგენილია, რომ თერმული დესტრუქციისას მასის 10%-იან დანაკარგს 320°C-ზე აქვს ადგილი. ხოლო თუ კი თანაპოლიმერიზაციის რეაქციის ხანგრძლივობა 3 სთ-ს შეადგენს, მაშინ მასის იგივე დანაკარგი 285°C-ზეა დაფიქსირებული. აღნიშნული მოვლენა განპირობებულია იმით, რომ თანაპოლიმერიზაციის უფრო მაღალი ხარისხი განაპირობებს მაკრომოლეკულებს შორის უფრო ნაკლებ ბმებს, რაც უდაოდ, მოქმედებს პოლიმერული სისტემის მთლიან თერმომედეგობაზე.



ნახ.3. გულ-ფრაქციის გამოსავლის დამოკიდებულება დროზე სხვადასხვა ტემპერატურის დროს 160°C-ზე: 1-ბლოკთანაპოლიმერი (ბთ); 3-ბთ - გამყარებული იზო-მტჰფა-ით; 5-ბთ, გამყარებული ჰმტა-ით. 180°C-ზე; 2 ბთ; 4-ბთ - გამყარებული იზო-მტჰფა-ით; 6-ბთ, გამყარებული ჰმტა-ით.

რეშე გამყარებულ პოლიმერს გააჩნია. შემჩნეული ცვლილება, ცხადია ეპოქსიდური ჭგუფების ფენოლურ ჰიდროქსილებთან ურთიერთმოქმედების რეაქციის დაჩქარებასთანაა დაკავშირებული.

### ექსპერიმენტული ნაწილი

ოთხყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს სარველა, თერმომეტრი, პირდაპირი მაცივარი და ინერტული აირის მიმწოდებელი მილი, ვათავსებდით 30 გ ნოვოლაქურ ფენოლფორმალდეჰიდულ ოლიგომერს (მარკა CF-0112 თავისუფალი ფენოლის შემცველობა 0.8%) და კოლბას ვათავსებდით ვუდის შენადნობიან აბაზანაში, ვატარებდით ინერტულ აირს-არგონს. 125±5°C ტემპერატურის პირობებში ფფო-ის გადნობის შემდეგ ვუმატებდით 20 გ ეპოქსიდური ეპოქსიდური ოლიგომერს, რომელიც 16.3% ეპოქსიდურ ჭგუფებს შეიცავდა. რეაქციის ინტენსიური მორგვის პირობებში ვატარებდით. გარკვეული დროის შემდეგ (10, 20, 30, 40 წთ-ისა

თუ შევადარებთ ეპოქსიდურ-ნოვოლაქური ბლოკ-თანაპოლიმერის გაუმყარებელი და გამყარებული ნიმუშების (გამამყარებლის - ჰმტა-სა და გამამყარებლის გარეშე) იწ სპექტრებს, დავინახავთ, რომ გამყარებისას იცვლება შემდეგი შთანთქმის ზოლების ინტენსივობა: 920 სმ<sup>-1</sup> (ეპოქსიდური ჭგუფის დეფორმაციული რხევები); 1365 სმ<sup>-1</sup> (ფენოლური ჰიდროქსილის დეფორმაციული რხევები). აღნიშნული სპექტრების შედარებამ გვიჩვენა, რომ თანაპოლიმერში ჰმტა-ს შეყვანისას მნიშვნელოვნად მცირდება 920 სმ<sup>-1</sup> და 1365 სმ<sup>-1</sup> შთანთქმის ზოლების ინტენსივობა შთანთქმის იგივე ზოლებთან შედარებით, რომლებიც დამაჩქარებლის გა-



და შემდგომ ყოველი 20 წთ-ის შემდეგ) ვიღებდით სინჯებს, რომლებშიც ვსაზღვრავდით ეპოქსიდური ჯგუფების რაოდენობას [8]. რეაქციას 3 სთ-ს ვატარებდით. მიღებულ თანაპოლიმერში ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველობა 3.32% -ია (რეაქციის დამთავრების ხარისხი 0.489).

ანალოგიურ პირობებში ვატარებდით რეაქციას მორეაგირე კომპონენტების სხვა ფარდობისას, როდესაც 20 გ. ნოვოლაქურ ფენოლფორმალდეჰიდულ ოლიგომერს ვუმატებდით 30 გ. ეპოქსისილიციურგანულ ოლიგომერს (მორეაგირე კომპონენტების ფარდობა ამ შემთხვევაში 40:60). რეაქციის ხანგრძლივობა იყო 3.5 სთ. მიღებულ ბლოკთანაპოლიმერში ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველობა 5.2% -ია (რეაქციის დამთავრების ხარისხი 0.468).

მორეაგირე კომპონენტების ფარდობისას ფფო: ესო = 30:70. რეაქციის ხანგრძლივობა 3 სთ და 50 წთ-ია. მიღებულ პროდუქტში ეპოქსიდულების შემცველობა 7.1% (რეაქციის დამთავრების ხარისხი 0.378).

ოლიგომერებისა და ბლოკთანაპოლიმერების სპექტროსკოპიულ კვლევას ვატარებდით UP-20 მარკის (ფირმა "კარლ ცეისი") ინფრაწითელ სპექტროფოტომეტრზე. ბლოკთანაპოლიმერების თერმოგრაფიკული კვლევას ვატარებდით ერდვი, პაულინკ-ერდვის ტიპის დერვატოგრაფზე (ფირმა MOM უნგრეთი), ნიმუშის გახურების სიჩქარე 5<sup>0</sup>C/წთ, ჰაერის ატმოსფეროში.

თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახ. უნივერსიტეტი

შემოსულია 11.10. 1996

L.M. KHANANASHVILI, N.N. LOMINADZE, E.I. KHUBULAVA,  
G.S. MINDIASHVILI, N.I. TSOMAY

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ  
ЭПОКСИДНО-НОВОЛАЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

Резюме

Синтезированы кремнийсодержащие эпоксидно-новолачные сополимеры на основе эпоксидированных продуктов фенилэтоксисилоксанов, полученных гидролитической этерификацией фенилтрихлорсилана (продукт 113-80) и новолачной феноло-формальдегидной смолы марки СФ-0112 при различных соотношениях взаимодействующих компонентов. Изучены процессы их отверждения в присутствии как аминов, так и ангидрида дикарбоновой кислоты-смеси изомеров метилтетрагидрофталевого ангидрида.

L. KHANANASHVILI, N. LOMTATIDZE, E. KHUBULAVA G. MINDIASHVILI, N. TSOMAYA

**SYNTHESES AND STUDY OF SILICA CONTAINING EPOXYNOVOLAK  
COPOLYMERS**

Summary

Silicacontaining epoxy-novolak copolymers have been synthesized from epoxidized products of hydrolytic esterification of phenylchlorosilan (product 113-80) and novolak phenyl-phormaldehyde resin СФ-0112 in various ratios of interacting components. The process of hardening in the presence of amines and anhydride of dicarboinic acid - a mixture of isomers of methyltetrahydrophthal anhydride has been studied.



1. *Пакен А.М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Ленинград: Госхимиздат, 1962, 963 с.
2. *Благодирова А.А., Непомнящий А.И.* Лаковые эпоксидные смолы, М.: Химия, 1970, 215 с.
3. *Николаев А.Ф., Тризно М.С.* Эпоксидно-новолачные композиции, Л.: ЛДНТП, 1965, 23 с.
4. *Тризно М.С.* Автореферат диссерт.канд.техн.наук. Ленинград, ЛТИ, 1967.
5. *Николаев А.Ф., Тризно М.С., Беляев Ю.П.* Пласт. массы, 1972, 50-53 с.
6. *Ярцев Б.М., Тризно М.С., Николаев А.Ф.* Ж. прикл.хим., 1977, т.50, вып.5, 1082-1086 с.
7. *Тризно М.С., Барсова В.В., Полоскина Л.П., Рыбальченко Т.Г., Николаев А.Ф.* Ж. прикл. хим.1971, т.44, вып. 6, с. 1339-1342.
8. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с.137.



УДК 535.22.541.14

Н.Г.ЛЕКИШВИЛИ, Г.М.РУБИНШТЕЙН, Ш.Ш.ГВАТУА, Н.Б.ГРДЗЕЛИДZE,  
В.С.ЧАГУЛОВ, Л.П.АСАТИАНИ, Э.Э.ГИГИНЕИШВИЛИ

## ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТМАССОВОГО ВОЛОКОННОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ЭЛЕМЕНТА

Современная техника экспериментов на больших ускорителях заряженных частиц стала все чаще использовать пластмассовые ионизирующие детекторы [1,2]. Несомненными достоинствами пластмассовых сцинтилляторов являются их малое время высвечивания  $\tau \leq 10^{-9}$  сек (для неорганических сцинтилляторов  $\tau \geq 10^{-5}$  сек), возможность создания детекторов больших размеров, полная нечувствительность их к внешним полям и помехам, а также их относительная удельная дешевизна и высокое пространственное разрешение.

Для изготовления классического типа сцинтилляционного волоконного детектора (СВД) обычно используются полимерные волоконные элементы с диаметром 1-2 мм и толщиной оболочки 0,1 диаметра сцинтиллирующей сердцевины. Однако, в течение многих лет возможности использования пластмассовых СВД тормозились отсутствием адекватной аппаратуры для регистрации слабых сцинтилляционных сигналов и их преобразования с целью описания наблюдаемых явлений. После создания такой техники для ядерных, космических и ускорительных экспериментов [3], стали актуальными проблемы создания и конструирования пластмассовых СВД для конкретных задач оптической обработки информации.

В настоящем сообщении рассмотрен способ получения и некоторые характеристики СВД, изготовленных из полимеризационных полимерных материалов. В качестве сердцевины использовали сополимер из азеотропной смеси метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст) (47,0:53,0 мол%), а оболочка-сополимер из азеотропной смеси стирола и 1,2,2-тригидротрифторэтилметакрилата:  $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{O})\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{H}-\text{ЗФМА})$  (43,2:56,8 мол%), полученный нами по методике, описанной в работе [4]. Подбор сополимера сердцевины осуществляли с учетом возможности улучшения механических свойств оптического материала по сравнению с материалом из чистого полистирола, а сополимер оболочки - с учетом увеличения числовой апертуры СВД введением в цепи макромолекул ПММА звеньев фторсодержащего метакрилата, имеющего более низкий показатель преломления [5]. Азеотропные смеси исходных мономеров подбирали для достижения однородности состава и более высокой оптической прозрачности

получаемых сополимеров [6]. Следует отметить, что, по некоторым показателям, в частности, с точки зрения радиационной устойчивости, предпочтение можно отдавать сцинтилляционному элементу из системы -метилстирол-стирол [7], а по оптическими характеристиками - ММА-Ст (азеотроп)-стирол [4].

Сополимер сердцевины получали из тщательно очищенного от химических примесей и пыли стирола и метилметакрилата. Содержание этилбензола в стироле не превышалось 0,15 масс. %. Реакцию блочной радикальной сополимеризации ММА-Ст проводили в замкнутом стеклянном цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 16 мм и с высотой 450 мм, при ступенчатом температурном режиме в интервале температуры 393-453 К (скорость подъема температуры 1-2<sup>0</sup> мин), при содержании сцинтилляционных добавок п-терфенила и РОРОР (1-2%) [5], в отсутствии газообразного кислорода. Для достижения высокой конверсии мономеров реактор с их смесью после конверсии на 94-95% выдерживали еще 3-4 часа при 453К последующим ступенчатым понижением температуры со скоростью 20<sup>0</sup>/час до 293К (табл. 1). Заданный температурный режим поддерживали с помощью специально сконструированного нами автоматического устройства с компьютерным управлением (рис.1), достижение необходимой конверсии ( $S \geq 99,5$  масс.%) мономеров контролировали методом ГЖХ по содержанию остаточных мономеров.

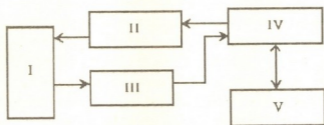


Рис.1. Упрощенная блок-схема полимеризационного реактора с компьютерным управлением температурного режима реакции.

I - полимеризационный реактор с рубашкой воды для охлаждения, II - силовой блок, III - усилитель передатчика температуры, IV - блок интерфейса, V - персональный компьютер

Состав сополимера изменялся от 52,9:47,1 мол% до 53,8:46,2 мол%. Величина молекулярных масс составляла  $(0,8 \pm 2,0) \times 10^5$ . Следует отметить, что введение добавок в реакционную смесь из Ст-ММА в указанном выше количестве, в отсутствие кислорода, не оказывает существенное влияние на состав (ГЖХ) и молекулярные массы полученных сополимеров и наблюдается незначительное изменение констант сополимеризации. Для чистого азеотропного состава  $r_{12} = 0,53 \pm 0,52$ ,  $r_{21} = 0,46 \pm 0,47$ , а с добавками -  $r_{12} = 0,48 \pm 0,52$ ,  $r_{21} = 0,44 \pm 0,42$ .

Ступенчатый температурный режим сополимеризации ММА-Ст  
 (азеотропная смесь)

№ пп	время, ч	Температура реакционной массы, К
1	2,0	373
2	0,33	подъем до 393 со скоростью нагрева 1° /мин
3	2,0	
4	0,33	подъем до 413
5	8,0	413
6	0,86	подъем до 453
7	4,0	453
8	8,0	охлаждение со скоростью 20° /час до 293

Нанесение отражательного слоя оболочки осуществляли в другом цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 18 мм (при сохранении вертикальности образца с помощью специальных тефлоновых колец), путем сополимеризации смеси ЗФМА-Ст (азеотропная смесь, 53,8:46,2 мол%) [7]. Температурный интервал сополимеризации 80-130<sup>0</sup>С (24 часа), режим изменения температуры – ступенчатый, скорость подъема температуры 2-3<sup>0</sup> /мин с выдержкой образца при 393К 8-10 час и с дополнительной термообработкой при 403 К 5-6 часов. Состав сополимера оболочки определяли методом ГЖХ [4]. Кривая состава чистого СПА приведена на рис.2. Рассчитанные константы сополимеризации по методу Келена-Тюдоса имеют значения  $r_{12} = 0,61 \pm 0,05$ ,  $r_{21} = 0,49 \pm 0,07$ ;  $M_u \approx 1,2 \cdot 10^5$ . Изучалось светопропускание полученного состава из азеотропной смеси ЗФМА-Ст на спектрофотометре "Spkol-11", оснащенного специальной ячейкой для измерения светопропускания ( $\lambda = 350 \div 800$  нм) по ходу сополимеризации ( $T_p = 80^0$  и  $100^0$ С). Полученные спектрограммы обрабатывали методом "спектров мутности" [8]. Исследование показало, что наблюдается некоторое увеличение коэффициента мутности ( $\tau$ ) на начальных стадиях реакции. Через 120-140 мин  $\tau$  вновь уменьшается с последующим ростом до достижения постоянной величины (рис.3). Следует отметить, что во всем диапазоне мольных концентрации исходных мономеров,  $\tau$  для их азеотропного состава этой системы оказался минимальным [4]. При этом величина  $\tau$  с повышением температуры реакции до 100<sup>0</sup>С несколько увеличивается. Высокое значение  $\tau$  СПА ЗФМА-Ст по сравнению с СПА ЗФМА-ММА ( $\tau \approx 0,11-0,13$ ) определяется относительно плохой совместимостью ЗФМА и стирола и наличием в стироле плоского бензольного кольца с высоким показателем преломления, которое в отличие от тетраэдральных перфторалкильных групп создает в сополимере более анизотропную структуру [6].

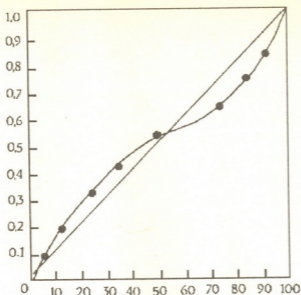


Рис.2. Кривые зависимости состава ( $m_1$  - ЗФМА) цепи макромолекул сополимера от состава исходной смеси ( $[M_1]$  - ЗФМА) для системы: ЗФМА - Ст.

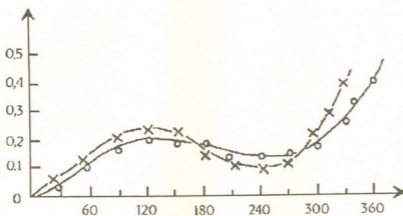


Рис.3. Кривые зависимости коэффициента мутности реакционной массы для азеотропной смеси ЗФМА - Ст от времени при  $\lambda = 500$  нм.  
 1.  $T_p = 80^\circ\text{C}$ , 2.  $T_p = 100^\circ\text{C}$ .

После завершения сополимеризации до необходимой конверсии мономеров ( $S \geq 99$  мас.%), волоконный элемент получали методом "Уменьшения в подобии" [6]. Следует отметить, что для получения высококачественных оптимальных элементов важное значение имеет подбор режимов дополнительной термообработки (отжига) полимерных заготовок для ОВ и охлаждения реактора (табл.1)



Сцинтилляционные волоконные детекторы характеризуются следующими основными параметрами:

1. Эффективность конверсии  $\mu = E_k/E_0$ , где

$E_0$  - полная энергия заряженной частицы,

$E_k$  - величина энергии, потерянной заряженной частицей в СВД и потраченной на образование фотонов. Обычно,  $\mu = 0,02$ .

2. Спектральной областью высвечивания СВД, характеризуемой  $\lambda_{\max}$  - длиной волны, при которой интенсивность люминесценции достигает максимальной величины, и  $\Delta\lambda$  - полушириной линии люминесценции. Обычно,  $\lambda_{\max} \approx 400$  нм и  $\Delta\lambda \approx 200$  нм.

3. Выходом фотонов  $N$  со средней энергией  $E \approx 4\text{эВ}$ . Обычно,  $N \approx 1000$  фотонов для СВД диаметром сцинтилляционного слоя  $d_1 \approx 1$  мм.

4. Временем высвечивания  $\tau$ , определяемой из экспоненциального закона спада интенсивности свечения  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$  после прохождения СВД заряженной частицей. Обычно,  $\tau \approx 3$  нс, т.е. "мертвое" время детектирования составляет величину  $\leq 10^{-8}$  сек.

Оценку параметров СВД как детектора ионизирующего излучения можно провести с помощью закона Бугера [9]. Пусть  $Z$  является координатой высвечивания сцинтилляционного излучения прямолинейно расположенного двухслойного цилиндрического СВД. Тогда поток мощности сцинтилляционного излучения из торца СВД в положительном направлении оси  $Z$  будет равен

$$P_{\text{вых}}^{(+)} = P_0 \exp[-\alpha(l-Z)], \quad (1)$$

а в отрицательном направлении оси  $Z$

$$P_{\text{вых}}^{(-)} = P_0 \exp[-\alpha Z], \quad (2)$$

где  $P_0$  поток суммарной мощности сцинтилляционного излучения в точке  $Z$ , захваченного СВД как в виде излучения, распространяющегося как в сердцевине, так и оболочке, и определяемым величинам показателей преломления  $n_1, n_2$  и  $n_{00}$ , соответственно - сердцевины, оболочки и окружающей среды.

$\alpha$  - средний коэффициент общих потерь излучения в СВД как на поглощение и рассеяние в сердцевине и в массе СВД, так и на границах раздела сердцевина - оболочка - окружающая среда,  $l$  - длина СВД.

Тогда измеряя  $P_{\text{вых}}^{(+)}$  и  $P_{\text{вых}}^{(-)}$  из (1) и (2) можно определить координату высвечивания  $Z$  из уравнения:

$$Z = 0,5 \left( \frac{\ln \frac{P_{\text{вых}}^{(+)}}{P_{\text{вых}}^{(-)}}}{\alpha} + l \right) \quad (3)$$



Как следует из (3) блок СВД можно собрать из регулярно уложенных прямолинейных сцинтилляционных волоконных элементов, торцы которых подведены с обеих сторон к соответствующим матрицам фотоприемников. Обработка сигналов с матриц фотоприемников на ЭВМ позволит восстановить траекторию движения частицы ионизирующего излучения более простым и удобным способом, чем описанном в [10].

Нами были изготовлены пластмассовые сцинтилляционные волоконные элементы с сердцевинной из азеотропного состава ПСт - ПММА и примесью РОРОР с показателем преломления  $n_1 = 1,536$  и оболочкой из азеотропного состава ПЗФМА-ПСт с показателем преломления  $n_2 = 1,485$ , для проведения предварительных испытаний [11]. Причем, длина данных элементов составляла 1,0 м, диаметр сердцевина  $d_c = 0,9$  мм, и толщина оболочки  $t = 0,1$  мм. Предварительные испытания показали, что описанный сцинтилляционный пластмассовый элемент для регистрации ионизирующих излучений является универсальным детектором для регистрации различных явлений, вызываемых заряженными частицами. Его можно использовать для детектирования сложных явлений в ускорительных и количественных экспериментах, в ядерных реакторах, в геологических поисковых работах, а также при археологических исследованиях, тогда, когда нужно очень тонкие исследования ядерных излучений в особо неудобных (например, полевых) условиях.

В заключение выражаем благодарность д.х.н., с.н.с. В.В.Зайцевой за помощь в разработке ступенчатого температурного режима сополимеризации ММА-Ст (азеотропная смесь).

Тбилисский государственный университет  
им. И.Джавახишвили

Поступило 11.10.1996

ბ.ლემკივილი, ბ.რუზინუბიანი, შ.ბგვათუბა, ნ.ბრძეღიძე, ვ.ჩაბულოვი, ლ.ასათიანი,  
ვ.ბიბინაიშვილი

### პლასტმასური ბოჭკოვანი სცინტილაციური ელემენტის მიღება და წოდებითი მახასიათებელი

რეზიუმე

სტატიაში განხილულია იონიზირებული გამოსხივების მიმწოდის პლასტმასური სცინტილაციური ელემენტის მიღების ხერხი. ოპტიკური ბოჭკოს გულად გამოყენებულია მეთილმეტაკრილატის და სტიროლის, ხოლო გარსად ტრიფტორეთილმეტაკრილატის და მეთილმეტაკრილატის აზეოტროპული ნარეგების ბაზაზე მიღებული თანაპოლიმერები. სხვადასხვა სცინტილაციურ დანამატებთან ერთად დადგენილ იქნა თანაპოლიმერების მიღების და ოპტიკური ელემენტის ფორმირების ოპტიმალური პირობები. თანაპოლიმერების ნაშაღის ტემპერატურული რეჟიმის კონტროლი, შესაძლებელი გახდა ავტორების მიერ სპეციალურად კონსტრუირებული კომპიუტერული მართვის რეჟიმის მქონე ავტომატური დანადგარის დახმარებით.



დადგენილ იქნა, რომ მონომერების მაღალი კონვერსიის ( $S \geq 99,4\%$ ) შესაძლებელია ტემპერატურის გარკვეული საფეხურებრივი რეჟიმის პირობებში. შესწავლილ იქნა მიღებული ოპტიკური ელემენტების სპექტროსკოპული და ზოგიერთი ძირითადი პარამეტრი.

N.LEKISHVILI, SH.GVATUA, N.GRDZELIDZE, G.RUBINSHTEIN, V.GHAGULOV,  
L.ASATIANI, E.GIGINEISHVILI

### PRODUCTION AND CHARACTERISTICS OF THE POLYMERIC FIBER SCINTILLATING ELEMENT

#### Summary

Optical fiber polymeric element based on the azeotropic blend of methylmethacrylate-styrene and methylmethacrylate-perfluorealcylnmethacrylate with different scintillating fillers has been obtained. The technological conditions of the optical element was ascertained. The basic optical characteristics of the element were determined.

#### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Виноградова Н.В., Гальперин Р.С., Ноздрин А.А.* Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по сцинтилляторам. Изд. ИПО "Монокристалреактов", Харьков, 1986.
2. *Виноградова Н.В. Гальперин Р.С., Горин Ю.П., Лапшин В.Г., Ноздрин А.А., Петрухин А.И., Рыкалин В.И.* Объедин. институт ядерных исслед., Дубна, 1988 (препринт 13-88-176).
3. *Медведев А.М., Медведев М.И.* Приборы и техника эксперимента, 1989, 19, 4.
4. *Lekishvili N.G., Asatiani L.P.* e.a. Intern. Journ. of polym. mater., 1995, v. 27, 3-4, pp. 163-174.
5. *Асатиანი Л.Д., Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Чагулов В.С.* Функциональная классификация полимеров оптического назначения. Тбилиси: ТГУ, 1990, 87с.
6. *Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Асатиანი Л.П.* Полимерные световоды: получение, возможности, перспективы. Тбилиси: ТГУ, 1994, 131 с.
7. *Чагулов В.С., Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Санадзе Н.С.* А.с. 1671032 (СССР), 1991.
8. *Кленин В.М., Шеглов С.Ю., Лаврушкин В.И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем (Под ред. Френкеля С.Я.), Саратов: СГУ, 1996, с. 12.
9. *Ландсберг Г.С.* Оптика. М.: Наука, 1976, с. 563-571
10. *Капани Н.* Волоконная оптика. М.: Мир, 1969, 41-43
11. *Лекишвили Н.Г., Гватუა შ.შ., Рубინштейн Г.М., გრძელიძე ნ.ბ., ასათიანი ლ.პ.* Тезисы докл. республ. конфер. по химии, посвященной 80-летию ТГУ им. И.Джавахишвили. Тбилиси, март, 1998.

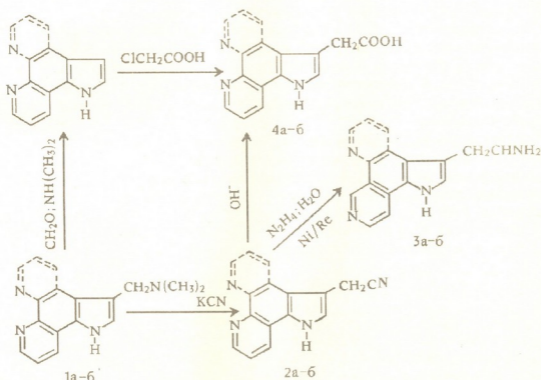
УДК 547.742.751.057

Р.Н.АХВЕДИАНИ, А.П.ГРЯЗНОВ, И.Г.АБЕСАДЗЕ, М.М.ХАЧИДЗЕ,  
 Н.Н.СУВОРОВ

### СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ТРИПТАМИНА И ИНДОЛИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В РЯДУ ПИРРОЛОХИНОЛИНОВ

В продолжении исследований в ряду пирролохинолинов нами проведен синтез новых аналогов важнейших биологически активных веществ индольного ряда – триптамина и β-индолилуксусной кислоты, играющих значительную роль в жизнедеятельности растений и животных [1-3]. С этой целью изучена возможность использования оснований Манниха 1а-б для получения 3-2-аминоэтил-1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолина 3а, 1-2-аминоэтил-3Н-пирроло[3,2-*f*] хинолина 3б и изомерных 3-1Н-пирроло[3,2-*f*]хинолин- и 1-3Н-пирроло[3,2-*f*]хинолин-уксусных кислот 4а-б. Пирролохинолилуксусные кислоты 4а-б были получены также взаимодействием исходных пирролохинолинов с хлоруксусной кислотой.

Синтез проведен по следующей общей схеме:



3-*N,N*-диметиламинометил-1Н-пирроло[2,3-*f*] и 1-*N,N*-диметиламино-метил-3Н-пирроло[3,2-*f*]хинолины 1а-б синтезированы нами почти с количественным выходом в условиях реакции Манниха. Строение их было подтверждено данными ПМР спектров табл.1. Химические сдвиги

сигналов протонов 3,56 и 3,63 м.д. следует отнести к  $\text{CH}_2$  группе и 2,16 м.д. — к  $\text{CH}_3$  группе соединений 1а-б соответственно. О том, что алкилирование идет по  $\beta$ -углеродному атому пиррольного кольца, указывает отсутствие сигнала протона связанного с  $\beta$ -углеродным атомом.

3-индолилacetонитрил чаще всего получают из соответствующих солей аммония [3]. Однако мы были лишены возможности использовать этот способ, так как обработка соединений 1а-б иодистым метилом или диметилсульфатом приводит к образованию двойной четвертичной соли. В работах [4,5] приводятся данные по алкилированию граминами в виде свободных оснований. Применив эту методику, нам удалось синтезировать 3-1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолил- и 1-3Н-пирроло[3,2-*f*]хинолил-ацетонитрилы 2а-б с выходом 67% и 60% соответственно. Строение соединений 2а-б подтверждено данными ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах соединений 2а-б имеется полоса поглощения при  $2255 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний связи  $\text{CN}$ . В спектре ПМР в боковой цепи наблюдаются только сигналы протонов с величиной химических сдвигов 4,11 и 4,38 м.д., которые указывают на наличие  $\text{CH}_2$ -групп.

Восстановление ацетонейтральных производных пирролохинолинов 2а-б проводили в системе гидразингидрат–никель Ренея по методике, описанной для синтеза 6-метокситриптамина [6], что позволило получить 3-2-аминоэтил-1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолин 3а и 1-2-аминоэтил-3Н-пирроло[3,2-*f*]хинолин 3б с почти количественным выходом, 95,5% и 95% соответственно. В ИК спектрах соединений 3а-б по сравнению со спектрами исходных нитрилов исчезают характеристические полосы поглощения  $\text{CN}$  связи и появляются две полосы поглощения в области  $3185$  и  $3270 \text{ см}^{-1}$ , которые следует отнести к валентным колебаниям алифатической  $\text{NH}_2$  группы. Данные спектров ПМР не противоречат структуре 3а-б.

3-1Н-пирроло(2,3-*f*)хинолил- и 1-3Н-пирроло[3,2-*f*]хинолил-уксусной кислоты 4а-б синтезированы взаимодействием пирролохинолинов с хлоруксусной кислотой в автоклаве в присутствии водной щелочи. Строение этих кислот доказано встречным синтезом — омылением нитрилов 2а-б и данными спектров ПМР табл.1. Как видно из таблицы, в соединениях 4а-б имеются химические сдвиги сигналов протонов 3,71 и 3,97 м.д., которые соответствуют  $\text{CH}_2$ -группе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в вазелиновом масле и таблетках с КВг. Спектры ПМР снимались в  $\text{DMSO-d}_6$  на спектрометре HA-100Д фирмы "Varian", внутренний стандарт-ГМДС.

### 3*N*,*N*-диметиламинометил-1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолин 1а.

К смеси 15 мл 33% водного раствора диметиламина, охлажденного льдом, 15 мл ледяной уксусной кислоты и 7,5 мл формалина добавляют 3,36 г (0,02 мол) 1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолина. Реакционную массу нагревают при перемешивании до  $70-80^\circ$  в течение двух часов, охлаждают, нейтрализуют 10% раствором едкого натра и оставляют на

ночь. Кристаллический осадок отфильтровывают, растирают, промывают водой и сушат. Выход количественный. Т. пл. 169-170° из бензола. Найдено: С 74,5; Н 6,6; N 18,6%.  $C_{14}H_{15}N_3$ . Вычислено: С 74,7; Н 6,7; N 18,7%.

Т а б л и ц а 1

Химические сдвиги  $\delta$  м.д. и константы спин-спинового взаимодействия  
J, Гц производных пирролохинолинов.  
Растворитель ДМСО

Соединение	H1	H2	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H4	H5	H7	H8	H9	J(Гц)
1a	12,02	7,33	3,56	2,12	7,92	7,54	8,68	7,46	8,74	$J_{1,5}=8,8; J_{5,9}=0,5;$ $J_{CH_2-H_2}=0,5$
1б	11,45	7,31	3,63	2,16	7,76	7,64	8,66	7,43	8,86	$J_{1,5}=8,6; J_{5,9}=0,5;$ $J_{7,8}=4,0; J_{7,9}=1,8;$ $J_{8,9}=7,6$
2a	12,21	7,49	4,11		7,93	7,63	-	-	-	$J_{1,2}=2,6; J_{1,5}=8,6;$ $J_{5,9}=0,4;$ $J_{CH_2-H_2}=0,8$
2б	11,71	7,47	4,38		7,81	7,70	8,75	7,50	8,62	$J_{1,2}=2,6; J_{1,5}=8,8;$ $J_{5,9}=0,6; J_{7,8}=4,0;$ $J_{7,9}=1,6; J_{8,9}=8,2;$ $J_{CH_2-H_2}=0,4$
3a	11,87	7,26	ср. 2,81		7,85	7,53	8,68	7,46	8,68	
3б	11,39	7,23	ср. 2,97		7,62	7,67	8,65	7,44	8,65	
4a	11,98	7,37	3,71		7,84	7,54	-	-	-	$J_{1,2}=2,6; J_{1,5}=8,4;$ $J_{5,9}=0,5;$ $J_{CH_2-H_2}=0,6$
4б	11,49	7,34	3,97		7,64	7,77	7,68	7,43	8,57	$J_{1,2}=2,6; J_{1,5}=8,8;$ $J_{5,9}=0,6; J_{7,8}=4,0;$ $J_{7,9}=1,6; J_{7,8}=8,2;$ $J_{CH_2-H_2}=0,5$

### 1N,N-диметиламинометил-3H-пирроло[3,2-f]хинолин 1б.

Получают аналогично соединению 1a. Выход количественный. Т.пл. 174-175° из водного эталона. Найдено: С 74,7; Н 6,8; N 18,7%.  $C_{14}H_{15}N_3$ . Вычислено: С 74,7; Н 6,7; N 18,7%.

### 3-Н-пирроло[2,3-f]хинолил-ацетонитрил 2a.

Растворяют при нагревании 3,38 г (0,015 мол) 1a в 50 мл диметилформамида, пропускают углекислый газ в течение 15 минут и приливают раствор 7,5 г KCN в 15 мл воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 20 часов в среде углекислого газа. Продукты реакции разбавляют водой, выделившийся осадок отфильтровывают, высушивают, растворяют в ацетоне и пропускают через колонку с силикагелем. Элюируют ацетоном, ацетон отгоняют, а осадок 2,08 г перекристаллизуют из изопропанола. Выход 67%. Т.пл. 214-215° с разл. ИК спектр: 2255  $cm^{-1}$  CN (вазелиновое масло). Найдено: С 75,2; Н 4,2; N 19,9%.  $C_{13}H_9N_3$ . Вычислено: С 75,3; Н 4,3; N 20,3%.



### 1-3Н-пирроло[3,2-f]хинолил-ацетонитрил 2б.

Получают аналогично соединению 2а. Выход 1,87 г (60%). Т.пл. 222° с разл. из изопропанола. ИК спектр: 2255 см<sup>-1</sup> CN вазелиновое масло. Найдено: С 75,0; Н 4,5 N 20,1%. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено: С 75,3; Н 4,3; N 20,3%.

### 3-2-аминоэтил-1Н-пирроло[2,3-f]хинолин 3а.

Растворяют при нагревании 3,1 г (0,015 мол) 2а в 80 мл изопропанола, добавляют 0,5 г никеля Ренея и в течение 1 часа приливают по каплям 60 мл гидразингидрата. Смесь перемешивают еще 1 час, катализатор отфильтровывают и фильтрат пропускают через колонку с силикагелем. Элюируют вначале изопропанолом, затем смесью изопропанол:аммиак 9:1. Растворитель отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из изопропанола. Выход 3,05 г 96,5%. ИК спектр: 3185, 3270 см<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>(KBr). Найдено: С 73,8; Н 6,0; N 19,9%. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено: С 73,9; Н 6,2; N 19,9%.

### 1-2-аминоэтил-3Н-пирроло[3,2-f]хинолин 3б.

Получают аналогично соединению 3а. Выход 95%. Т.пл. 187-188° из изопропанола. ИК спектр: 3185, 3270 см<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>(KBr). Найдено: С 74,0; Н 6,1; N 20,0%. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено: С 73,9; Н 6,2; N 19,9%.

### 3-1Н-пирроло[2,3-f]хинолил-уксусная кислота 4а.

а. Загружают в автоклав 1,68 г (0,01 мол) 1Н-пирроло(2,3-f)хинолина, 1,93 г (0,02 мол) хлоруксусной кислоты, 4,48 г (0,08 мол) едкого калия и 10 мл воды. Смесь выдерживают при 250-260° в течение 12 часов. После охлаждения реакционную массу переносят в воду, автоклав тщательно промывают и объединенные растворы кипятят 1,5 часа с активированным углем. Раствор отфильтровывают и фильтрат подкисляют уксусной кислотой до рН 5. Лимонного цвета осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 0,99 г 43,5%. Т.пл. 241-242° с разл. (из уксусной кислоты). Найдено: С 68,8; Н 4,4; N 12,3%. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: С 69,0; Н 4,4; N 12,4%.

б. Смесь 0,41 г (0,002 мол) 2а, 20 мл этанола, 1 г едкого калия и 6 мл воды кипятят с обратным холодильником 6 часов. Этанол отгоняют и остаток подкисляют 10% раствором уксусной кислоты до рН 5. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 0,43 г 95%. Вещество не дает депрессии при плавлении пробы смешения с образцом 4а, полученным по методу а.

### 1-3Н-пирроло[3,2-f]хинолил-уксусная кислота 4б.

а. Получают аналогично соединению 4а. Выход 35%. Т.пл. 253-254° с разл. из воды. Найдено: С 68,8; Н 4,2 N 12,4%. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: С 69,0; Н 4,4; N 12,4%.

б. Получают аналогично соединению 4а. Выход 90%. Вещество не дает депрессии при плавлении пробы смешения с образцом 4б, полученным по методу а.

რ.ნ.ახვლედიანი, ა.პ.გრიგორიძე, ი.ბ.აბუსაძე, მ.მ.ხაჩიძე, ნ.ნ.სუვოროვი  
ტრიპტამინის და ინდოლილმარმეზას ანალოგების სინთეზი  
პიროლოქინოლინების რიგში

რეზიუმე

განხორციელებულია ინდოლის რიგის უმნიშვნელოვანესი გიოლოგიურად აქტიური ნაერთების – ტრიპტამინის და 3-ინდოლილმარმეზას პირიდონანალოგების სინთეზი. მიღებული ნაერთების აღნაგობა დადასტურებულია ელემენტური ანალიზით და იწ და პმრ – სპექტრების მონაცემებით.

R.AKHVLEDIANI, A.GRIAZNOV, I.ABESADZE, M.KHACHIDZE, N.SUVOROV

**SYNTHESIS OF TRYPHTAMIN AND INDOLYLACETIC ACID ANALOGUES  
IN THE PYRROLOQUINOLIN SERIES**

Summary

In the course of study of pyrroloquinolin series, a successful attempt has been made to synthesize new analogues of important biologically active substances of indol series – tryptamin and  $\beta$ -indolylacetic acid. The structure of the obtained compounds is confirmed by the elemental analysis and IR and PMR spectroscopy.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Erspamer V., J. Physiol. (London), 1955, v. 127, p. 118.*
2. *Yepson Y., Saltzman D., Underfriend S. Biocem. Biophys. Acta, 1962, v. 62, p. 91.*
3. *Громова Е.А. Серотонин и его роль в организме, М.: Медицина, 1966.*
4. *Hiremath S.P., Siddappa S. J. Med. Chem., 1965, 18, p. 142.*
5. *Snyder H.R., Eliel E.L. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, p. 1703.*
6. *Alburiht I.D., Snyder H.R. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, p. 2239.*
7. *Суворов Н.Н., Федотова М.В., Огарева О.Б. ЖОХ, 1960, 196, 30, с. 3338.*

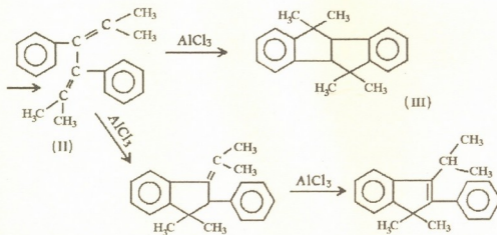
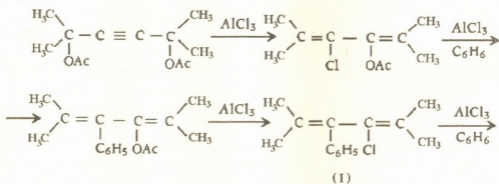
№ 541.64.539.199

თ.კოვიჩიძე, ლ.ხავეციანიძე, მ.ვაშაძიძე, ბ.სამსონიძე

**2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის ბენზოლთან კონდენსაციის  
შედეგად მიღებული ახალი ნაერთის გამოყოფა და შესწავლა**

როგორც აღრე იყო ნაჩვენები, ბენზოლის ალკილირებისას 2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის დიაცეტატიტ ქლორიანი ალუმინის თანაობისას მიიღება 4,4,8,8-ტეტრაამეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალანი (III) [1]. ნახშირწყალბადი (III) მიიღება აგრეთვე ბენზოლის ალკილირებისას უშუალოდ 2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლით [2].

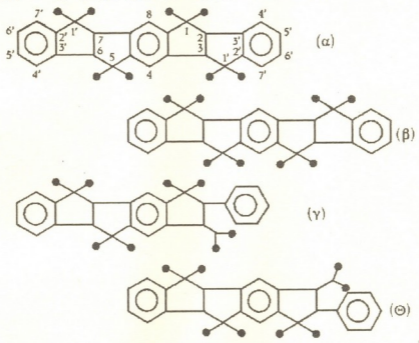
სხვადასხვა ორმესამეული აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლების და მათი დიაცეტატების არენებთან კონდენსაციის რეაქციებიდან გამოყოფილი და იდენტიფიცირებულია თითქმის ყველა შუალედური პროდუქტი, რაც ადასტურებს ნახშირწყალბადის (III) წარმოქმნის მოწოდებულ სქემას [3].



ვაგრძელებდით რა მუშაობას ამ მიმართულებით, ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა აღნიშნული რეაქციის შედეგად მიღებული კონდენსატის ის ნაწილი, რომელიც რჩება ნახშირწყალბადის (III) გამოყოფის შემდეგ. კვლევის ამ მიმართულებით გაგ-

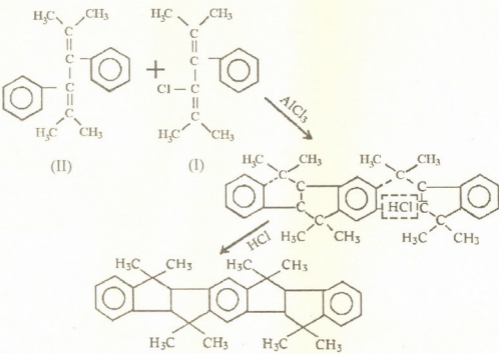
რძელების საფუძველს იძლეოდა ის ვარაუდი, რომ აღნიშნული რეაქციის პირობებში კატალიზატორად  $AlCl_3$ -ის გამოყენების შემთხვევაში შესაძლებელი იყო კიდევ სხვა პროდუქტების წარმოქმნა [4]. ამ მოსაზრების სასარგებლოდ მეტყველებდა ის გარემოებაც, რომ კონდენსატის ეს შეუსწავლელი ნაწილი ნახშირწყალბადის (III) სერიული მიღების დროს გროვდებოდა საკმაოდ დიდი რაოდენობით (~30%).

დასახული მიზნით ჩვენ ჩავატარეთ სერია 2,5-დიმეტილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის ბენზოლთან კონდენსაციის რეაქციებისა უწყლო ქლორიანი ალუმინის თანაობისას. კონდენსატს ვხდიდით  $160^{\circ}C$ -მდე 1 მმ წნევის პირობებში, საიდანაც გამოვყოფდით ნახშირწყალბად (III)-ს, ხოლო კონდენსატის იმ ნაწილს, რომელიც  $160^{\circ}C$ -ის ზემოთ ამ პირობებში არ იხდებოდა, ვამუშავებდით ჰექსანით წყლის აბაზანაზე დულილის პირობებში. წარმოქმნილი სუსპენზიის სათანადო დამუშავების შემდეგ მიღებული იქნა ნეღლი პროდუქტი, რომლის რამოდენიმეჯერ გადაკრისტალებით ჰექსან-ბენზოლის ნარევიდან (1:3), გამოყოფილი იქნა ნაერთი ლ.ტ.303-304<sup>0</sup>. ატომური თანაფარდობის გამოთვლის შედეგები [5] პასუხობენ ბრუტო-ფორმულას  $C_{34}H_{38}$ . ელემენტური ანალიზისა და მასს-სპექტრის მონაცემების საფუძველზე მიღებული ნაერთისათვის წარმოვადგინეთ სავარაუდო ჰექსა- და ჰექტაპოლიციკლური ნახშირწყალბადების სტრუქტურული ფორმულები ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ );



ბირთვულმაგნიტური და  $C^{13}$  - სპექტრების ანალიზის საფუძველზე სიმეტრიის წესის მიხედვით ნახშირწყალბადი ლ.ტ. 303-304<sup>0</sup> პასუხობს ( $\alpha$ ) ან ( $\beta$ ) სტრუქტურას. აღნიშნული ნახშირწყალბადის ი.წ. სპექტრში აღმოჩენილია 1,2-დიჰანაცვლებული ბენზოლის ბირთვისათვის დამახასიათებელი ზოლი 760 სმ<sup>-1</sup> უბანში. მონოჰანაცვლებული ბენზოლის ბირთვისათვის დამახასიათებელი ზოლის არ არსებობა გამოორიცხავს ( $\gamma$ ) და ( $\theta$ ) სტრუქტურებს. ერთმნიშვნელოვანი არჩევანის გაკეთება ( $\alpha$ ) და ( $\beta$ ) ალტერნატიულ სტრუქტურებს შორის კვლევის შემდგომ საგანს წარმოადგენს. ნახშირწყალბადისათვის ლ.ტ. 303-304<sup>0</sup> ცნობილი ნომენკლატურის მიხედვით მოწოდებული გვაქვს შესაბამისი დასახელება - 1,1,5,5-ტეტრაამეტილ-2,3,6,7-დი/1', 1'-დიმეტილინდენო/ტეტრაჰიდროინდაცენი(IV) ( $\alpha$ ) [6].

ჩვენი მოსაზრებით ჰეტაციკლური ნახშირწყალბადის ლ.ტ.303-304<sup>0</sup>-ის წარმოების მანა 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალანთან (III) ერთად აღწერილ პირობებში შესაძლებელია რეაქციის ბოლო სტადიაზე შუალედური ნაერთების - 1,4-დიმეთილ-2,3-დიფენილ-1,3-ბუტადიენის (II) და 1,4-დიმეთილ-2-ფენილ-3-ქლორ-1,3-ბუტადიენის (I) ურთიერთქმედების შედეგად მოწოდებული სქემის შესაბამისად



ლ.ტ.303-304<sup>0</sup>

2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის კონდენსაცია ბენზოლთან უწყლო ქლორიანი ალუმინის თანაობისას ტარდებოდა ადრე აღწერილ პირობებში [2]. მიღებული კონდენსატის 160<sup>0</sup>-მდე გამოზიდის შემდეგ დარჩენილი მყარი მასა (25 გ) თავსდება 100 მლ-იან ერლენმეიერის კოლბაში; ემატებოდა 25 მლ ჰექსანი და დღლდა ნახევარი საათი წყლის აბაზანაზე. წარმოქმნილი სუსპენზია იფილტრებოდა. ფილტრზე დარჩენილი ყვითელი ფერის ფხვნილი იხსნებოდა 50 მლ ჰექსან-ბენზოლის ხსნარში (1:6) და ტარდებოდა ქრომატოგრაფიულ სვეტში, რომელშიც მოთავსებული იყო (II) აქტივობის Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. მიღებულ პერკოლატს სცილდებოდა გამხსნელი. დარჩენილი მყარი ნაშთი კრისტალდებოდა ჰექსან-ბენზოლის ნარევიდან (1:3). გამოიყოფა 2,21 გ თეთრი ფერის მსუბუქი ნემსისებური კრისტალები ლ.ტ.303-304<sup>0</sup>. გამოსავალი 8,5% თეორიულთან შედარებით. ნაპოვნია, %: C 91,42, 91,38; H 8,53, 8,71. (M<sup>+</sup>)446. m/e 431 [M - CH<sub>3</sub>] m/e 208 [M - (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> - C<sub>3</sub>4H<sub>38</sub>. გამოთვლილია, %: C 91,47; H 8,52. M446.

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





დადგენილ იქნა, რომ მონომერების მაღალი კონვერსიის ( $S \geq 99,4\%$ ) შესაძლებელია ტემპერატურის გარკვეული საფეხურებზე რეჟიმის პირობებში. შესწავლილ იქნა მიღებული ოპტიკური ელემენტების სპექტროსკოპული და ზოგიერთი ძირითადი პარამეტრი.

N.LEKISHVILI, SH.GVATUA, N.GRDZELIDZE, G.RUBINSHTEIN, V.GHAGULOV,  
L.ASATIANI, E.GIGINEISHVILI

**PRODUCTION AND CHARACTERISTICS OF THE POLYMERIC FIBER  
SCINTILATING ELEMENT**

Summary

Optical fiber polymeric element based on the azeotropic blend of methylmethacrylate-styrene and methylmethacrylate-perfluorealylmethacrylate with different scintilating filers has been obtained. The technological conditions of the optical element was ascertained. The basic optical characteristics of the element were determined.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Виноградова Н.В., Гальперин Р.С., Ноздрин А.А.* Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по сцинтилляторам. Изд. ИПО "Монокристалреактов", Харьков, 1986.
2. *Виноградова Н.В. Гальперин Р.С., Горин Ю.П., Лапшин В.Г., Ноздрин А.А., Петрухин А.И., Рыкалин В.И.* Объедин. институт ядерных исслед., Дубна, 1988 (препринт 13-88-176).
3. *Медведев А.М., Медведев М.И.* Приборы и техника эксперимента, 1989, 19, 4.
4. *Lekishvili N.G., Asatiani L.P.* e.a. Intern. Journ. of polym. mater., 1995, v. 27, 3-4, pp. 163-174.
5. *Асатиани Л.Д., Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Чагулов В.С.* Функциональная классификация полимеров оптического назначения. Тбилиси: ТГУ, 1990, 87с.
6. *Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Асатиани Л.П.* Полимерные световоды: получение, возможности, перспективы. Тбилиси: ТГУ, 1994, 131 с.
7. *Чагулов В.С., Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Санадзе Н.С.* А.с. 1671032 (СССР), 1991.
8. *Кленин В.М., Шеглов С.Ю. Лаврушкин В.И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем (Под ред. Френкеля С.Я.), Саратов: СГУ, 1996, с. 12.
9. *Ландсберг Г.С.* Оптика. М.: Наука, 1976, с. 563-571
10. *Капани Н.* Волоконная оптика. М.: Мир, 1969, 41-43
11. *Лекишвили Н.Г., Гვათა Ш.Ш., Рубинштейн Г.М., Грдзелидзе Н.Б., Асатиани Л.П.* Тезисы докл. республ. конфер. по химии, посвященной 80-летию ТГУ им. И.Джавახишвили. Тбилиси, март, 1998.

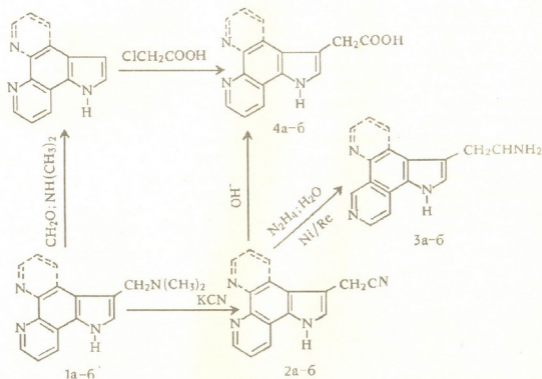
УДК 547.742.751.057

Р.Н.АХВЕДИАНИ, А.П.ГРЯЗНОВ, И.Г.АБЕСАДЗЕ, М.М.ХАЧИДЗЕ,  
 Н.Н.СУВОРОВ

### СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ТРИПТАМИНА И ИНДОЛИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В РЯДУ ПИРРОЛОХИНОЛИНОВ

В продолжении исследований в ряду пирролохинолинов нами проведен синтез новых аналогов важнейших биологически активных веществ индольного ряда – триптамина и  $\beta$ -индолилуксусной кислоты, играющих значительную роль в жизнедеятельности растений и животных [1-3]. С этой целью изучена возможность использования оснований Манниха 1а-б для получения 3-2-аминоэтил-1Н-пирроло[2,3- $\Gamma$ ]хинолина 3а, 1-2-аминоэтил-3Н-пирроло[3,2- $\Gamma$ ] хинолина 3б и изомерных 3-1Н-пирроло[3,2- $\Gamma$ ]хинолин- и 1-3Н-пирроло[3,2- $\Gamma$ ]хинолин-уксусных кислот 4а-б. Пирролохинолилуксусные кислоты 4а-б были получены также взаимодействием исходных пирролохинолинов с хлоруксусной кислотой.

Синтез проведен по следующей общей схеме:



3-N,N-диметиламиноэтил-1Н-пирроло[2,3- $\Gamma$ ] и 1-N,N-диметиламино-  
 метил-3Н-пирроло[3,2- $\Gamma$ ]хинолины 1а-б синтезированы нами почти с  
 количественным выходом в условиях реакции Манниха. Строение их  
 было подтверждено данными ПМР спектров табл.1. Химические сдвиги

сигналов протонов 3,56 и 3,63 м.д. следует отнести к  $\text{CH}_2$  группе, а 2,42 и 2,16 м.д. — к  $\text{CH}_3$  группе соединений 1а-б соответственно. О том, что алкилирование идет по  $\beta$ -углеродному атому пиррольного кольца, указывает отсутствие сигнала протона связанного с  $\beta$ -углеродным атомом.

3-индолил-ацетонитрил чаще всего получают из соответствующих солей аммония [3]. Однако мы были лишены возможности использовать этот способ, так как обработка соединений 1а-б иодистым метилом или диметилсульфатом приводит к образованию двойной четвертичной соли. В работах [4,5] приводятся данные по алкилированию граминами в виде свободных оснований. Применив эту методику, нам удалось синтезировать 3-1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолил- и 1-3Н-пирроло[3,2-*f*]хинолил-ацетонитрилы 2а-б с выходом 67% и 60% соответственно. Строение соединений 2а-б подтверждено данными ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах соединений 2а-б имеется полоса поглощения при  $2255 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний связи  $\text{CN}$ . В спектре ПМР в боковой цепи наблюдаются только сигналы протонов с величиной химических сдвигов 4,11 и 4,38 м.д., которые указывают на наличие  $\text{CH}_2$ -групп.

Восстановление ацетонейтральных производных пирролохинолинов 2а-б проводили в системе гидразингидрат-никель Ренея по методике, описанной для синтеза 6-метокситриптамина [6], что позволило получить 3-2-аминоэтил-1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолин 3а и 1-2-аминоэтил-3Н-пирроло[3,2-*f*]хинолин 3б с почти количественным выходом, 95,5% и 95% соответственно. В ИК спектрах соединений 3а-б по сравнению со спектрами исходных нитрилов исчезают характеристические полосы поглощения  $\text{CN}$  связи и появляются две полосы поглощения в области  $3185$  и  $3270 \text{ см}^{-1}$ , которые следует отнести к валентным колебаниям алифатической  $\text{NH}_2$  группы. Данные спектров ПМР не противоречат структурам 3а-б.

3-1Н-пирроло(2,3-*f*)хинолил- и 1-3Н-пирроло[3,2-*f*]хинолил-уксусной кислоты 4а-б синтезированы взаимодействием пирролохинолинов с хлоруксусной кислотой в автоклаве в присутствии водной щелочи. Строение этих кислот доказано встречным синтезом — омылением нитрилов 2а-б и данными спектров ПМР табл.1. Как видно из таблицы, в соединениях 4а-б имеются химические сдвиги сигналов протонов 3,71 и 3,97 м.д., которые соответствуют  $\text{CH}_2$ -группе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в вазелиновом масле и таблетках с КВг. Спектры ПМР снимались в  $\text{DMSO-d}_6$  на спектрометре HA-100Д фирмы "Varian", внутренний стандарт-ГМДС.

#### 3N,N-диметиламиноэтил-1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолин 1а.

К смеси 15 мл 33% водного раствора диметиламина, охлажденного льдом, 15 мл ледяной уксусной кислоты и 7,5 мл формалина добавляют 3,36 г (0,02 мол) 1Н-пирроло[2,3-*f*]хинолина. Реакционную массу нагревают при перемешивании до  $70-80^\circ$  в течение двух часов, охлаждают, нейтрализуют 10% раствором едкого натра и оставляют на



ночь. Кристаллический осадок отфильтровывают, растирают, промывают водой и сушат. Выход количественный. Т. пл. 169-170° из бензола. Найдено: С 74,5; Н 6,6; N 18,6%.  $C_{14}H_{15}N_3$ . Вычислено: С 74,7; Н 6,7; N 18,7%.

Т а б л и ц а 1

Химические сдвиги  $\delta$  м.д. и константы спин-спинового взаимодействия J, Гц производных пирролохинолинов.  
Растворитель ДМСО

Соединение	H1	H2	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H4	H5	H7	H8	H9	J(Гц)
1a	12,02	7,33	3,56	2,12	7,92	7,54	8,68	7,46	8,74	$J_{1,5}=8,8; J_{5,9}=0,5; J_{CH_2-H_2}=0,5$
1б	11,45	7,31	3,63	2,16	7,76	7,64	8,66	7,43	8,86	$J_{1,5}=8,6; J_{5,9}=0,5; J_{7,8}=4,0; J_{7,9}=1,8; J_{8,9}=7,6$
2a	12,21	7,49	4,11		7,93	7,63	-	-	-	$J_{1,2}=2,6; J_{1,5}=8,6; J_{5,9}=0,4; J_{CH_2-H_2}=0,8$
2б	11,71	7,47	4,38		7,81	7,70	8,75	7,50	8,62	$J_{1,2}=2,6; J_{1,5}=8,8; J_{5,9}=0,6; J_{7,8}=4,0; J_{7,9}=1,6; J_{8,9}=8,2; J_{CH_2-H_2}=0,4$
3a	11,87	7,26	ср. 2,81		7,85	7,53	8,68	7,46	8,68	
3б	11,39	7,23	ср. 2,97		7,62	7,67	8,65	7,44	8,65	
4a	11,98	7,37	3,71		7,84	7,54	-	-	-	$J_{1,2}=2,6; J_{1,5}=8,4; J_{5,9}=0,5; J_{CH_2-H_2}=0,6$
4б	11,49	7,34	3,97		7,64	7,77	7,68	7,43	8,57	$J_{1,2}=2,6; J_{1,5}=8,8; J_{5,9}=0,6; J_{7,8}=4,0; J_{7,9}=1,6; J_{7,8}=8,2; J_{CH_2-H_2}=0,5$

### 1N,N-диметиламинометил-3H-пирроло[3,2-f]хинолин 1б.

Получают аналогично соединению 1a. Выход количественный. Т.пл. 174-175° из водного эталона. Найдено: С 74,7; Н 6,8; N 18,7%.  $C_{14}H_{15}N_3$ . Вычислено: С 74,7; Н 6,7; N 18,7%.

### 3-H-пирроло[2,3-f]хинолил-ацетонитрил 2a.

Растворяют при нагревании 3,38 г (0,015 мол) 1a в 50 мл диметилформамида, пропускают углекислый газ в течение 15 минут и приливают раствор 7,5 г KCN в 15 мл воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 20 часов в среде углекислого газа. Продукты реакции разбавляют водой, выделившийся осадок отфильтровывают, высушивают, растворяют в ацетоне и пропускают через колонку с силикагелем. Элюируют ацетоном, ацетон отгоняют, а осадок 2,08 г перекристаллизуют из изопропанола. Выход 67%. Т.пл. 214-215° с разл. ИК спектр: 2255  $cm^{-1}$  CN (вазелиновое масло). Найдено: С 75,2; Н 4,2; N 19,9%.  $C_{13}H_9N_3$ . Вычислено: С 75,3; Н 4,3; N 20,3%.

### 1-3Н-пирроло[3,2-f]хинолил-ацетонитрил 2б.

Получают аналогично соединению 2а. Выход 1,87 г (60%). Т.пл. 222° с разл. из изопропанола. ИК спектр: 2255 см<sup>-1</sup> CN вазелиновое масло. Найдено: С 75,0; Н 4,5 N 20,1%. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено: С 75,3; Н 4,3; N 20,3%.

### 3-2-аминоэтил-1Н-пирроло[2,3-f]хинолин 3а.

Растворяют при нагревании 3,1 г (0,015 мол) 2а в 80 мл изопропанола, добавляют 0,5 г никеля Ренея и в течение 1 часа приливают по каплям 60 мл гидразингидрата. Смесь перемешивают еще 1 час, катализатор отфильтровывают и фильтрат пропускают через колонку с силикагелем. Элюируют вначале изопропанолом, затем смесью изопропанол:аммиак 9:1. Растворитель отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из изопропанола. Выход 3,05 г 96,5%. ИК спектр: 3185, 3270 см<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>(KBr). Найдено: С 73,8; Н 6,0; N 19,9%. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено: С 73,9; Н 6,2; N 19,9%.

### 1-2-аминоэтил-3Н-пирроло[3,2-f]хинолин 3б.

Получают аналогично соединению 3а. Выход 95%. Т.пл. 187-188° из изопропанола. ИК спектр: 3185, 3270 см<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>(KBr). Найдено: С 74,0; Н 6,1; N 20,0%. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено: С 73,9; Н 6,2; N 19,9%.

### 3-1Н-пирроло[2,3-f]хинолил-уксусная кислота 4а.

а. Загружают в автоклав 1,68 г (0,01 мол) 1Н-пирроло(2,3-f)хинолина, 1,93 г (0,02 мол) хлоруксусной кислоты, 4,48 г (0,08 мол) едкого калия и 10 мл воды. Смесь выдерживают при 250-260° в течение 12 часов. После охлаждения реакционную массу переносят в воду, автоклав тщательно промывают и объединенные растворы кипятят 1,5 часа с активированным углем. Раствор отфильтровывают и фильтрат подкисляют уксусной кислотой до pH 5. Лимонного цвета осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 0,99 г 43,5%. Т.пл. 241-242° с разл. (из уксусной кислоты). Найдено: С 68,8; Н 4,4; N 12,3%. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: С 69,0; Н 4,4; N 12,4%.

б. Смесь 0,41 г (0,002 мол) 2а, 20 мл этанола, 1 г едкого калия и 6 мл воды кипятят с обратным холодильником 6 часов. Этанол отгоняют и остаток подкисляют 10% раствором уксусной кислоты до pH 5. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 0,43 г 95%. Вещество не дает депрессии при плавлении пробы смешения с образцом 4а, полученным по методу а.

### 1-3Н-пирроло[3,2-f]хинолил-уксусная кислота 4б.

а. Получают аналогично соединению 4а. Выход 35%. Т.пл. 253-254° с разл. из воды. Найдено: С 68,8; Н 4,2 N 12,4%. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: С 69,0; Н 4,4; N 12,4%.

б. Получают аналогично соединению 4а. Выход 90%. Вещество не дает депрессии при плавлении пробы смешения с образцом 4б, полученным по методу а.



## ტრიპტამინის და ინდოლილმგარმჟავას ანალოგების სინთეზი პიროლოქინოლინების რიგში

რეზიუმე

განხორციელებულია ინდოლის რიგის უმნიშვნელოვანესი გეოლოგიურად აქტიური ნაერთების – ტრიპტამინის და 3-ინდოლილმგარმჟავას პირიდოანალოგების სინთეზი. მიღებული ნაერთების აღნაგობა დადასტურებულია ელემენტური ანალიზით და იწ და პმრ – სპექტრების მონაცემებით.

R.AKHVLEDIANI, A.GRIAZNOV, I.ABESADZE, M.KHACHIDZE, N.SUVOROV

### SYNTHESIS OF TRYPTAMIN AND INDOLYLACETIC ACID ANALOGUES IN THE PYRROLOQUINOLIN SERIES

Summary

In the course of study of pyrroloquinolin series, a successful attempt has been made to synthesize new analogues of important biologically active substances of indol series – tryptamin and  $\beta$ -indolylacetic acid. The structure of the obtained compounds is confirmed by the elemental analysis and IR and PMR spectroscopy.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Erspamer V.*, *J. Physiol.* (London), 1955, v. 127, p. 118.
2. *Yepson Y.*, *Saltzman D.*, *Underfriend S.* *Biocem. Biophys. Acta*, 1962, v. 62, p. 91.
3. *Громова Е.А.* Серотонин и его роль в организме, М.: Медицина, 1966.
4. *Hiremath S.P.*, *Siddappa S.* *J. Med. Chem.*, 1965, 18, p. 142.
5. *Snyder H.R.*, *Eliel E.L.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, p. 1703.
6. *Alburiht I.D.*, *Snyder H.R.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, p. 2239.
7. *Суворов Н.Н.*, *Федотова М.В.*, *Огарева О.Б.* *ЖОХ*, 1960, 196, 30, с. 3338.

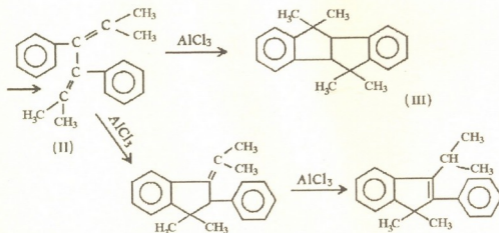
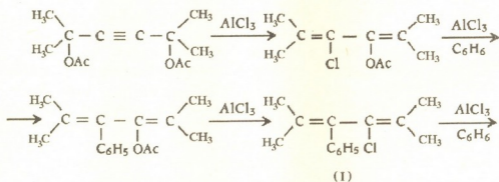
№ 541.64.539.199

თ. კოპეჩინიძე, ლ. ჯანაშიანი, მ. ვაზაძე, ბ. მამულაძე

**2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის ბენზოლთან კონდენსაციის  
 შედეგად მიღებული ახალი ნაერთის გამოყოფა და შესწავლა**

როგორც აღრე იყო ნაჩვენები, ბენზოლის ალკილირებისას 2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის დიაცეტატიტ ქლორიანი ალუმინის თანაობისას მიიღება 4,4,8,8-ტეტრაამეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალანი (III) [1]. ნახშირწყალბადი (III) მიიღება აგრეთვე ბენზოლის ალკილირებისას უშუალოდ 2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლით [2].

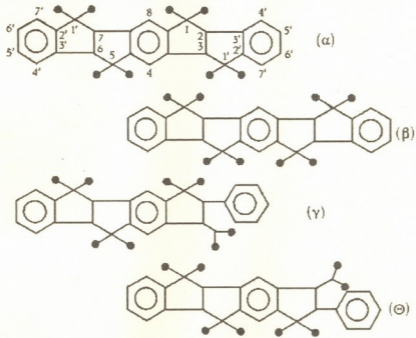
სხვადასხვა ორმესამეული აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლების და მათი დიაცეტატების არენებთან კონდენსაციის რეაქციებიდან გამოყოფილი და იდენტიფიცირებულია თითქმის ყველა შუალედური პროდუქტი, რაც ადასტურებს ნახშირწყალბადის (III) წარმოქმნის მოწოდებულ სქემას [3].



ვაგრძელებდით რა მუშაობას ამ მიმართულებით, ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა აღნიშნული რეაქციის შედეგად მიღებული კონდენსატის ის ნაწილი, რომელიც რჩება ნახშირწყალბადის (III) გამოყოფის შემდეგ. კვლევის ამ მიმართულებით გაგ-

რძელების საფუძველს იძლეოდა ის ვარაუდი, რომ აღნიშნული რეაქციის პირობებში კატალიზატორად  $AlCl_3$ -ის გამოყენების შემთხვევაში შესაძლებელი იყო კიდევ სხვა პროდუქტების წარმოქმნა [4]. ამ მოსაზრების სასარგებლოდ მეტყველებდა ის გარემოებაც, რომ კონდენსატის ეს შეუსწავლელი ნაწილი ნახშირწყალბადის (III) სერიული მიღების დროს გროვდებოდა საკმაოდ დიდი რაოდენობით (~30%).

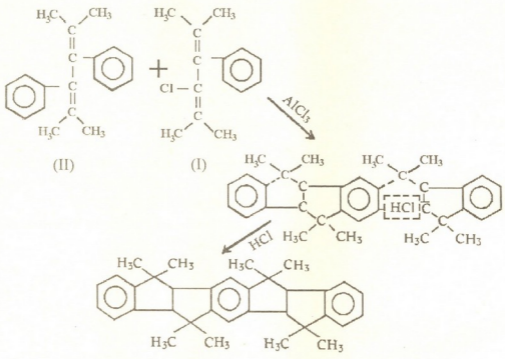
დასახული მიზნით ჩვენ ჩავატარეთ სერია 2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის ბენზოლთან კონდენსაციის რეაქციებისა უწყლო ქლორიანი ალუმინის თანაობისას. კონდენსატს ვხდიდით  $160^{\circ}C$ -მდე 1 მმ წნევის პირობებში, საიდანაც გამოვყოფდით ნახშირწყალბად (III)-ს, ხოლო კონდენსატის იმ ნაწილს, რომელიც  $160^{\circ}C$ -ის ზემოთ ამ პირობებში არ იხდებოდა, ვამუშავებდით ჰექსანით წყლის აბაზანაზე დუღილის პირობებში. წარმოქმნილი სუსპენზიის სათანადო დამუშავების შემდეგ მიღებული იქნა ნედლი პროდუქტი, რომლის რამოდენიმეჯერ გადაკარისტალებით ჰექსან-ბენზოლის ნარევიდან (1:3), გამოყოფილი იქნა ნაერთი ლ.ტ.303-304<sup>0</sup>. ატომური თანაფარდობის გამოთვლის შედეგები [5] პასუხობენ ბრუტო-ფორმულას  $C_{34}H_{38}$ . ელემენტური ანალიზისა და მასს-სპექტრის მონაცემების საფუძველზე მიღებული ნერთისათვის წარმოვადგინეთ სავარაუდო ჰექსა- და ჰექტაპოლიციკლური ნახშირწყალბადების სტრუქტურული ფორმულები ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ );



ბირთვულმაგნიტური და  $C^{13}$  - სპექტრების ანალიზის საფუძველზე სიმეტრიის წესის მიხედვით ნახშირწყალბადი ლ.ტ. 303-304<sup>0</sup> პასუხობს ( $\alpha$ ) ან ( $\beta$ ) სტრუქტურას. აღნიშნული ნახშირწყალბადის ი.წ. სპექტრში აღმოჩენილია 1,2-დიჰანაცვლებული ბენზოლის ბირთვისათვის დამახასიათებელი ზოლი 760 სმ<sup>-1</sup> უბანში. მონოჰანაცვლებული ბენზოლის ბირთვისათვის დამახასიათებელი ზოლის არ არსებობა გამორიცხავს ( $\gamma$ ) და ( $\theta$ ) სტრუქტურებს. ერთმნიშვნელოვანი არჩევანის გაკეთება ( $\alpha$ ) და ( $\beta$ ) ალტერნატიულ სტრუქტურებს შორის კვლევის შემდგომ საგანს წარმოადგენს. ნახშირწყალბადისათვის ლ.ტ. 303-304<sup>0</sup> ცნობილი ნომენკლატურის მიხედვით მოწოდებული გვაქვს შესაბამისი დასახელება - 1,1,5,5-ტეტრაამეთილ-2,3,6,7-დი/1', 1'-დიმეთილინდენო/ტეტრაპიდროინდაცენი(IV) ( $\alpha$ ) [6].



ჩვენი მოსაზრებით ჰექსაციკლური ნახშირწყალბადის ლ.ტ.303-304<sup>0</sup>-ის წარმოების მნა 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალანთან (III) ერთად აღწერილ პირობებში შესაძლებელია რეაქციის ბოლო სტადიაზე შუალედური ნაერთების - 1,4-დიმეთილ-2,3-დიფენილ-1,3-ბუტადიენის (II) და 1,4-დიმეთილ-2-ფენილ-3-ქლორ-1,3-ბუტადიენის (I) ურთიერთქმედების შედეგად მოწოდებული სქემის შესაბამისად



ლ.ტ.303-304<sup>0</sup>

2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის კონდენსაცია ბენზოლთან უწყლო ქლორიანი ალუმინის თანაობისას ტარდებოდა ადრე აღწერილ პირობებში [2]. მიღებული კონდენსატის 160<sup>0</sup>-მდე გამოხდის შემდეგ დარჩენილი მყარი მასა (25 გ) თავსდებოდა 100 მლ-იან ერლენმეიერის კოლბაში; ემატებოდა 25 მლ ჰექსანი და დულდა ნახევარი საათი წყლის აბაზანაზე. წარმოქმნილი სუსპენზია იფილტრებოდა. ფილტრზე დარჩენილი ყვითელი ფერის ფხვნილი იხსნებოდა 50 მლ ჰექსან-ბენზოლის ხსნარში (1:6) და ტარდებოდა ქრომატოგრაფიულ სვეტში, რომელშიც მოთავსებული იყო (II) აქტივობის Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. მიღებულ პერკოლატს სცილდებოდა გამხსნელი. დარჩენილი მყარი ნაშთი კრისტალდებოდა ჰექსან-ბენზოლის ნარევიდან (1:3). გამოიყოფა 2,21 გ თეთრი ფერის მსუბუქი ნემსისებური კრისტალები ლ.ტ.303-304<sup>0</sup>. გამოსავალი 8,5% თეორიულთან შედარებით. ნაპოვნია, %: C 91,42, 91,38; H 8,53, 8,71. (M<sup>+</sup>)446. m/e 431 [M - CH<sub>3</sub>] m/e 208 [M - (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]-C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>. გამოთვლილია, %: C 91,47; H 8,52. M446.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის  
 3.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და  
 ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 27.03.1997

**ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО  
В РЕЗУЛЬТАТЕ КОНДЕНСАЦИИ 2,5-ДИМЕТИЛ-3-ГЕКСИН-2,5-ДИОЛА  
С БЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ**

## Резюме

При конденсации 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с бензолом, наряду 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дибензопенталаном, из высококипящей части конденсата выделен гептациклический углеводород  $C_{34}H_{38}$  с т.пл. 303-304<sup>0</sup>. Выход 8,5%.

T.KOVZIRIDZE, D.CHAVCHANIDZE, M.VASHAKIDZE, G.SAMSONIA

**IDENTIFICATION AND STUDY OF THE NEW COMPOUND SYNTHESIZED  
UPON CONDENSATION OF 2,5-DIMETHYL-3-HEXYNE-2,5-DIOL WITH  
BENZENE IN THE PRESENCE OF ALUMINUM CHLORIDE**

## Summary

Heptacyclic hydrocarbon  $C_{34}H_{38}$  (m.p. 303-304<sup>0</sup> yield 8,5%) was isolated alongside with 4,4,8,8,-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzopentalane from the distillate of the condensate upon condensation of 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol with benzene.

## ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Лагидзе Р.М., Лоладзе Н.Р. Сообщ.АН ГССР, 1955, 21,8, 607.
2. Квдиашвили Р.Ш., Ковзиридзе Т.А., Сихарулидзе С.Д., Кандарели Л.Г., Куправа Ш.Л., Лагидзе Р.М. Изв.АН ГССР, 1983, т.9, 3, стр.188-191.
3. Лагидзе Р.М. Синтез и превращения замещенных дибензопенталанов и аралкилгалогенидов. Тбилиси, Мецниереба, 1984.
4. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М., 1949. с.427-430.
5. Физер А., Физер М. Органическая химия. М.: Ил., 1949, 19.
6. Кан Р., Лермер О. Введение в химическую номенклатуру. М.: Ил., 1983, стр. 72.



УДК 661.641.2

С.Е.НАЦВЛИШВИЛИ, С.Г.ИГНАТАШВИЛИ

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ТИОМОЧЕВИНЫ ОЗОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

## Сообщение 1

Исследование процессов превращения тиомочевина в водных растворах под действием озона представляет как научный, так и практический интерес, так как она находит все более широкое применение в ряде отраслей химической промышленности. Тиомочевина применяется в гальванотехнике и гидроэлектрометаллургии. Добавление тиомочевина оказывает положительный эффект при электрокристаллизации меди [1]. Она используется в процессах золочения керамических изделий [2], а также для растворения серебряных покрытий в фотографических баках [3].

Однако, следует отметить, что тиомочевина относится к чрезвычайно токсичным соединениям с предельно допустимой концентрацией (ПДК) для водоемов и водостоков 0,034 мг/л [4,5]. В экспериментах на животных установлено, что тиомочевина легко всасывается через поврежденную кожу и специфически действует на щитовидную железу [5].

В настоящей работе исследовалось превращение водных растворов тиомочевина различной концентрации (0,005-0,05 М) под действием озона.

Озонирование растворов проводилось с применением озонатора лабораторного типа при различном токе разряда с максимальной производительностью 2 г/час. Исследуемые образцы содержали по 40 мл водного раствора тиомочевина (в таблице и на рисунках количество поглощенного озона дается соответственно указанному объему образца).

Количество превращенной тиомочевина определялось с применением различных физико-химических методов (амперометрии, спектрофотометрии). Для амперометрического определения тиомочевина использовали видоизмененный метод Тороповой [6]: вместо ртутно-капельного электрода использовали более простой и удобный в работе вращающийся платиновый электрод. Малые количества тиомочевина измерялись спектрофотометрическим методом на СФ-4А [7] ( $\lambda_{\text{max}}=237$ ).

Для определения степени утилизации барботируемого озона раствором тиомочевина газовая смесь после прохождения через исследуемую систему поглощалась раствором иодистого калия и тиосульфата. Выбор озона для окислительного разложения тиомочевина обусловлен тем, что при его воздействии система не загрязняется дополнительными реагентами. Результаты исследования

показывают, что тиомочевина подвергается глубокому окислительному распаду.

На рис 1 представлены данные по превращению 0,05 М раствора тиомочевины при различных значениях интенсивности потока озона:  $0,57 \cdot 10^{-5}$ ,  $0,74 \cdot 10^{-5}$  и  $2,04 \cdot 10^{-5}$  М/мин. Как видно из полученных данных, полное превращение тиомочевины происходит при поглощении образцом  $\approx 12 \cdot 10^{-4}$  М озона. Следует отметить, что превращенное количество тиомочевины линейно зависит от количества пропускаемого озона и не зависит от интенсивности его потока. Указанная зависимость представляет прямую линию, тангенс угла наклона прямой соответствует  $\text{tg}\alpha=42$ .

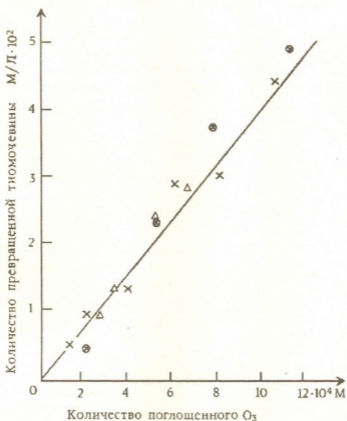


Рис 1. Количество превращенной тиомочевины при озонировании ее 0,05М водного раствора.

Интенсивность потока озона:

x –  $2,04 \cdot 10^{-5}$  м/мин.

⊗ –  $0,57 \cdot 10^{-5}$  м/мин.

Δ –  $0,74 \cdot 10^{-5}$  м/мин.

Полученные экспериментальные данные показывают, что после полного превращения тиомочевины в барботируемой системе наблюдается наличие непрореагировавшего озона, количество которого со временем увеличивается (табл.1).

Из данных таблицы 1 следует, что озон вступает в реакции взаимодействия с продуктами разложения тиомочевины.

Количество непрореагировавшего озона при пропускании его через 0,05М раствор тиомочевины

Количество пропускаемого озона, $10^{-4}$ М	Кол-во превращенной тиомочевины, м/л	Кол-во неутилизованного озона, $\cdot 10^{-4}$ М	Примечание
0	0	0	Интенсивность потока озона $0,53 \cdot 10^{-5}$ М/мин
5,2	0,024	0	
8,0	0,033	0	
11,5	0,05	0,08	
14,9	0,05	0,78	

Данные по озонированию 0,01М раствора тиомочевины (рис.2) показывают, что и в этом случае наблюдается линейная зависимость превращения тиомочевины от количества поглощенного озона. Полное превращение тиомочевины в данном случае происходит уже при поглощении  $4 \cdot 10^{-4}$ М озона. Аналогичные данные получены для 0,005 М водного раствора тиомочевины.

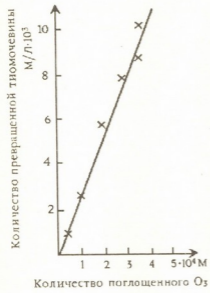
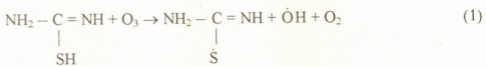


Рис.2. Количество превращенной тиомочевины при озонировании ее 0,01М водного раствора

Из полученных данных следует, что в 0,05М растворе тиомочевины при утилизации 1М озона превращается 2 моля мочевины, а в случае 0,01М раствора тиомочевины при утилизации 1 моля озона, соответственно превращается 1 моль тиомочевины. Т.е. в случае более разбавленных растворов на одно и тоже количество озона уменьшается количество превращенной тиомочевины. Это позволяет утверждать, что в случае разбавленных растворов меняется механизм окислительного разложения тиомочевины.

Можно предложить схему реакции взаимодействия тиомочевины с озоном в начальной стадии ее разложения.

При действии озона на тиальную форму тиомочевины следует допустить образование радикалов тиального типа:



В случае 0,05М раствора эти радикалы, взаимодействуя с молекулой тиомочевины, могут образовать формамидиндисульфид:





Эти соображения подтверждаются экспериментально — методом потенциометрического титрования [8].

Из вышесказанного следует, что при озонировании водных растворов тиомочевины происходит ее окислительное превращение, степень и скорость которого в основном зависит от концентрации раствора и количества поглощенного озона. Механизм окисления тиомочевины меняется в зависимости от концентрации растворов, озон вступает в реакции взаимодействия с продуктами разложения тиомочевины.

Институт неорганической химии  
и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
АН Грузии

Поступило 06.12.1996

ს.ნაცვლიშვილი, ნ.იგნატაშვილი

**თიოზარდოვანას ჰანგვითი გარდაქმნა ოზონით წყალხსნარებში**

რეზიუმე

გამოკვლეულია ოზონის ზემოქმედება თიოზარდოვანას სხვადასხვა კონცენტრაციის წყალხსნარებზე.

დადგენილია, რომ გარდაქმნილი თიოზარდოვანას რაოდენობა და მისი გარდაქმნის სიჩქარე დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე და შთანთქმული ოზონის რაოდენობაზე.

ოზონი ურთიერთქმედებს თიოზარდოვანას გარდაქმნის პროდუქტებთან.

S.NATSVLISHVILI, S.IGNATASHVILI

**THE OXIDATIVE TRANSFORMATION OF THIOUREA BY OZONE IN AQUEOUS SOLUTIONS COMMUNICATION ON THIOUREA TRANSFORMATION**

Summary

The ozone action on the aqueous solutions of the thiourea at various concentrations (0,005-0,05 M) has been investigated.

It is established that the quantity of the transformed thiourea and the rate of its transformation depends on the concentration of the solution and the quantity of the absorbed ozone.

Ozone interacts also with the products of thiourea transformation.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Антропов Л.И., Попов С.Я.* Ж. Прикл. химии, 1954, т. XXVII, 1, 55-63.
2. *Куриоскин Г.А., Дьяконов В.А., Герасимов В.П., Плохов В.А., Флоров В.Н.* Сб.: Прикл. электрохимия, вып. 6, Казань, 1977, т. 42-44.
3. *Klorre Helmut, Fischer Joachim.* Пат. США, кл. 134-3 (B08 B3/08) №4021264, опуб. 3.06.77.
4. *Капитульская Т.С.* Тр. Центр. НИИ проектно-констр. ин-та профилак., пневмо-кониозов и техн. безоп., 1975, 13, 98-100.

5. Голиков Л.В. Гигиена и санитария, 1977, 6, 109-111.
6. Торопова В.Р. ЖНХ, 1956, 1, 5.
7. Большаков Г.Ф., Батаго В.С., Агрест Ф.Б. УФ спектры гетероциклических соединений. Л.: Химия, 1969, с.11.
8. Краморова Т.В., Шульман В. Известия Сибирского отделения АН СССР, 1961, 8, 67.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф.И.БРОУЧЕК, Я.Ф.БРОУЧЕК, И.Ф.БРОУЧЕК

**РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА  
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ**

В опубликованных нами ранее статьях [1,2], посвященных разработке физико-химических основ и феноменологической теории функционирования комплексообразующих полимерных сорбентов в свете выдвинутой [3] научной концепции константы устойчивости комплексов, приведены впервые представленные нами в виде стехиометрических уравнений химических реакций, подчиняющихся закону действующих масс в концентрационной форме, схемы основных механизмов сорбции и десорбции в сорбционных системах "Ион металла – комплексообразующий полимерный сорбент" для выделенных нами двух основных групп таких сорбентов [1], отличающихся природой комплексообразующих функциональных групп (КФГ) и образуемых ими комплексов.

Сорбенты первой группы обозначаются нами  $RX_n_m$ , где R – матрица полимера-носителя,  $X_n_m$  – КФГ, жестко фиксированная на матрице, включающая комплексообразующие (хелатообразующие) группировки  $X^{m-}$  и содержащая в общей сложности m ионогенно связанных ионов водорода, способных замещаться ионами металла.

Сорбенты второй группы обозначаются нами RY, где Y – это КФГ, функциональные группировки которой содержат атомы с электронодонорными свойствами и не содержат ионогенно связанные ионы водорода.

В данной статье для двух типов из рассмотренных ранее [1] сорбционных систем приводятся выведенные нами уравнения, выражающие явную функциональную связь между определяющими равновесие и эффективность сорбции и десорбции главными параметрами (концентрационной константой равновесия –  $K_{равн}$ , коэффициентом распределения ионов сорбируемого металла –  $K_{рм}$ , статической сорбционной емкостью сорбента по ионам данного металла –  $Q_m$ , равновесной концентрацией ионов сорбируемого металла в контактирующем с сорбентом растворе –  $C_m$ ) и константой устойчивости сорбируемых комплексов  $K_y$ , а также уравнения изотерм сорбции для этих же систем в общих формах  $Q_{m_i} = f(K_{y_i})$  для иона i-го металла при сорбции ионов N металлов по одинаковому механизму.

**1. Сорбционная система  $M^{r+}-RX_n_m$  [1] в варианте  $M^{r+}-RX_n$  (при  $p=0$ )**

Уравнение реакции сорбции:



$$K_{\text{равн}} = K_y \cdot K_{\text{дисс}RXH_z} \quad (2)$$

где  $K_{\text{дисс}RXH_z}$  – константа диссоциации КФГ сорбента по  $H^+$ -ионам.

$$K_{\text{PM}} = K_y \cdot C_{\text{RX}} \quad (3)$$

где  $C_{\text{RX}}$  – равновесная концентрация депротонированных КФГ ( $RX^{z-}$ ) в фазе сорбента.

$$Q_M = K_y \cdot C_{\text{RX}} \cdot C_M \quad (4)$$

$$Q_M = K_y \cdot K_{\text{дисс}RXH_z} \cdot C_{L(R)} \cdot C_M \cdot C_H^{-z} \quad (5)$$

где  $C_{L(R)}$  – равновесная концентрация протонированных КФГ ( $RXH_z$ ) в фазе сорбента,  $C_H$  – равновесная концентрация  $H^+$ -ионов в сорбционной системе (1).

$$C_M = Q_M / K_y \cdot C_{\text{RX}} \quad (6)$$

$$C_M = Q_M \cdot C_H^z / K_y \cdot K_{\text{дисс}RXH_z} \cdot C_{L(R)} \quad (7)$$

$$Q_{M_i} = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{y_i} \cdot K_{\text{дисс}RXH_z} \cdot C_{M_i} \cdot C_H^{-z}}{1 + \sum_{i=1}^N K_{y_i} \cdot K_{\text{дисс}RXH_z} \cdot C_{M_i} \cdot C_H^{-z}} \quad (8)$$

## 2. Сорбционная система $M^{z+} - RY$ [1] (при $p=0$ )

Уравнение реакции сорбции:



$$K_{\text{равн}} = K_y \quad (10)$$

$$K_{\text{PM}} = K_y \cdot C_{L(R)} \quad (11)$$

$$Q_M = K_y \cdot C_M \cdot C_{L(R)} \quad (12)$$

$$C_M = Q_M / K_y \cdot C_{L(R)} \quad (13)$$

$$Q_{M_i} = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{y_i} \cdot C_{M_i}}{1 + \sum_{i=1}^N K_{y_i} \cdot C_{M_i}} \quad (14)$$



Уравнения (8) и (14) в первом приближении представляет уравнения типа Ленгмюра и отражают химический механизм сорбции ионов металлов на комплексообразующих сорбентах.

Приведенные в уравнениях (2)-(8) и (10)-(14) явные функциональные зависимости главных параметров равновесия сорбции от  $K_{\text{с}}^{\text{с}}$  комплексов, образующихся в фазе сорбентов, свидетельствуют о главенствующем влиянии (при прочих равных условиях) указанных  $K_{\text{с}}^{\text{с}}$  на равновесие и эффективность сорбции ионов металлов на комплексообразующих полимерных сорбентах, а также подтверждают плодотворность и эффективность использования концепции константы устойчивости комплексов в качестве теоретической и методологической базы для разработки физико-химических основ и феноменологической теории функционирования указанных сорбентов и прогнозирования сорбционной эффективности, путей синтеза и областей применения этих сорбентов.

Дальнейшее развитие физико-химических основ функционирования комплексообразующих полимерных сорбентов обуславливает также необходимость разработки основных вопросов кинетики сорбции на этих сорбентах.

Главными отличительными особенностями кинетического механизма сорбции на рассматриваемых сорбентах являются образование мало диссоциированных комплексных соединений в фазе сорбента и наличие в сорбционных системах конкурирующих комплексных соединений [1]. Поэтому кинетика сорбции в этих системах, наряду с диффузионными процессами массопереноса, по нашему мнению, должна определяться также и химической кинетикой образования комплексов в фазе сорбентов по обратимым реакциям нуклеофильного замещения лигандов, протекающих по бимолекулярному механизму  $S_N2$  [4].

Установленная нами общность физико-химической природы сорбционных процессов в рассматриваемых сорбционных системах [1,2] и в ранее исследованных одним из авторов данной статьи сорбционных системах "Ион металла-анионит, модифицированный ионообменно иммобилизованным лигандом" [3], позволяет нам считать целесообразным, корректным и теоретически оправданным использование предложенных ранее [3] уравнений внешне-, внутридиффузионной и химической кинетики сорбции ионов металлов также и при рассмотрении основных вопросов кинетики сорбции на комплексообразующих полимерных сорбентах.

В общем виде эти уравнения соответственно записываются следующим образом [3]:

$$\frac{\partial C_{M(t)}}{\partial t} = \beta_1(C_{M(0)} - C'_M) \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_{M(t)}}{\partial t} = \beta_2(Q_M - C_{M(t)}) \quad (16)$$

$$\frac{dC_{M(t)}}{dt} = (k_1 - k_2) \left[ C_{M(t)}^2 - \frac{2C_{M(0)} \cdot \varphi}{\varphi - 1} \cdot C_{M(t)} + \frac{C_{M(0)}^2 \cdot \varphi}{\varphi - 1} \right] \quad (17)$$

В уравнениях (15)-(17):

$C_{M(t)}$  – концентрация сорбированных в фазе сорбента ионов металла к моменту времени  $t$ ,

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

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

$Q_M$  – концентрация сорбированных ионов металла в фазе сорбента при установившемся равновесии,

$\beta_1, \beta_2$  – кинетические коэффициенты соответственно внешней и внутренней диффузии,

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

$k'_1$  и  $k'_2$  – константы скоростей соответственно прямой и обратной реакций сорбции,

$V$  – объем данной системы,

$P_1$  и  $P_2$  – стерические множители, учитывающие пространственные препятствия для осуществления соответственно прямой и обратной реакций сорбции,

$\varphi$  – выражение, описывающее функциональную связь  $K_{\text{равн}}=f(K_y)$  в сорбционной системе соответствующего типа. Например, уравнения (2) и (10).

Для описания кинетики сорбции в конкретных комплексобразовательно-сорбционных системах [1] в уравнения (15) и (16) следует соответственно вводить в явной форме выражения  $C'_M=f(K_y)$  и  $Q_M=f(K_y)$ .

При осуществлении процессов сорбции ионов металлов на комплексобразующих полимерных сорбентах в зависимости от конкретных условий кинетический механизм этих процессов может лимитироваться также, кроме указанных выше, кинетикой из-за потока, массообменом между проточными и застойными зонами, а также смешанной кинетикой. Может иметь также место изменение механизма кинетики в процессе сорбции, например, переход диффузионной кинетики в химическую при увеличении степени сорбции ионов металлов, по мере приближения системы (в области зоны сорбции) к стационарному состоянию вследствие выравнивания градиента концентрации в фазе сорбента и в растворе.

Анализ кинетического механизма сорбции после выявления стадии, лимитирующей скорость процесса сорбции, может быть произведен с использованием кинетических моделей, известных для других видов сорбции и хроматографии [5-7], с введением в соответствующие уравнения выражений, определяющих функциональные зависимости

ფ.ბროუჩეკი, ი.ბროუჩეკი, ი.ბროუჩეკი

## კომპლექსფარმომქმნელ პოლიმერულ სორბენტაზე ლითონთა იონების სორბციის წონასწორობა და კინეტიკა

რეზიუმე

კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტის მეცნიერული კონცეფციის საფუძველზე „ლითონის იონი-კომპლექსფარმომქმნელი პოლიმერული სორბენტი“ ტიპური სისტემებისათვის გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც გამოსახავენ აშკარა ფუნქციონალურ დამოკიდებულებას სორბციის წონასწორობის ძირითადი პარამეტრებისა და სორბირებული კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტას შორის.

გამოყვანილია სორბციის იზოთერმების ლენგმიურის ტიპის განტოლებები, რომლებიც აგრეთვე შეიცავენ სორბირებული კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტას.

შეთავაზებულია განტოლებები კომპლექსფარმომქმნელ სორბენტებზე ლითონთა იონების სორბციის გარე-, შიგადიფუზური და ქიმიური კინეტიკის აღსაწერად.

სტატიაში მოყვანილი მასალა წარმოადგენს ავტორების მიერ შემუშავებულ კომპლექსფარმომქმნელი პოლიმერული სორბენტების ფუნქციონირების ფიზიკურ-ქიმიური საფუძველების და ფენომენოლოგიური თეორიის შემადგენელ ნაწილს.

F.BROUCHEK, J.BROUCHEK, J.BROUCHEK

## EQUILIBRIUM AND KINETICS OF METAL-ION SORPTION ON COMPLEXING POLYMERIC SORBENTS

Summary

On the conceptual basis of stability constants of complexes equations have been derived for the typical "metal-ion – complexing polymeric sorbent" systems. These equations present unequivocal correlation between basic parameters of sorption equilibrium and stability constants of sorbate complexes.

Langmuir-type equations of sorption isotherms constitute the stability constant of sorbate complexes.

The equations are given to describe outward- and intra-diffusive and chemical kinetics of metal-ions on complexing sorbents.

The material presented is the part of the physico-chemical fundamentals of complexing polymeric sorbents functioning and of the phenomenologic theory developed by the authors.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1996, т.22, 1-4, с. 80-88.
2. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1996, т.22, 1-4, с. 89-96.
3. Броучек Ф.И. Диссерт. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.



4. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы химических реакций. М.: Мир, 1971.
5. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970.
6. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969.
7. *Сенявин М.М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980.

УДК 543.544

Ф.И.БРОУЧЕК, Я.Ф.БРОУЧЕК, И.Ф.БРОУЧЕК

## ДИНАМИКА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ

На базе выдвинутой научной концепции константы устойчивости комплексов [1] нами разработаны физико-химические основы и развита феноменологическая теория функционирования комплексообразующих полимерных сорбентов.

В соответствии с указанной выше концепцией, основным физико-химическим фактором, определяющим механизм и эффективность сорбции, десорбции, равновесия, кинетики и динамики, влияющим также на динамику формирования первичной фронтальной хроматограммы, на порядок расположения и скорость передвижения сорбционных зон концентрируемых, выделяемых или разделяемых ионов металлов по слою сорбента в хроматографической колонке на стадиях сорбции и десорбции, а также определяющим основные физико-химические закономерности и параметры в сорбционных системах "Ион металла – комплексообразующий полимерный сорбент", является константа устойчивости комплексов ( $K_u$ ), образующихся или разрушающихся в этих системах, которая в явной или неявной форме введена нами в фундаментальные уравнения, в общем виде описывающие равновесие, кинетику, динамику и селективность сорбции в указанных системах.

В предыдущих статьях приведены разработанные нами механизмы сорбции [2] и десорбции [3], а также рассмотрены основные теоретические вопросы равновесия и кинетики сорбции [4] ионов металлов на комплексообразующих полимерных сорбентах.

В данной статье приводятся основные результаты проведенных нами теоретических разработок по динамике и селективности сорбции ионов металлов на комплексообразующих полимерных сорбентах.

Для выявления фундаментальных закономерностей динамика сорбции и формирования первичной фронтальной хроматограммы в слое сорбента рассматривается нами как равновесный процесс в отсутствие действия кинетических и квазидиффузионных факторов размытия, в предположении о мгновенном установлении сорбционного равновесия, то есть для случая образования абсолютно резких границ между сорбционными зонами.

Согласно основным положениям общей теории динамики сорбции и хроматографии [5], одним из главных факторов, влияющих на динамику формирования фронтальной хроматограммы в сорбционной колонке, является скорость движения сорбционной зоны данного компонента вдоль слоя сорбента в колонке.



Нами для типовых сорбционных систем "Ион металла - комплекссообразующий полимерный сорбент" [2] выведены уравнения, выражающие функциональные зависимости скорости движения стационарного обрывного фронта сорбции ( $V$ ) от константы устойчивости сорбируемого комплекса ( $K_y$ ).

Ниже в качестве примера приводятся выведенные нами функциональные зависимости  $V=f(K_y)$  для двух сорбционных систем, отличающихся физико-химической природой комплексобразующих функциональных групп (КФГ) сорбентов и сорбирующихся в этих системах комплексов ионов металлов.

**1. Сорбционная система  $M^{z+}-RXH_m$  [2] в варианте  $M^{z+}-RXH_z$  (при  $p=0$ )**

Уравнение реакции сорбции:



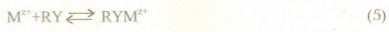
$$V = U \frac{1}{1 + K_y \cdot K_{\text{дисс}RXH_z} \cdot C_{L(R)} / C_H^z} \quad (2)$$

$$V = U \frac{C_H^z}{C_H^z + K_y \cdot K_{\text{дисс}RXH_z} \cdot C_{L(R)}} \quad (3)$$

$$V = U \frac{1}{1 + K_y \cdot C_{RX}} \quad (4)$$

**2. Сорбционная система  $M^{z+}-RY$  [2] (при  $p=0$ )**

Уравнение реакции сорбции:



$$V = U \frac{1}{1 + K_y \cdot C_{L(R)}} \quad (6)$$

В уравнениях (1)-(6):

$M^{z+}$  - гидратированный (сольватированный) катион сорбируемого металла,

$R$  - полимерная матрица сорбента,

$H_z$  - КФГ, включающая комплексобразующие (хелатообразующие) группировки  $X^z$ , содержащие  $z$  ионогенно связанных ионов водорода,

$Y$  - КФГ, функциональные группировки которой содержат только атомы с электронодонорными свойствами,

$V$  - скорость движения стационарного обрывного фронта сорбции (сорбционной зоны) вдоль слоя сорбента в колонке,

$U$  - линейная скорость потока раствора, содержащего ионы сорбируемого металла, внутри пористой среды (в хроматографической колонке),

$K_y$  – константа устойчивости комплекса иона сорбируемого металла с КФГ в фазе сорбента,

$K_{диссRXH_z}$  – константа полной диссоциации КФГ сорбента по ионам  $H^+$ ,

$C_{L(R)}$  – равновесная концентрация КФГ в фазе сорбента,

$C_H$  – равновесная концентрация ионов  $H^+$  в жидкой фазе,

$C_{RX}$  – равновесная концентрация депротонированных КФГ ( $RX^{z-}$ ) в фазе сорбента.

Уравнения (2)-(4) и (6) отражают главные закономерности динамики комплексообразовательной сорбции и формирования первичных фронтальных хроматограмм в сорбционных системах "Ион металла-комплексообразующий полимерный сорбент".

Эти уравнения позволяют определять последовательность расположения сорбционных зон ионов различных металлов в первичной фронтальной хроматограмме их смеси, а также последовательность движения этих зон в сорбционной (хроматографической) колонке в направлении движения потока жидкой фазы на стадиях сорбции и десорбции. Как видно из уравнений (2)-(4) и (6), указанные сорбционные зоны будут располагаться в первичной фронтальной хроматограмме и двигаться в колонке в направлении движения потока жидкой фазы в порядке, симбатном последовательности убывания величин  $K_y$  комплексов соответствующих ионов металлов с КФГ сорбента и возрастания соответствующих величин  $V$ .

Для варианта сорбции смеси двух металлов  $M_i^{z+}$  и  $M_j^{z+}$  в динамических условиях в рассмотренных выше типовых сорбционных системах нами выведены уравнения, в общем виде выявляющие функциональную связь между  $K_y$  сорбирующихся комплексов и определяющими равновесную динамику сорбции главными параметрами: равновесными концентрациями ионов сорбируемых металлов в жидкой фазе ( $C_M$ ) и в фазе сорбента ( $Q_M$ ), коэффициентами распределения ( $K_{PM}$ ), распределительными отношениями ( $h$ , [5]), константами равновесия реакций сорбции ( $K_{равн}$ ) и скоростями движения фронтов (зон) сорбции ( $V$ ):

$$C_{Mi} / C_{Mj} = (K_{yj} / K_{yi}) (Q_{Mi} / Q_{Mj}) \quad (7)$$

$$Q_{Mi} / Q_{Mj} = (K_{yj} / K_{yi}) (C_{Mi} / C_{Mj}) \quad (8)$$

$$K_{PMi} / K_{PMj} = K_{yi} / K_{yj} \quad (9)$$

$$h_i / h_j = K_{yj} / K_{yi} \quad (10)$$

$$K_{равнi} / K_{равнj} = K_{yi} / K_{yj} \quad (11)$$

$$V_i / V_j = K_{yj} / K_{yi} \quad (12)$$



Уравнение (12), отражающее действие главного фактора комплексов на динамику формирования первичных хроматограмм и на процессы хроматографического разделения в комплексообразовательных сорбционных системах, представляет собой фундаментальное уравнение хроматографии на комплексобразующих сорбентах всех видов и в общем виде может быть записано:

$$V_i V_j = f(K_{yi}/K_{yj}) \quad (13)$$

Важным фактором обуславливающим практическую возможность и эффективность хроматографического разделения, является селективность сорбции разделяемых в данной хроматографической системе компонентов.

По нашему мнению, для теоретической характеристики относительной селективности сорбции любой пары ионов металлов ( $M_i^{z+}$  и  $M_j^{z+}$ ) на комплексобразующих полимерных сорбентах (в статических и динамических условиях) с успехом может быть использован введенный для хроматографических систем "Ион металла – анионит, модифицированный ионообменно иммобилизованным лигандом" физико-химический параметр–фактор селективности  $F_s$  [1]:

$$F_s = \lg(K_{yi}/K_{yj}) \quad (14)$$

где  $K_{yi} \geq K_{yj} \geq 0$ .

Выведенные нами для указанных выше двух сорбционных систем функциональные связи  $F_s$  с приведенными в уравнениях (7)-(12) соотношениями основных хроматографических параметров, как и следовало ожидать, аналогичны таким связям, установленным при разработке физико-химических основ комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах [1]:

$$F_s = \lg \frac{K_{yi}}{K_{yj}} = \lg \frac{K_{равни}}{K_{равнj}} = \lg \frac{K_{PMi}}{K_{PMj}} \lg \left( \frac{C_{Mj} \cdot Q_{Mi}}{C_{Mi} \cdot Q_{Mj}} \right) = \lg \frac{h_j}{h_i} = \lg \frac{V_j}{V_i} \quad (15)$$

Как видно из уравнения (15),  $F_s$  в совокупности представленных вариантов может рассматриваться как комплексная физико-химическая константа широкого диапазона применения, характеризующая относительную селективность, равновесие, динамику и эффективность сорбции, десорбции, концентрирования, выделения и хроматографического разделения ионов металлов, как на комплексобразующих сорбентах всех видов, так и на сорбентах с другими механизмами сорбции.

Совокупность приведенных в данной и в предыдущей статьях [2]-[4] теоретических разработок представляет собой физико-химические основы и главные положения феноменологической теории функционирования комплексобразующих полимерных сорбентов, разработанных и развитых нами на базе научной концепции константы устойчивости комплексов [1].





Выведенные, а также использованные при проведении указанных выше теоретических разработок уравнения и функциональные зависимости в ряде случаев внешне подобны уравнениям и функциональным зависимостям, полученным для комплексообразовательно-сорбционных систем других видов (с ионообменно иммобилизованными на анионитах лигандами) [1] при разработке физико-химических основ и феноменологической теории комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах.

Это обстоятельство убедительно подтверждает корректность, плодотворность и универсальность концепции константы устойчивости комплексов в применении к любым сорбционным системам с комплексообразовательным механизмом сорбции.

Разработанные физико-химические основы и развитая феноменологическая теория функционирования комплексообразующих полимерных сорбентов представляют собой теоретическую базу для прогнозирования и теоретически обоснованного целенаправленного выбора оптимальных сорбционных и хроматографических систем "Ион металла - комплексообразующий полимерный сорбент" с целью разработки новых эффективных сорбционных и хроматографических методов концентрирования, выделения и разделения ионов металлов для аналитических, препаративных и технологических целей.

Грузинский технический университет

Поступило 25.01.1997

ფ.ბრ(ო)უჩაძე, ი.ბრ(ო)უჩაძე, ი.ბრ(ო)უჩაძე

### კომპლექსფარმოგენალ პოლიმერულ სორბენტებზე ლითონთა იონების სორბციის დინამიკა და სელექტურობა

რეზიუმე

სორბციის წონასწორული დინამიკის მოდელის გამოყენებით და კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტის მეცნიერული კონცეფციის საფუძველზე „ლითონის იონი - კომპლექსფარმოგენელი პოლიმერული სორბენტი“ ტიპური სისტემებისათვის გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც გამოსახავენ აშკარა ფუნქციონალურ დამოკიდებულებებს სორბციის ფრონტის (ზონის) გადაადგილების სიჩქარის, სორბციის დინამიკის მთავარი პარამეტრებისა და სორბირებული კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტას შორის.

მიღებულია ყველა სახის კომპლექსფარმოგენელ სორბენტებზე ქრომატოგრაფიის ფუნდამენტური განტოლება.

შეთავაზებულია გამოყენების ფართე დიაპაზონის მქონე კომპლექსური ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა - სელექტურობის ფაქტორი, რომელიც თავისი ვარიანტების ერთობლიობაში ახასიათებს ყველა სახის სორბენტებზე ლითონთა იონების სორბციის, დესორბციის, კონცენტრირების, გამოყოფისა და ქრომატოგრაფიული დაცილების ფარდობით სელექტურობას, წონასწორობას, დინამიკას და ეფექტურობას.

სტატიაში მოყვანილი მასალა წარმოადგენს ავტორების მიერ შემუშავებული კომპლექსფარმოგენელი პოლიმერული სორბენტების ფუნქციონირების ფიზიკურ-ქიმიური საფუძვლების და ფენომენოლოგიური თეორიის შემადგენელ ნაწილს.

## DYNAMICS AND SELECTIVITY OF METAL-ION SORPTION ON COMPLEXING POLYMERIC SORBENTS

### Summary

Using a model of sorption equilibrium dynamics, and on the conceptual basis of stability constants of complexes, equations have been derived for typical "metal-ion-complexing polymeric sorbent" systems, which indicate functional relationship between advance velocity of sorption front, basic parameters of sorption dynamics and stability constants of sorbate complexes.

A fundamental chromatographic equation has been derived for all types of complexing sorbents.

A widely applicable physical-chemical constant - a selectivity factor has been proposed, which within the set of its variants characterizes the relative selectivity of metal-ion sorption, desorption, separation and chromatographic isolation, equilibrium, dynamics and efficiency on all types of sorbents.

The material presented in the paper comprises a part of the physical-chemical fundamentals of complexing polymeric sorbents functioning and phenomenologic theory developed by the authors.

### ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Броучек Ф.И.* Диссерт. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.
2. *Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф.* Изв. АН Грузии, серия хим., 1996, т.22, №1-4, с. 80-88.
3. *Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф.* Изв. АН Грузии, серия хим., 1996, т.22, №1-4, с. 89-96
4. *Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф.* Изв. АН Грузии, серия хим., 1997, т.23, №1-4, с.
5. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.

UDC 541.543.8.556.531.4.

G. MAKHARADZE, G. SIDAMONIDZE, M. GUDAVADZE

### STRUCTURAL ANALYSIS OF FULVIC ACIDS BY PROTON MAGNETIC RESONANCE AND INFRARED SPECTROSCOPY

This study was conducted to analyse functional groups of fulvic acid (FA). For this goal fulvic acid samples were isolated from natural waters. There are different methods for preparation of FA [1-5]. In our case the method of adsorption chromatography extraction was used [3]. Natural waters were filtered through a micropore filter (0,45 $\mu$ m), acidified to pH 2.0 by hydrochloric acid and concentrated by freezing out. The concentrate was heated during 2 hours on water bath for coagulation of humin acids (HA). The HA precipitate was separated from FA by centrifugation. Purification of FA from admixtures was performed by passing the FA solution through the column packed with charcoal (BAU, Russia). Desalting was carried out by passing the FA solution through  $H^+$  - saturated KU-type (Russia) cation exchanger.

Infrared (IR) spectrum analysis was conducted with UR-20 infrared spectrophotometer (DDR) using KBr pellets, petroleum jelly and fluorinated petroleum jelly. Proton magnetic resonance (PMR) analysis was carried out on Varian Gemini - 200 PMR spectrophotometer (USA). Dimethylsulfoxide (DMSO) was used as a solvent and tetramethylsilane as an internal standard (fig.1.)

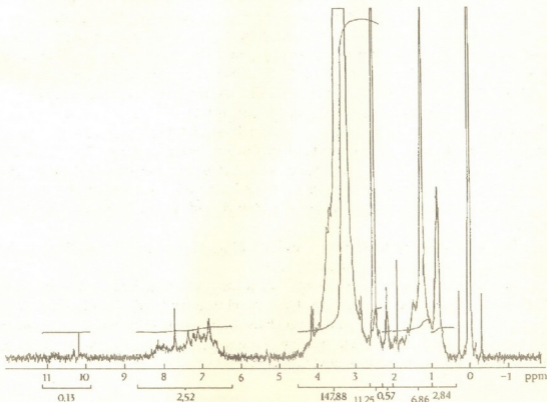


Fig. 1. PMR spectra of FA isolated from natural waters.

In the spectra of studied sample two peaks at 10,18 ppm and 10,25 ppm attributed to protons of carboxylic group (COOH) of carboxylic acid were obtained the presence of these two peaks points to the bond between carboxylic groups and different radicals

in FA molecule. A signal typical for protons of aldehyde ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ) groups appears at 8,11 ppm. Peaks attributed to disubstituted aromatic ring protons are observed at 7,6 ppm and 6,8 ppm (PMR spectra show these peaks as a doublet), and the region from 6,8 ppm to 7,4 ppm is typical for the monosubstituted aromatic ring protons.

A broad signal at 5,3 ppm arises from amide group ( $\text{---C---NH---}$ ) protons and the signal 4,9 ppm corresponds to the protons of olefins. It can be supposed that the doublet at 4,2 ppm also reflects the double bond in olefins. The clear-cut signal at 3,2 ppm belongs to the protons of the alcohol hydroxyl group.

The 0,95-1,7 ppm region arises from the protons of bonded  $\text{CH}_2$  groups. Signals of methyl group protons appear as signals at 0,65 ppm, 0,75 ppm and 0,8 ppm. Two singlets observed at 1,95 ppm can be attributed to the protons of methyl group bonded with aromatic ring. A signal at 2,2 ppm belongs to the proton, bonded with tertiary

carbon ( $\text{---CH---}$ ).

The results obtained by IR spectroscopy are in good agreement with those obtained using PMR method.

In the  $1700 \text{ cm}^{-1}$  region IR spectra show an intensive absorption band with peaks at  $1730 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1710 \text{ cm}^{-1}$  and  $1690 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. The occurrence of these peaks in the spectra of FA can be caused by the presence of fragments of different organic compounds, containing carboxyl groups. The intensity of this band is mainly due to the acid carbonyl group ( $\text{>C=O}$ ). This is confirmed by comparison of IR spectrum recorded using KBr pellets with the one recorded, using petroleum jelly and fluorinated petroleum jelly. In the spectra recorded using KBr pellets, the intensity of the absorption band of carboxyl group stretching vibration is decreased that can be explained by the formation of potassium fulvate during pressing FA in to the KBr pellet. It must be noted that the intensity of carboxylate ion ( $\text{R-COO}$ ) antisymmetric stretching vibration band at  $1620\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  is increased. The same results are obtained by comparison of signal intensities of carboxyl and aldehyde protons in the PMR spectra.

The observed wide band over the  $2700\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$  region arises from hydrogen bonded OH groups of carboxylic acid dimers.

The presence of carboxylate ion antisymmetric stretching vibration within the range  $1620\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  makes it difficult to obtain the absorption band of  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{---C}$  aromatic bond. Using PMR spectra results the absorption band observed at  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C---C}}$ ) and in the region  $760 \text{ cm}^{-1}$  to  $730 \text{ cm}^{-1}$  (deformation of aromatic C-H group) points to the presence of aromatic rings in the investigated FA sample.



Absorption bands at  $3150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$  and  $1540\text{ cm}^{-1}$  arise from the stretching vibrations of associated N-H group, amide-1 and amide-2 accordingly, that points to the presence of polypeptide in the studied sample.

An Absorption band at  $1670\text{ cm}^{-1}$  may be caused by the stretching vibration of C=C bond.

Antisymmetric and symmetric stretching vibrations of methyl and methylene groups are observed at  $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2885\text{ cm}^{-1}$ ,  $2935\text{ cm}^{-1}$  and  $2855\text{ cm}^{-1}$ , respectively, while vibration of methylene groups are more intensive than that of methyl group.

The peak at  $1465\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to deformation vibrations of  $\text{CH}_2$  group and the band at  $1380\text{ cm}^{-1}$  to deformation vibrations of C- $\text{CH}_3$  group.

Symmetric vibrations of carboxylate ion is observed over the range  $1420\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ .

The absorption wide band characteristic of the associated OH bond is observed over the  $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  region.

In the PMR spectra of the investigated FA sample the signal at 3,2 ppm arises from alcohol OH group, thus making the opinion reliable concerning the participation of alcohol OH groups in the formation of IR band within the range mentioned above.

Stretching vibration of C-O fragment of COOH group and puckering deformation vibration of its C-O-H fragment at  $2500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  must also be noted.

Tbilisi State University

Received on 20.02.1997

ბ. მახარაძე, ბ. სიღამონიძე, მ. გუდავაძე

**ფულვომჟავების სტრუქტურული ანალიზი პროტონულ მაგნიტური რეზონანსის და ინფრაწითელი სპექტრული მეთოდების გამოყენებით**

რეზიუმე

პრ და ი.წ. სპექტრული მეთოდები გამოყენებული იყო ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების სტრუქტურული ანალიზისათვის. სპექტრები ჩაწერილი იყო შესაბამისად 0-10 ppm და 3600-400  $\text{cm}^{-1}$  უბნებში. ინფრაწითელი სპექტრული მეთოდით მიღებული შედეგები დამაკმაყოფილებელ თანხვედრაშია პრ მეთოდის გამოყენებით მიღებულ შედეგებთან.

Г.А. МАХАРАДЗЕ, Г.Ш. СИДАМОНИДЗЕ, М.И. ГУДАВАДЗЕ

**СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ФУЛЬВОКИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ ПМР И ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

Резюме

Для структурного анализа фульвокислот, выделенных из природных вод, были использованы ПМР и ИК спектроскопические методы. Спектры были записаны в области 0-10 ppm и 3600-400  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Сопоставление полученных данных с помощью ПМР и ИК спектроскопических методов удовлетворительно сходные результаты.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Weber J.N., Wilson S.A. Water research, 1979, v.9, 12, p. 1079-1084.



2. *Mantoura R.F., Riley J.P.* Anal. chem. Acta, 1979, v.76, p.97-106.
3. *Senesi N., Miano T., Provenzano M., Brunetti G.* The science of total Environmental, 1993, v.81/82, p. 143-158.
4. *Senesi N.* Anal. chem. Acta, 1990, v.232, p. 51-75.
5. *Lobartini L.C., Tan K.H., Asmussen L.E., Leonard R.A., Himmelsbach D., Ginhle A.R.* Geoderma, 1991, v.49, p. 241-254.
6. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С., Ярцева Р.Д.* Гидрох. Материалы, 1973, 59, стр. 144-153.

В.Г.ЦИЦИШВИЛИ, А.Ю.КРУПЕННИКОВА, А.Н.МАГЛАПЕРИДЗЕ,  
Н.А.МИРДЗВЕЛИ, М.В.АЛЕЛИШВИЛИ

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛЮМОКРЕМНЕГЕЛЯХ ПРИ СИНТЕЗЕ ФОЖАЗИТОВ

Одним из методов получения цеолитов является гидротермальная кристаллизация геля, содержащего определенный набор компонентов. При этом получение целевого продукта зависит, в основном, от состава геля, его щелочности, температуры, давления, времени кристаллизации.

Одним из основных факторов, влияющих на кристаллизацию алюмосиликатного гидрогеля, является однородность последнего, которая достигается в процессе гомогенизации. На формирование алюмосиликатного гидрогеля, распределение компонентов между твердой и жидкой фазой и на качество цеолита также сильно влияют температурный режим и время созревания геля.

Повышение температуры исходных растворов при осаждении геля и дополнительная стадия старения способствуют росту концентрации компонентов жидкой фазы геля, что, по-видимому, является причиной сокращения длительности кристаллизации.

При условии образования однородного геля, порядок смешивания компонентов оказывает существенное влияние на химический состав продуктов. Так, в случае добавления раствора алюмината в силикат натрия создаются условия преобладания силикатных ионов над алюминатными, что способствует формированию структуры, более богатой кремнеземом, а при добавлении других реагентов в раствор алюмината создается преобладание алюминатных ионов в начале формирования структуры алюминатного гидрогеля, что и способствует образованию цеолита с пониженным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Известно, что отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолитах, кристаллизующихся из водных щелочных высококремнеземных смесей, обычно несколько ниже, чем в исходных гелях. В то же время, если реакционную смесь сильно обогатить алюминием, чтобы  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  стало  $<2$ , то в образующихся цеолитах  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  все-таки никогда не будет меньше 2, и они в результате окажутся по составу более кремнеземными, чем исходная смесь.

Увеличение времени созревания геля способствует некоторому увеличению отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в продукте. В период созревания образуются фрагменты элементарной ячейки (эл.яч.) цеолита и происходит их постепенная конденсация.

Повышение щелочности алюмосиликатного гидрогеля способствует ускорению процесса кристаллизации и образованию цеолита с пониженным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в кристаллах. При кристаллизации более щелочного геля большее количество  $\text{SiO}_2$  переходит в раствор в течение индукционного периода, который в этом случае несколько короче [1,2].

При изучении процессов синтеза цеолита, необходимо контролировать ход кристаллизационного процесса, устанавливать тип и совершенство структуры, а также фазовую чистоту продуктов синтеза.

При идентификации фазы, возникающей в процессе кристаллизации, как правило, принято использовать комплекс методов, основным из которых является рентгенографический анализ. Однако получаемые при этом данные на различных стадиях упорядочения кристаллизующихся систем не представляют достаточно полной и точной информации.

Кроме рентгенографического анализа критерием образования кристаллических веществ, в частности, цеолитов, служит характеристика адсорбционных свойств. На основании выявления величин адсорбционных объемов, сопоставленных с данными по известным образцам, проводят идентификацию с достаточной достоверностью [3-8].

Использование результатов последовательного определения влагоёмкости образцов на разных стадиях синтеза позволяет получить данные по кинетике и определить величину энергии активации процесса кристаллизации цеолита типа фожазита в гелях, содержащих катионы натрия и калия.

Для выявления возможностей использования и корреляции данных рентгенографического и адсорбционного методов, принятых для контроля степени окристаллизованности алюмосиликата во время гидротермального процесса [9], нами проведен эксперимент по цеолитообразованию в гелях, приготовленных по прописи, разработанной для получения цеолита типа фожазита.

Кристаллизация проводилась по трем вариантам (а, б и в). Параметры процесса сведены в табл.1.

Таблица 1

Условия кристаллизационного процесса

Параметр	Принятая величина	Размерность
Температура	90-95	С°(К)
Давление	атмосферное	—
Полное время контактирования	а) 19	сут.
	б) 34	—"
	в) 60	—"
Время контактирования при нагревании	а) 45	час
	б) 57	—"
	в) 80	—"

В табл.2 приведены количественные соотношения компонентов цеолитообразующей композиции.

Таблица 2

Химический состав исходных гелей

Варианты эксперимента	Молярные количества. Оксиды (моли)			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
а	8,7	0,5	9,0	—
б	8,4	1,2	17,7	—
в	6,6	1,4	9,2	5,7

Из данных табл.1 и 2 следует, что время контактирования зависит от состава геля. Опыт с привнесением в алюмокремнегель добавочного количества  $K^+$  свидетельствует о снижении реакционной способности кристаллизующейся смеси (удлинение времени процесса, необходимость занижения кремнеземного модуля исходной композиции). В калийсодержащих гелях наблюдаются фазовые переходы с образованием метастабильных форм.

Процесс кристаллизации контролировался путем снятия дифрактограмм (рис.1) и определения в статистических условиях влагоемкости отобранных промежуточных проб и конечных продуктов. Последовательность изменения адсорбционных свойств твердой фазы кристаллизующихся гелей и расположение дифрактограмм иллюстрирует развитие кристаллических структур во времени, что особенно наглядно представлено в случае варианта эксперимента (в), как наиболее продолжительного. Начальный отрезок, соответствующий индукционному периоду, отвечает, очевидно, времени формирования центров кристаллизации. Далее следует интенсивное структурирование кристаллической фазы, после которого наступает значительное снижение скорости и завершение процесса, определяемого по установлению постоянного значения величины адсорбции.

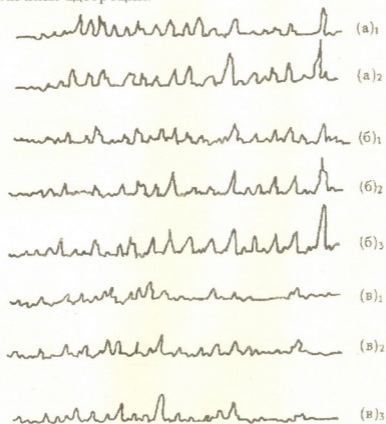


Рис.1. Дифрактограммы образующихся цеолитов по сериям эксперимента а, б, в.

Развитие процесса кристаллизации во времени представлено на рис.2. Наиболее совершенное формирование фожазита достигнуто в варианте (а), что согласуется с рентгенографическими данными. В

зиям кристаллической решетки не при ионном обмене, а в процессе формирования каркасной структуры.

Важнейшим фактором, от которого в значительной степени зависят характер и скорость структурообразования, являются свойства исходных компонентов реагирующей смеси. Природа катиона, участвующего в синтезе на основе водных щелочных смесей, может оказать сильное влияние на топологию каркаса продуктов кристаллизации. Известно, что в водных растворах введение того или иного катиона вызывает образование или разрушение гидратных оболочек, т.е. ассоциатов молекул воды с определенной структурой [2].

С этой точки зрения было рассмотрено получение прямым синтезом медных, хромовых и никелевых форм цеолитов типа фожазита, в дальнейшем изученных в реакции глубокого окисления ксилола и оксида углерода [10,11].

Рассмотрение результатов, полученных при проведении исследований, позволяет заключить, что удовлетворительное согласие экспериментальных данных определяет достоверность выводов и способствует накоплению информации, необходимой для описания кинетики процесса кристаллизации по предлагаемой схеме, т.е. установления взаимосвязи количества накапливаемой кристаллической фазы, развития пористости и формирования структуры с заданным типовым составом.

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

Поступило 15.07.1996

ვ. ციციშვილი, ა. კრუპენიკოვა, ა. მაგლაპერიძე, ნ. მირძველი, მ. ალელიშვილი

ფაზური გარდაქმნები ალუმინსილიკატურ გელში ფოჯაზიტის  
სინთეზის დროს

რეზიუმე

აღწერილია ფოჯაზიტის ტიპის ცეოლითის სინთეზის პროცესი. შესწავლილია მისი კრისტალიზაციის პროცესის კინეტიკა, დადგენილია ოპტიმალური პარამეტრები ფაზური გარდაქმნის დროს ალუმინსილიკატურ გელში.

V. TSITSISHVILI, A. KRUPENNIKOVA, A. MAGLAPERIDZE, N. MIRDZVELI,  
M. ALELISHVILI

## PHASE TRANSITIONS IN ALUMINOSILICAGELS ON FAUJASITE SYNTHESIS

Summary

Synthesis of faujasite-type zeolite is described. The kinetics of its crystallization process has been studied, the optimal parameters of phase transition in aluminosilicagels has been obtained.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Zhdanov S.P. J. Intern. Conf. Molecular Sieve Zeolites, Washington, 1970, 19.





2. *Баррер Р.* В кн.: Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985, с.184-194.
3. *Николина В.Я., Кныш Л.И., Войцеховский А.Е., Ободная Л.И.* Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1971, с.59-62.
4. *Киркач Л.И.* Дис. канд. техн. наук. Харьков, 1976, с.126.
5. *Зубков А.М., Сендеров Э.Э., Липкица Б.А.* В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978, с.31-35.
6. *Howell P.A.* Process for Producing Molecular Sieves US, Pat. 3101251, 1963.
7. *Николина В.Я., Киркач Л.И., Кныш Л.И., Липкица Б.А., Березовская Е.Н., Канакова О.А.* В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1976, с.40-43.
8. *Мамулашвили М.В.* Дис. канд. хим. наук. Тбилиси, 1979, с.141.
9. *Алелишвили М.В., Стура Г.И.* В кн.: Синтез цеолитов с разнозарядными катионами. Тбилиси: Мецниереба, 1986, с.35-38.
10. *Чивадзе Г.И., Цицишвили В.Г., Маглаперидзе А.И., Амирагова Н.А., Алелишвили М.В.* Сообщения Акад. наук Грузии, 1991, т.144, 2, с.385-388.
11. *Маглаперидзе А.Н., Мирдзвели Н.А., Алелишвили М.В.* Сообщения Акад. наук Грузии, 1994, т.149, 3, с.433-435.

УДК 541.183:66.093.6.

Т.Н.КОРДЗАХИЯ, Е.А.ГАМКРЕЛИДZE, А.Г.ЭПРИКАШВИЛИ

### ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ОСУШКИ

Наличие влаги в жидких органических растворителях не всегда желательна, а зачастую и отрицательно влияет на протекание реакций с их использованием. Адсорбционная осушка широко применяется для очистки и обезвоживания органических растворителей в промышленности. В подавляющем большинстве этот процесс проводят в динамических условиях [1].

Для выбора наиболее рентабельного варианта адсорбционной осушки необходимо выявить помимо других факторов [2,3] также влияние исходной концентрации воды в органическом растворителе на динамику адсорбционного процесса. Влияние этого фактора было изучено на примере обезвоживания диметилформамида исходной формой клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви (участок Хекордзула, Грузия) в динамических условиях при постоянной скорости потока жидкости и температуре 25<sup>0</sup>С. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Влияние исходной концентрации воды в диметилформамиде на показатели динамики адсорбции

Уловия эксперимента: температура десорбции - 300<sup>0</sup>С  
 температура адсорбционной колонки - 25<sup>0</sup>С  
 длина адсорбционной колонки - 36 см

Показатели динамики адсорбции	Концентрация воды в диметилформамиде, %			
	1,5	2,5	3,7	5,0
Динамическая адсорбционная активность сорбента $a_d$ , г/100г	4,7	5,2	5,0	5,1
Равновесная адсорбционная активность сорбента $a_p$ , г/100г	7,8	7,0	6,6	6,8
Степень использования сорбента $\eta$ , %	60	74	75	75
Количество осушенного продукта $u$ , г/100г	220	176	130	89

Как видно из данных таблицы 1, с понижением влажности исходного сырья приблизительно в 3,3 раза, при объемной скорости потока жидкости 2,0 мл/мин происходит незначительное снижение величины динамической активности слоя сорбента, а производительность колонки ( $u$ ) по осушенному продукту за цикл возрастает пропорционально уменьшению влажности почти в 2,5 раза. Это позволяет проводить процесс



осушки в области малых исходных концентраций воды в диметилформамиде при больших линейных скоростях потока с сохранением высоких динамических показателей процесса.

Следует также отметить, что степень использования активности слоя сорбента по воде при комнатной температуре в области высоких концентраций воды в растворителе больше, чем при малых концентрациях влаги.

По-видимому, в области малых концентраций наличие ассоциированных комплексов таких полярных компонентов, как вода, диметилформамид затрудняет процесс адсорбции воды, а в области разбавленных растворов наличие так называемой "свободной" воды способствует процессу адсорбции, а, следовательно, и увеличению степени использования активности слоя сорбента по воде.

Повышение температуры адсорбционной колонки до 70° С при осушке диметилформамида с малым содержанием воды позволит проводить процесс не только при высоких скоростях потока, но и с большой степенью использования активности слоя сорбента.

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

Поступило 10.01.1997

თ. კორძაქია, ლ. გამკრელიძე, ლ. ეპრიკიშვილი

**დიმეთილფორმამიდში წყლის საწყისი კონცენტრაციის გავლენა მისი გაზრობის პროცესის დინამიურ მაჩვენებლებზე**

რეზიუმე

შესწავლილია, ბუნებრივი კლინოპტილოლითით დიმეთილფორმამიდის გაზრობის პროცესზე წყლის საწყისი კონცენტრაციის გავლენა.

ნაჩვენებია, რომ წყლის კონცენტრაციის შემცირება 3,3-ჯერ იწვევს ადსორბენტის დინამიური აქტივობის უმნიშვნელო ცვლილებას, ხოლო საადსორბციო სვეტის წარმადობა ერთი ციკლის განმავლობაში იზრდება 2,5-ჯერ.

T. KORDZAKHIA, E. GAMKRELIDZE, L. EPRIKISHVILI

**EFFECT OF THE INITIAL CONCENTRATION OF WATER IN DIMETHYLFORMAMIDE ON DYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE DESICCATION PROCESS**

Summary

The effect of the initial concentration of water in dimethylformamide on the dynamic characteristics of the desiccation process performed in the presence of clinoptilolite has been studied.

3,3-fold decrease in the water concentration of dimethylformamide results in an insignificant decline of the value of dynamic activity of the adsorbent layer, whereas 2,5-fold increase in chromatograph column capacity is being observed.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984, 600 с.



2. Кордзахия Т.Н., Гамкrelidze Е.А., Эприкашвили Л.Г., Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Н.М. Сообщ. АН Грузии, 1992, т.145, 3, с. 565-568.
3. Гамкrelidze Е.А., Кордзахия Т.Н., Эприкашвили Л.Г., Андроникашвили Т.Г. Тезисы докладов симпозиума "Природные цеолиты '93", Тбилиси, 1993, с.17.

УДК 543.6

Н.М.ГОГИТИДZE, Т.К.КВЕРНАDZE, Н.А.ОСИПОВА, Н.Д.КАКРИАШВИЛИ,  
С.А.УРОTADZE

## ПРИМЕНЕНИЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ТБИЛИССКОГО МОРЯ

Одним из звеньев различных технологических схем очистки природных вод является фильтрование. Обычно для загрузки фильтров используется кварцевый песок. Проведенные исследования показали, что он может быть с успехом заменен природными цеолитами [1]. Клиноптилолит обладает высокой осветляющей способностью [2,3], достаточной механической прочностью и грязеемкостью, которая связана с высокой пористостью, достигающей 52-60% против 41% у кварцевого песка. Таким образом, использование клиноптилолита в технологии получения питьевой воды дает возможность очищать воду одновременно от взвешенных частиц, ионных и органических примесей.

Весьма перспективно использование природных цеолитов для очистки сточных вод от таких токсичных хлорорганических соединений как хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, дихлорэтилен, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, хлорбензол, хлорпрен [4].

Рядом работ показано, что природные цеолиты, в частности, клиноптилолит и морденитсодержащие туфы весьма эффективны при очистке кислых сточных вод производства монохлоруксусной кислоты от хлорсодержащих органических соединений [5].

Целью данной работы являлась очистка воды Тбилисского моря (открытый водоем) для последующего применения в качестве питьевой воды. В табл.1 приведен химический состав воды Тбилисского моря.

Для достижения цели были подготовлены комбинированные фильтровальные колонки (диаметр 5 см, высота 20 см), заполненные адсорбентами в следующей последовательности: 1 слой – клиноптилолит зернением 3-6 мм, промытый 0,5 н раствором HCl и прокаленный при температуре 200-250°C, высота слоя 5 см; 2 слой – клиноптилолит, подготовленный таким же способом, зернением 0,5-2,5 мм, высота слоя 5 см; 3 слой – природный клиноптилолит зернением 0,5-1 мм, высота слоя 5 см; 4 слой – кварцевый песок промытый 0,5 н HCl, прокаленный при температуре 200°C, высота слоя 5 см. Была предпринята попытка бактериологической очистки воды. С этой целью были подготовлены еще три колонки, в которых был изменен только третий слой: II-колонка – клиноптилолит, спрессованный с хлорной известью в количестве 5% от веса клиноптилолита; III колонка – клиноптилолит, спрессованный с перекисью водорода в количестве 5% от веса клиноптилолита; IV колонка – клиноптилолит, спрессованный с т.н. "клеем", разработанным в лаборатории аналитической химии



Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили, который был рекомендован на основании бактерицидных свойств.

Таблица 1

Химический состав воды Тбилисского моря

Катионы	мг/л	мг-экв/л
Ca <sup>2+</sup>	63,000	3,1500
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,101	0,0056
Mg <sup>2+</sup>	13,500	1,1157
Na <sup>+</sup>	11,999	0,5217
K <sup>+</sup>	1,451	0,0371
Li <sup>+</sup>	0,000	0,0000
Sr <sup>2+</sup>	0,000	0,0000
Co <sup>2+</sup>	0,000	0,0000
Ni <sup>2+</sup>	0,009	0,0003
Cr <sup>3+</sup>	0,000	0,0000
Fe <sup>2+</sup>	0,391	0,0209
Cu <sup>2+</sup>	0,035	0,0011
Mn <sup>2+</sup>	0,000	0,0000
Zn <sup>2+</sup>	0,023	0,0007
Fl <sup>3+</sup>	0,120	0,0133
Ag <sup>+</sup>	0,000	0,0000
Анионы		
F <sup>-</sup>	0,000	0,0000
Cl <sup>-</sup>	10,650	0,3000
Br <sup>-</sup>	0,000	0,0000
Г	0,000	0,0000
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	164,700	2,7000
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,000	0,2000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	54,010	1,1252
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,028	0,0006
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,149	0,0024
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,019	0,0002
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,000	0,0000

pH – 7,85; сухой остаток – 251 мг/л, жесткость – 4,26 мг-экв/л, органический С – 9,25 мг/л.

Через все колонки пропускалась вода Тбилисского моря со скоростью 100 мл/мин. Произведен химический и бактериологический анализ фильтров.

В табл.2 приведен химический анализ воды, полученный пропусканием через I колонку. Из таблиц 1 и 2 видно, что содержание почти всех катионов и анионов уменьшается, что вполне согласуется с данными литературы [1,2]. Несколько уменьшается pH раствора, от 7,85 до 5,80. Количество сухого остатка изменяется от 251 до 116 мг/л,



жесткость воды уменьшается от 4,26 до 1,10 мг-экв/л. Важно, что количество органического С уменьшается от 9,25 до 3,05 мг/л.

Таблица 2  
Химический состав воды, очищенной на I колонке (сорбент: клинофиллит, кварцевый песок)

Катионы	мг/л	мг-экв/л
Ca <sup>2+</sup>	3,500	0,1750
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,000	0,0000
Mg <sup>2+</sup>	11,200	0,9256
Na <sup>+</sup>	9,836	0,4300
K <sup>+</sup>	1,006	0,0026
Li <sup>+</sup>	0,000	0,0000
Sr <sup>2+</sup>	0,000	0,0000
Co <sup>2+</sup>	0,000	0,0000
Ni <sup>2+</sup>	0,006	0,0000
Cr <sup>3+</sup>	0,000	0,0000
Fe <sup>2+</sup>	0,405	0,0070
Cu <sup>2+</sup>	0,022	0,0007
Mn <sup>2+</sup>	0,000	0,0000
Zn <sup>2+</sup>	0,019	0,0020
Fl <sup>3+</sup>	0,060	0,0067
Ag <sup>+</sup>	0,000	0,0000
<b>Анионы</b>		
F <sup>-</sup>	0,000	0,0000
Cl <sup>-</sup>	6,223	0,1740
Br <sup>-</sup>	0,000	0,0000
I <sup>-</sup>	0,000	0,0000
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	36,015	0,5810
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,000	0,0000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	32,010	0,6710
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,000	0,0000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,099	0,0010
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,023	0,0007
HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,054	0,0010
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,000	0,0000

pH – 5,80; сухой остаток – 116 мг/л, жесткость – 1,10 мг-экв/л, органический С – 3,02 мг/л.

Поскольку вода Тбилисского моря не соответствует требуемым санитарным нормам, предъявляемым к питьевой воде, был проведен бактериологический анализ. Как показали результаты анализа, на I колонке бактериологическая очистка практически не происходит. Те же результаты были получены и на колонке III, содержащей перекись водорода. Колонка II дала нужный результат, количество бактерий сводилось к нулю, а коли-индекс был меньше 3. Недостатком являлась быстрая дезактивация колонки. Высоким бактерицидным эффектом и



длительностью действия характеризовалась колонка IV. Был проведен полный химический анализ воды, пропущенной через указанную колонку. Как видно из табл.3, количество катионов уменьшается, но в фильтрате значительно возрастает концентрация анионов:  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$ . По-видимому, это связано со свойствами используемого связующего "Клея", что является крайне нежелательным результатом.

Таблица 3

Химический состав воды, пропущенной через IV колонку (адсорбент: кварцевый песок, клиноптилолит, спрессованный с бактерицидным "Клеем")

Катионы	мг/л	мг-экв/л
Ca <sup>2+</sup>	3,500	0,1750
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,000	0,0000
Mg <sup>2+</sup>	11,200	0,9256
Na <sup>+</sup>	80,001	3,4783
K <sup>+</sup>	1,400	0,0358
Li <sup>+</sup>	0,000	0,0000
Sr <sup>2+</sup>	0,000	0,0000
Co <sup>2+</sup>	0,003	0,0001
Ni <sup>2+</sup>	0,021	0,0007
Cr <sup>3+</sup>	0,000	0,0000
Fe <sup>2+</sup>	0,591	0,0316
Cu <sup>2+</sup>	0,022	0,0007
Mn <sup>2+</sup>	0,030	0,0011
Zn <sup>2+</sup>	0,121	0,0037
Fl <sup>3+</sup>	0,060	0,0067
Ag <sup>+</sup>	0,000	0,0000
Анионы		
F <sup>-</sup>	0,000	0,0000
Cl <sup>-</sup>	10,650	0,3000
Br <sup>-</sup>	0,000	0,0000
Г	0,000	0,0000
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	48,000	0,8000
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,000	0,0000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	126,024	2,6255
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,000	0,0000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,217	0,0035
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	225,350	2,3232
HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	19,531	0,4069
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,000	0,0000

pH - 5,22; сухой остаток - 106 мг/л, жесткость - 1,1 мг-экв/л

Для определения адсорбционной эффективности I колонки в исследуемую пробу воды были искусственно добавлены следующие компоненты: кадмий (0,01 мг/л), свинец (0,052 мг/л), селен (0,005 мг/л), мышьяк (0,050 мг/л) и фенолы (0,001 мг/л). После фильтрации все



компоненты (кроме мышьяка) полностью удаляются из раствора, а количество последнего уменьшается до 0,005 мг/л.

Проведенная работа указывает на высокую адсорбционную эффективность природного клиноптилолита для очистки воды от неорганических загрязнителей и на перспективность дальнейших научных разработок в данной области.

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

Поступило 12.11.1996

ნ.გოგიტიძე, თ.კვერნაძე, ნ.ოსიპოვა, ნ.კაკრიაშვილი, ს.უროტაძე  
**კლინოპტილოლიტის გამოყენება თბილისის ზღვის წყლის გასაწმენდად**

რეზიუმე

შესტავილია კლინოპტილოლიტით და კვარცის ქვიშით შევსებული კომბინირებული სვეტების შესაძლებლობა სასმელი წყლის გასაწმენდად.

ნაჩვენებია კლინოპტილოლიტის მაღალი ადსორბციული ეფექტურობა წყლის გასაწმენდად ორგანული და არაორგანული მინარევებისაგან.

N.GOGITIDZE, T.KVERNADZE, N.OSIPOVA, N.KAKRIASHVILI, S.UROTADZE

**THE USAGE OF CLINOPTILOLITE IN THE PURIFICATION OF TBILISI SEA WATER**

Summary

Possibility of application of combined columns packed with clinoptilolite and quartz sand in the treatment of running water has been studied.

High adsorptive efficiency of clinoptilolite in the purification of the running water from organic and inorganic admixtures is shown.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *ციციშვილი გ.ვ., ანდრონიკაშვილი თ.გ., კიროვ გ.ნ., ფილიზოვა ლ.დ.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, с.206.
2. *Тарасевич Ю.И.* Химия и технология воды, 1982, 2, с.166.
3. *Мицц Д.М.* Теоретические основы технологии очистки воды. М.: Стройиздат, 1964.
4. *Никашина В.А., Тюриня В.А., Сенявин М.М.* Очистка питьевой воды от некоторых нормируемых тяжелых металлов природными и синтетическими цеолитами. В сб.: Повышение качества питьевой воды. М.: МДНТП им Ф.Э.Дзержинского, 1977, с.91.
5. *Тюриня В.А., Никашина В.А.* Применение природного клиноптилолита в технологии получения питьевой воды на водоочистных станциях. В кн.: Докл. конф. Братислава-84, Высокие Татры, СССР, 1984, с.49.

УДК 541.15

А.В.ГАБИСОНИЯ, Р.Г.ТУШУРАШВИЛИ

## РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ

Промывные сточные воды в гальванических производствах образуются после обезжиривания, травления, активации и, соответственно, процессов металлопокрытий – меднения, цинкования, хромирования, никелирования.

Для очистки производственных сточных вод от соединений тяжелых металлов разработаны и применяются химические и адсорбционные методы. Однако эти методы сложны, громоздки в аппаратурном оформлении и дороги [1].

Концентрация ионов никеля в производственных сточных водах колеблется в широком интервале – от 10-30 мг/л до 250-500 мг/л в зависимости от видов производства. Ионы никеля токсичны и их ПДК составляет 0,01 мг/л для рыбохозяйственных водоемов [2], в то время, как металлический никель не токсичен, поэтому применяется для изготовления коррозионноустойчивых изделий, деталей машин, для получения сплавов, катализаторов и др.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования энергии излучений для очистки никельсодержащих растворов гальванопроизводств, содержащих кроме ионов никеля борную кислоту, сульфат натрия, формальдегид, сахарин.

Установлено, что процесс восстановления ионов никеля (II) протекает при облучении гамма-лучами сульфатных и хлоридных никельсодержащих растворов гальванопроизводств в присутствии различных восстановителей, таких как этанол, гипофосфит натрия, формиат натрия.

Проведенные исследования показали, что процесс радиолитического восстановления ионов никеля наиболее эффективно протекает в присутствии формиата натрия по сравнению с другими восстановителями. При этом наблюдается восстановление ионов никеля до металлического состояния.

Изучено радиационно-химическое превращение ионов никеля в отработанных растворах ванн никелирования, содержащих борную кислоту, сульфат натрия, формальдегид в присутствии различных концентраций формиата натрия. Данные, приведенные на рис.1 и 2, показывают, что уже при дозе >40 кГр и концентрации  $\text{HCOONa} \geq 1,0\text{M}$  происходит восстановление ионов никеля до металлического состояния с выходом ~ 90%. Исследования показали, что с увеличением концентрации формиата натрия до 2,5M, возрастает значение радиационно-химического выхода, а также процесс превращения ионов никеля, однако, дальнейшее увеличение концентрации добавки ограничено ее растворимостью.





Сравнение этих данных с данными по другим восстановителям, например, гипофосфиту натрия, показывает, что если для формиата натрия наблюдается ~100% превращение ионов никеля при дозе >40 кГр, то при той же дозе для гипофосфита натрия это составляет ~60%.

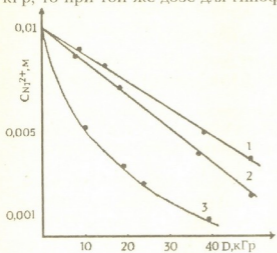


Рис.1. Зависимость превращения ионов никеля от поглощенной дозы при различных концентрациях HCOONa в системе NiCl<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-HCON-HCOONa  
1 - 0,1 М; 2 - 0,5 М; 3 - 1,0 М

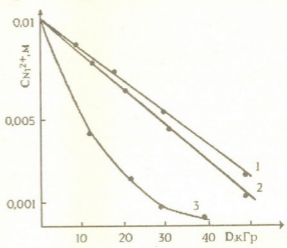


Рис.2. Зависимость превращения ионов никеля от поглощенной дозы при различных концентрациях HCOONa в системе NiSO<sub>4</sub>-NiCl<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HCOONa  
1 - 0,1 М; 2 - 0,5 М; 3 - 1,0 М

Радиационно-химический выход для системы, содержащей сульфат и хлорид никеля, изменяется от 1,56 до 5,1 ионов/100 эВ, а для системы, содержащей только хлорид никеля, - 1,96-7,1 ионов/100 эВ, в зависимости от концентрации восстановителя (табл.1).

Таблица 1

Зависимость радиационно-химического выхода превращения ионов никеля и % превращения ионов никеля от концентрации HCOONa в различных системах (C<sub>Ni<sup>2+</sup></sub> = 0,01M)

Система	C <sub>HCOONa</sub> М	G <sub>(-Ni<sup>2+</sup>)</sub> ион/100 эВ	% превращения
NiSO <sub>4</sub> -NiCl <sub>2</sub> - -H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - -HCOONa	0,1	1,56	65
	0,5	1,97	80
	1,0	5,10	90
NiCl <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - -HCON-HCOONa	0,1	1,96	75
	0,5	2,10	85
	1,0	7,10	95

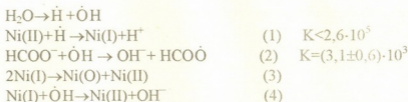
Зависимость радиационно-химического выхода превращения ионов никеля для системы, содержащей различные концентрации ионов никеля приведены в таблице 2.

Зависимость радиационно-химического выхода превращения ионов никеля от концентрации ионов никеля ( $C_{\text{HCOONa}} = 2,5 \text{ M}$ ,  $D = 40 \text{ кГр}$ ).

С и с т е м а	$C_{\text{Ni}^{2+}}$ M	$G_{(-\text{Ni}^{2+})}$ ион/100эВ	% превра- щения
$\text{NiCl}_2\text{--H}_3\text{BO}_3\text{--}$	0,010	20,8	100
$\text{--HCOH--HCOONa}$	0,015	11,6	46
	0,042	1,0	1,42

Во всех указанных системах под облучением наблюдается образование металлического никеля высокой степени чистоты (~99,7%).

Механизм протекающих процессов при радиоллизе ионов никеля в присутствии малых концентраций формиата натрия (0,1 M) можно представить следующими реакциями:



В рассматриваемой системе только одна частица участвует в конкурирующих реакциях (2) и (4).

Выражение для радиационно-химического выхода превращения ионов никеля имеет вид:

$$G_{(-\text{Ni}^{2+})} = 1/2 G_{\dot{\text{H}}} I - 1/2 G_{\text{OH}^\cdot} I + 1/2 \frac{G_{\dot{\text{O}}\text{H}} I}{1 + \frac{K_4 [\text{Ni}^{2+}]}{K_2 [\text{HCOO}^-]}}$$

Так как концентрация формиат-ионов намного больше, чем концентрация  $\text{Ni}^{2+}$ , то имеем следующее выражение

$$G_{(-\text{Ni}^{2+})} = 1/2 G_{\dot{\text{H}}} = 1,8 \text{ ионов/100 эВ,}$$

что близко к экспериментальным данным и подтверждает протекание указанных реакций.

Из полученных данных следует, что метод радиационно-химической обработки может быть использован для очистки никельсодержащих сточных вод с получением металлического никеля.

გალვანური წარმოების ნიკელუმცხველი ჩამდინარე წყლების  
გაწმენდის რადიაციულ-ქიმიური მეთოდი

რეზიუმე

დადგენილია გალვანური წარმოების ნიკელუმცხველი ჩამდინარე წყლების ნიკელის იონებისგან გაწმენდის რადიაციულ-ქიმიური მეთოდის გამოყენების ოპტიმალური პირობები. ნაჩვენებია, რომ სხვადასხვა აღმდგენლების თანაობისას ნიკელის იონები გადადის მეტალურ მდგომარეობაში, ამასთან, ნატრიუმის ფორმატი წარმოადგენს ყველაზე ეფექტურ აღმდგენელს. განხილულია მიმდინარე პროცესების სავარაუდო მექანიზმი.

L.GABISONIA, R.TUSHURASHVILI

THE RADIATION-CHEMICAL METHOD OF PURIFICATION OF NICKEL-  
CONTAINING SEWAGE OF GALVANIC INDUSTRY

Summary

The optimal conditions of the usage of the radiation-chemical method of purification of nickel-containing sewages of galvanic industry have been found. It is shown that in the presence of various reductants the conversion of nickel ions to metallic state takes place. It is established that the most effective reductant is sodium formiate. The possible mechanism for the proceeding processes is considered.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Проскуряков В.А., Шмидт Л.И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. М., 1977.
2. *Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде.* Справочное пособие. Л.: Химия, 1980.

УДК. 540.127

Г.Н.ЛЕКИШВИЛИ

## ФОРМАЛЬНО-ЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО ПОДОБИЯ И СТРУКТУРНОЙ СЛОЖНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В современной органической химии все чаще применяется теория молекулярных графов [1-4]. Их инварианты - молекулярные топологические индексы, на базе которых можно составить простые прикладные программы с минимальным машинным временем, давно заслуживают внимание химиков при решении таких задач, как выявление корреляции "свойство-структура", прогноз свойств гипотетических молекул и планировка целенаправленного синтеза. Поскольку до сих пор уже предложено более 120 топологических индексов [5], решающим является вопрос включения в сферу их эффективности молекул с гетероатомами и пространственными структурами.

В настоящей работе изучается строение элементарно-органических соединений путем использования индексов структурного подобия [6] и структурной сложности, которые являются одними из важнейших при прогнозировании свойств еще не синтезированных соединений. Учет гетероатомов производится с применением уже широко популярного подхода - использования некоторых квантово-химических параметров [5].

Описание метода работы и обсуждение результатов

Граф  $G(V, E)$  - дискретно-математический объект, объединяющий два конечных и счетных множества. Первое из них,  $V$ , состоит из т.н. вершин с номером  $i$ ,  $i \in [1, n]$  (нумерация не обязательна), а вторая  $E$  - из неупорядоченных (вообще) пар  $(i, j)$  и  $E$  [7]. Для характеристики графа используются инварианты, одним из которых является матрица смежности, диагональные элементы которой суть нули, а недиагональные вычисляются следующим образом:

$$b_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } (i, j) \in E, \text{ т.е. вершины под номером } i \text{ и } j \text{ соединены} \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases} \quad (1)$$

После замены диагональных элементов на  $x$ , детерминант матрицы получает следующий вид (8):

$$p_G = a_1 x^n + a_2 x^{n-1} + \dots + a_n \quad (2)$$

и называется характеризующим полиномом (многочленом).

Вообще говоря, элементы из  $V$  могут быть неоднородными. С целью оценки их разнородности применяются веса: атомные номера, электро-

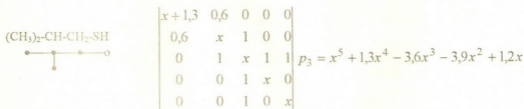
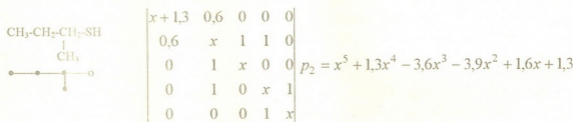
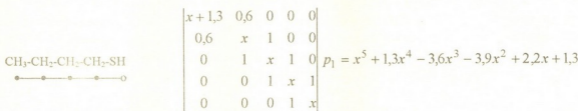
отрицательности и т.д. В принципе веса могут быть сопоставлены ребрам, которые могут быть и кратными.

В данной работе исходной точкой является именно характеризующий полином, модифицированный нами путем изменения элементов матрицы смежности:

$$b_{ii} = x + h_i \quad (3)$$

$$b_{ij} = \begin{cases} K_{ij}, & \text{если } (i, j) \in E \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases} \quad (4)$$

где  $h$  и  $K$  - суть параметры метода Хюккеля при расчете молекул, содержащих гетероатомы. Ясно, что если таковых нет, модифицированный полином совпадает с исходным. Ниже приведены молекулярные графы, модифицирующие матрицы и полиномы для некоторых тиолов и других соединений. При составлении графов атомы водорода не учитывались (светлая вершина - атом серы или кислорода, жирные - атомы углерода). Заметим, что согласно [9],  $h_s = 1,3$ ,  $h_o = 0$ ,  $h_c = 2$ ,  $K_{Cs} = 0,8$ ,  $K_{CC} = 1,00$ .







$$\begin{vmatrix} x+1,3 & 0,6 & 0 & 0 & 0 \\ 0,6 & x & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & x & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} p_4 = x^5 + 1,3x^4 - 3,6x^3 - 3,9x^2$$



$$\begin{vmatrix} x+1,3 & 0,6 & 0 & 0 & 0 \\ 0,6 & x & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} p_5 = x^5 + 1,3x^4 - 4,6x^3 - 2x^2 + 1,2x$$



$$\begin{vmatrix} x+1,3 & 0,6 & 0 & 0 & 0 \\ 0,6 & x & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} p_5' = x^5 + 1,3x^4 - 4,6x^3 - 3,2x^2 + 3,8x$$



$$\begin{vmatrix} x+2 & 0,8 & 0 & 0 & 0 \\ 0,8 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} p_6 = x^5 - 2x^4 - 3,8x^3 - 6x^2 + 2,6x + 2$$



$$\begin{vmatrix} x+1,3 & 0,6 & 0 & 0,6 & 0 \\ 0,6 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 0,6 & 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} p_7 = x^5 - 1,3x^4 - 2,72x^3 - 2,6x^2 + 1,72x + 1,3$$

Количественно структурное подобие двух молекул оценивается по следующему алгоритму: составляются пары абсолютных значений коэффициентов переменных в равных степенях из соответствующих модифицированных полиномов; меньшее из пары делится на большее; вычисляется сумма этих дробей, которая делится на  $n$ ,  $n = \max \{n_1, n_2\}$ , где  $n_1$  и  $n_2$ , соответственно, количества скелетных атомов (т.е. без учета атомов водорода) в I-ой и II-ой молекулах [10].

Рассмотрим оценку подобия между молекулами 4 и 5'. Составляются пары (1;1), (1,3; 1,3), (3,6; 4,6), (3,9; 3,2), (0; 3,8); вычисляются дроби и берется сумма

$$\text{SI}(4,5') = 1/6 (1+1+0,783+0,821+0) = 0,601.$$

Надо полагать, что для неидентичных молекул  $SI \in (0, 1)$ .

Ниже приведен (табл.1) перечень значений степеней подобия для молекул 1-7.

Таблица 1

Числовые значения структурного подобия между молекулами соединений 1-7.

	1	2	3	4	5	6	7
1	1,000	0,955	0,758	0,667	0,680	0,791	0,867
2		1,00	0,792	0,667	0,714	0,752	0,776
3			1,000	0,667	0,755	0,618	0,687
4				1,000	0,589	0,541	0,570
5					1,000	0,634	0,632
6						1,000	0,685
7							1,000

Вообще говоря, одно только структурное подобие недостаточно для прогнозирования свойств. Дополнительно нужно знать, какая из структур сложнее. Так, большее подобие существует как между сложной и простой структурами, и, несмотря на тот факт, что подобие между сложной и простой структурами не большое, это еще не фиксирует, какая из них проще. Очевидно, что как и в других подобных случаях, должно существовать "эталон-структура", которая а priori будет считаться простейшей или сложнейшей. Всем, кто занимается химией, простейшими считают сознательно или интуитивно нормальные алканы. Именно этот факт лежит в основе данного подхода. Здесь принимается, что любая молекула, содержащая  $n_c$  атомов углерода и  $n_{Ht}$  гетероатомов, сложнее, чем линейный алкан, который состоит из  $n_c + n_{Ht}$  атомов углерода и сложность данной молекулы тем выше, чем меньше подобие между нею и соответствующим алканом. Если далее принять, что сложность Н-алкана пропорциональна логарифму от количества атомов углерода, то структурную сложность можно вычислить по формуле (для метана по определению  $D = 0$ ) [2]:

$$D = \frac{\lg(n_c + n_{Ht})}{SI}$$

Очевидно, для данных тиолов соответствующим н-алканом должен быть р-пентан, характеризующий полином, для которого равен  $p_0 = x^5 - 4x^3 + 3x$ . Ниже даются структурные подобия между этанолом и молекулами 1 - 7, числовые оценки их сложностей

	1	2	3	4	5	6	7
SI	0,439	0,401	0,383	0,317	0,378	0,469	0,376
D	1,592	1,743	1,825	2,205	2,514	1,490	1,859

Из табл. 1 видно, что результаты логичны, однако, необходимо отметить, что максимальная эффективность, как и считалось, достигается, когда этот индекс применяется при изучении гомологических рядов определенных классов соединений. Их также можно использовать в



рамках изомерных ансамблей молекул и структур с идентичными брутто-формулами.

Совместное применение теории графов (топология) и квантовой химии (электронные структуры и т.д.) позволяет максимально тесно приблизиться к решению задачи. Стоит обратить внимание на то, что у модифицированного полинома оказывается определенный физический смысл, так как он отображает структуру молекулы (хотя, конечно, сам алгоритм вычисления формален по сути).

Что же касается проблемы прогноза свойств, то, как известно, у подобных структур подобные энтропии,  $c_p^0$ , 298,  $H_{298}^0 - H_0^0$  и т.д. [11]. Например, сопоставим  $H_{298}^0 - H_0^0$  и для структур 1-4 и подобия 1-го с 2-4.

	1	2	3	4
$H_{298}^0 - H_0^0$	5,741	5,319	5,244	5,182
SI	1,000	0,955	0,758	0,667

Итоги вычислений индекса В заставляют думать, что сложность молекулы есть один из аргументов  $S_{298}^0$ ; для тех же 1-4 молекул энтропия тем выше, чем ниже их сложность:

	1	2	3	4
$S_{298}^0$	89,68	87,65	86,73	80,79
D	1,592	1,743	1,825	2,005

Это удачно согласуется со вторым началом термодинамики. Можно заключить, что сложность (упорядоченность) структур сопряжена с их симметричностью и это, в сущности, объясняет успех применения индексов информационного типа.

Видно, что такие индексы, как структурное подобие и структурная сложность, могут с успехом применяться в качестве хотя бы грубого фильтра в планировании синтеза [12].

Применение взвешенных молекулярных графов, видимо, становится все более плодотворным, особенно после того, когда Раидич [12] предложил рассматривать любую молекулярную матрицу как взвешенный граф. Надо отметить пользу совместного применения методов математической и квантовой химии, дающую параметры в методах приближения при решении уравнения Рутаана. Поиски в этом направлении представляются многообещающими.

Таким образом, рассмотрение порядков связей и плотностей зарядов в качестве "весов" при вершинах и ребрах молекулярного графа позволяет использовать данные квантовой химии при генерации структурных инвариантов для отображения важных информации о молекулярной структуре, и более того, комбинирование обоих подходов представляется началом нового этапа в теории молекулярных графов и математической химии в целом.

ორგანულ და ელემენტორგანულ ნაერთთა სტრუქტურული მსგავსების  
 და სტრუქტურული სირთულის ფორმალურ-ლოგიკური შეფასება

რეზიუმე

წინამდებარე ნაშრომში განხილულია „აღნაგობა-თვისება“ კორელაციის გამოვლენის საკითხი გრაფების თეორიის ბაზაზე შემუშავებული ახალი ტოპოლოგიური ინდექსების შემოყვანის და გამოყენების გზით. ე.წ. „წონების“ სახით გამოიყენებოდა ზოგიერთი კვანტურ-ქიმიური პარამეტრი. რიცხობრივად შეფასდა თიოლის სტრუქტურული მსგავსება და სტრუქტურული სირთულე. აღიწერა გამოთვლის მეთოდიკა.

G.LEKISHVILI

**FORMAL-LOGICAL EVALUATION OF STRUCTURAL SIMILARITY AND  
 STRUCTURAL COMPLICACY OF ORGANIC AND ELEMENTORGANIC  
 COMPAUNDS**

Summary

The problems of ascertaining of quantitative-structure-property relationship (QSPR) by introducing and using the new topological indices based on the graph theory have been described. Some quantum chemical parameters were used as "weights". These indices were computed for some thiols. The procedure of calculation was also described.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефирова Н.С. Усп.хим., 1988, т. 57, с.337-363.
2. Lekishvili G.J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1997, v.37, 4, 924-928.
3. Trinajstić N. Chemical Graph Theory, 2nd revised ed; CRC; Boca Ration, FL, 1992.
4. Randić M. J. Comput. Chem. 1991, v.12, 970-980.
5. Estrada E. J. Chem. Inf. Comp. Sci. v. 35, 4, p. 701-708.
6. ლექიშვილი გ.ი., გამზიანი გ.ა. Сообщ. АН Грузии, 1994, т.152, 1, 100-103.
7. Кофман А. Введение в прикладную комбинаторику. 1975, М.: Наука, с.479.
8. Balaban A.T. Chemical Application of Graph Theory. Acad.: London, 1976.
9. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, 1979, М.: Высшая школа, с.233.
10. Берц С., Херндон У. В кн.: Искусственный интеллект: применение в химии (Под ред. Т.Пирса и Б.Хони), М.: Мир, 1988, с.199.
11. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, 1970, М.: Химия, с.467.
12. Randić M. J. Vath. Chem. 1990, v.4, p.157-184.

ტექნოლოგია

შპპ. 541.138.2

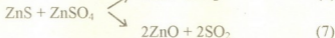
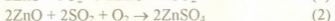
თ.რუხაძე, ნ.ნიშარაძე, ნ.შხაპაძე, მ.გერიძე, კ.კუპატაძე

**თუთიის სულფიდის თერმული დამუშავების დროს მიმდინარე პროცესების გამოკვლევა**

თუთიის სულფიდის თერმული დამუშავების დროს მიმდინარე რეაქციების შესწავლა აუცილებელია პიგმენტის ფორმირების პროცესის ახსნისათვის. ლიტერატურული მონაცემების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ სულფიდური ლითონების დაქანვა რთული სქემით მიმდინარეობს და დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე. ამ პროცესების ბუნების შესახებ დღეისათვის არაა შემუშავებული ერთიანი თეორია [1-3]. ამიტომ აუცილებელია ჩატარდეს კვლევები ამ მიმართულებით.

ნიშუმის თერმული ანალიზი ტარდებოდა ფირმა MOM ტიპის დერივატოგრაფზე პლატის ტიგელში.

გამოსაკვლევი ნიმუშებში ZnS-სი იყო სფალერიტი, ძირითადი ნივთიერების შემცველობა 92-94%. თუთიის სულფიდის გაცხელებისას შესაძლებელია შემდეგი ძირითადი რეაქციების მიმდინარეობა:



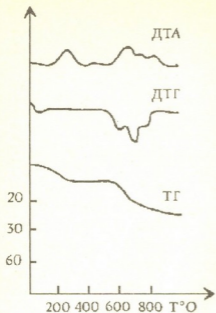
შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ შეფარდებითი წილი ამ რეაქციებისა განისაზღვრება არა მხოლოდ ტემპერატურით, არამედ სხვა ფაქტორებითაც: ნიმუშის წონაკის სიდიდით, ტიგელის ფორმით და სხვა.

1 და 2 ნახაზიდან ჩანს, რომ ეგზოთერმული პიკები სტრუქტურულია და მხოლოდ ნიმუშის მცირე წონაკის ადებისას (40გ-მდე) შეიმჩნევა ერთი ფართო ეფექტი (ნახ.2). წონაკის გაზრდით 400გ-მდე წარმოჩნდება სუსტი ენდოთერმული ეფექტი 580°C-ის მახლობელი ტემპერატურის ადგილებში (ნახ.1).

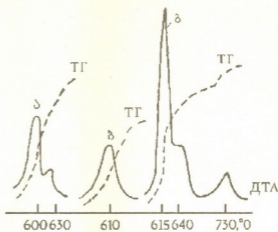
თუ ვიმსჯელებთ მასების შემცირების ხასიათის შესახებ 520-830°C ინტერვალში, განმსაზღვრელი რეაქციებად გვევლინებიან თუთიის ოქსიდის წარმოქმნის (1) და (5) რეაქციები (ნახ.1,2.). მხოლოდ გარკვეულ პირობებში წონის საერთო დანაკარგის ფონზე, რაც დაკავშირებულია თუთიის ოქსიდის წარმოქმნასთან, შეიმჩნევა მისი ზრდა 520-570°C და 720-850°C ინტერვალში (ნახ.1), რაც მიუთითებს ZnSO<sub>4</sub> წარმოქმნის რეაქციის მიმდინარეობას (4) და (2) სქემით.

საჭიროა ავლნიშნოთ, რომ თუთიის სულფიდის დაქანვის პროდუქტებში PFA მეთოდით აღმოჩენილია ფუძე მარილი mZnSO<sub>4</sub> ტიპის. ამ შენაერთის თერმოგრაფული შესწავლის შედეგად ჩანს, რომ 580-820°C ინტერვალში მათი წარმოქმნა და დაშლა არ მიმდინარეობს მნიშვნელოვანი სითბური ეფექტით.





ნახ. 1. დერევატოგრაფია ZnS (წონა 400 მგ).



ნახ.2. დერევატოგრაფია ZnS, ა.წონა 120 მგ, ბ.წონა 40 მგ, ვ. ZnS ვიურციტის მოდიფიკაცია, წონა 150 მგ.

ამგვარად, ZnS დაქანგვის ეგზოთერმული პიკის სტრუქტურულულობა აშკარად არაა კავშირში გვერდით რეაქციებთან, მაგრამ მათ შეუძლიათ ითამაშონ მნიშვნელოვანი როლი საკვლევე პროცესში. სტრუქტურულობის განპირობებულ ერთ-ერთ შესაძლებელ მიზეზად შეიძლება ჩაითვალოს პროცესში ZnS-ის სხვადასხვა მოდიფიკაციის არსებობა ან დაგროვებაც კი, რომელთაც აქვთ დაქანგვის სხვადასხვა ტემპერატურები. როგორც თუთიის სულფიდის ორი ძირითადი მოდიფიკაციის ანალიზი გვიჩვენებს (ნახ.2) ვიურციტული და სფალეტური ფორმების დაქანგვის პიკები არსებითად გაფანტულია და ერთმანეთს არ ედებიან. მით უფრო, რომ ვიურციტული მოდიფიკაციის შემცველობა დაღეჭილი თუთიის სულფიდში ცოტაა და მისი წარმოქმნა შეიძლება მნიშვნელოვნად მაღალ ტემპერატურების დროს.

მოტანილი მონაცემები ადასტურებს შეხედულებას იმაზე, რომ სულფიდების დაქანგვისას უძრავ ფენებში განსაზღვრულ როლს თამაშობს დიფუზიური პროცესები. ამასთან, ტემპერატურათა განსაზღვრულ ინტერვალებში ეგზოთერმული სიდიდის შემცირება და შესაბამისად დაქანგვის პიკის სტრუქტურულულობა შეიძლება განპირობებულია თუთიის სულფიდის ნაწილაკის ზედაპირზე რეაქციის პროდუქტების მკვირივი ფენის წარმოქმნით, რომელიც ხელს უშლის ჟანგბადის შეღწევას ნაწილაკებში.

მოცემულ შრომაში მიღებული მონაცემთა დაჯამებით შეიძლება აღინიშნოს რომ თუთიის სულფიდის დაქანგვის ამა თუ ის მექანიზმზე საუბარი ზოგადად ძნელია, საჭიროა გათვალისწინებული იქნას ყველა კონკრეტულ შემთხვევის პირობები. ჩვენს ცდებში განმსაზღვრელ რეაქციებად გვევლინებიან თუთიის სულფიდის პირდაპირი გარდაქმნა თუთიის ოქსიდად. ნიმუშის წონაკის შემცირებასთან ერთად არანაკლებ არსებითია თუთიის ოქსიდის წარმოქმნა  $ZnSO_4$ -ის შუალედური მიღების გზით.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Резюме

В продуктах реакции по методу РФА была найдена соль  $m\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{ZnO}$ , образование и разложение которой не сопровождается (в интервале  $570-820^\circ$ ) значительным тепловым эффектом.

Результаты исследования подтверждают мнение о том, что при окислении сульфидов в неподвижных слоях определенную роль играет процесс диффузии.

Вместе с тем, при определенных интервалах температуры уменьшение величины экзоэффекта и, соответственно, структуры пика окисления вызвано наличием на поверхности сульфида цинка плотного слоя продуктов реакции, что мешает процессу проникновения кислорода в частицы.

V.RUKHADZE, N.NIZHARADZE, N.PKHAKADZE, M.BERADZE, K.KUPATADZE

## STUDICES OF THE PROCESSES OF OCCURRING UPON THERMAL TREATMENT OF ZINC SULPHIDE

Summary

The results of side-reactions taking place on oxidation of zinc sulphide show that the reactions (1) and (5) are of decisive importance resulting in the formation of  $\text{ZnO}$ .

The products studied by RF-method a salt  $m\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{ZnO}$  has been identified, the formation of and decomposition of which (within  $570-820^\circ\text{C}$ ) was not attened by any noticable thermal effect.

The results of the investigation favor the opinion concerning the role of diffusion in immobile layers upon the oxidation of zinc sulphide.

At certain temperature intervals a decrease in the magnitude of exoeffect and hence, the structural change of oxidation peak is cansed by the presence of a thick layer of reaction products on the surface os zinc sulphide, priventing the penetration of oxigen into the particles.

### ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

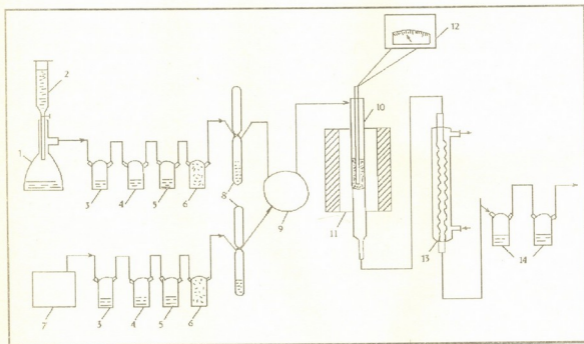
1. Gerlach I. Stichel. Ergmetall., 1964, 8, s.427-433.
2. Маргулис Е.В., Пономарев В.Д. Изв.АН Каз. ССР, вып. III, 1960.
3. Пискунов. Изв.вузов, "Цветн. металлургия", 1960, I, 133.

შპა 66.097

ლ.ე.გვასალია, მ.ა.ხავენიანი, ნ.ა.ჯვარელია

### ოქსიდური კატალიზატორის აქტივობის უმსაზღვრესად დაქანების პროცესში

კატალიზური სისტემის ძირითად მახასიათებელს წარმოადგენს მისი აქტივობა. დამქანველ პროცესებში საკმარისი აქტივობა გამოავლენს დაფენილი ტიპის კატალიზატორებმა [1,2], რომლის შემადგენლობაში შედიან გარდამავალი ვალენტობის მქონე მეტალების ოქსიდები ან ქლორიდები. ქლორწყალბადის დაქანვის და ოქსი-ქლორირების პროცესში აქტიურ კომპონენტად გამოყენებულია, ძირითადად, ტუტე მეტალების, ტუტე-მიწა მეტალების ქლორიდების კომპოზიცია  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-KCl-LaCl}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ზე დაფენილი. დიკონის რეაქციაში სარჩულად გამოყენებულია სამრეწველო  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ხვედრითი ზედაპირით  $100\text{-}300\text{ მ}^2/\text{გ}$  და ფორების საშუალო რადიუსით  $2\text{-}4\text{ მმ}$  [3,4]. ამ საკონტაქტო მასების აქტივობა მეთანის პირდაპირი და ქანგვითი ქლორირების პროცესში  $648\text{ K}$  -ის პირობებში შეადგენს  $87\%$ -ს, ხოლო ქლორის კონვერსია  $85\text{-}91\%$ -მდე აღწევს [5]. ამ პრობლემის გადაჭრის ერთ-ერთ ცდას წარმოადგენს ავტორების მიერ შემუშავებული აქტიური და სტაბილური დაფენილი ტიპის სპილენძქრომმანგანუმიანი კატალიზატორი.



ნახ. 1. ქლორწყალბადის დაქანვის ლაბორატორიული სქემა

- 1 -  $\text{HCl}$ -ის კოლბა; 2 - გამყოფი ძაბრი; 3,4,5,6 - გამწმენდ-გამშრობები; 7 - მიკროკომპრესორი; 8 - რეომეტრები; 9 - შემრევი; 10 - რეაქტორი; 11 - ღუმელი; 12 - პირომეტრი თერმოწყვილით; 13 - მაცივარი; 14 - მშთანთქმელები.

ოქსიდური სპილენძქრომანგანუმიანი კატალიზატორი მზადდებოდა გაქვნილი სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  და  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ხსნართა ნარევიში. ამ მასის შრობას და გამოწვას ვახდენდით, შესაბამისად 373-393 და 743-830 K-ის პირობებში. მზა საკონტაქტო მასა ქიმიური ანალიზის შედეგების მიხედვით, რენტგენულ დიფრაქტოგრაფებზე და თერმოგრამებზე დაყრდნობით შემდეგი შემადგენლობისაა:  $\text{CuO}$  - 1,8-6,5;  $\text{MnO}_2$  - 2-14,5;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 1-2,4 წონ. %, დანარჩენი - სარჩული, ხვედრითი ზედაპირი 116-150 მ<sup>2</sup>/გ. ამ მასების კატალიზური აქტივობა HCl-ის დაქანგვის რეაქციაში შესწავლილ იქნა გამჭოლ ლაბორატორიულ დანადგარზე, რომლის სქემა წარმოდგენილია ნახ.1. კონცენტრირებულ HCl-ზე  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის წვეთების დამატების შედეგად მიღებული ქლორწყალბადი მიეწოდება შემრევ [9], სადაც პარალელურად მიეწოდება ჰაერის ნაკადი. რეაქტორში იყო მოთავსებული 3 სმ<sup>3</sup> (ნატეხების ზომა 1,5-2მმ) კატალიზატორი. აირნარევი ფენაში გავლის შედეგად შთაინთქმება KJ-ის ხსნარში. გამოყოფილ თავისუფალ იოდს ვტიტრავდით  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარით, ხოლო აბსორბირებული HCl იტიტრება NaOH-ით. ცხრილ 1-ში წარმოდგენილია ოქსიდური კატალიზატორის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები და მათი აქტივობა ქლორწყალბადის დაქანგვის რეაქციაში.

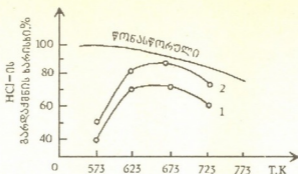
ცხრილი 1

ოქსიდური კატალიზატორის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები და აქტივობა ქლორწყალბადის დაქანგვის რეაქციაში

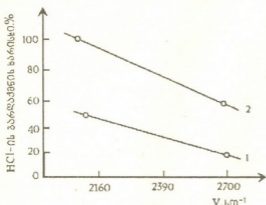
მახასიათებლები	ნიმუში 1	ნიმუში 5
ქიმიური შემადგენლობა: წონ. %		
CuO	3,0	6,5
MnO <sub>2</sub>	6,5	14,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	2,4
დანარჩენი-სარჩული	-	-
ხვედრითი ზედაპირი, მ <sup>2</sup> /გ	122	150
ფორიანობა, %	50	52
ყრილი წონა	-	0,502
HCl-ის გარდაქმნის ხარისხი, %	87	92,5
(წონასწორულიდან)		

ტემპერატურის გავლენა კატალიზურ-დამოქანგველი პროცესის მსვლელობაზე იყო გადამწყვეტი. ცდების შედეგები წარმოდგენილია ნახ.2. როგორც დამოკიდებულებიდან ჩანს, ტემპერატურის გაზრდით 573K-დან 695K-მდე გარდაქმნის ხარისხი იზრდება 98,2%-მდე წონასწორულიდან ( $\text{CuO}$  - 6,0;  $\text{Mn}_2$  - 13,4;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 2 წონ%). მიღებული შედეგებით დადგენილი იქნა, რომ HCl-ის კონვერსიის ოპტიმალური ტემპერატურა 683-693K-ის ფარგლებშია.

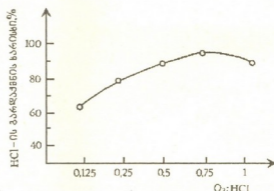
აირნარევის მოცულობითი სიჩქარის გავლენა საკონტაქტო მასის აქტივობაზე წარმოდგენილია ნახ.3. ნიმუშები გამოცდილი იქნა შემდეგ პირობებში: აირნარევის სიჩქარე 2160-2700 სთ<sup>-1</sup>, აირნარევის ტემპერატურა 683-893K. მოცულობითი სიჩქარის გაზრდით ორივე ნიმუშის გარდაქმნის ხარისხი მცირდება. ოპტიმალური შემადგენლობისათვის მაქსიმალური გარდაქმნის ხარისხი მიიღწევა 2100-2200 სთ<sup>-1</sup> პირობებში.



ნახ. 2. HCl-ის გარდაქმნის ხარისხის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან  
1. CuO - 3,0; MnO<sub>2</sub> - 7; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1 წონ. %, დანარჩენი - სარჩული  
2. CuO - 6,3; MnO<sub>2</sub> - 14,5; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2 წონ. %, დანარჩენი - სარჩული.



ნახ.3. HCl-ის გარდაქმნის ხარისხის დამოკიდებულება აირნარევის მოცულობითი სიჩქარისაგან  
1. CuO - 3,0; MnO<sub>2</sub> - 7; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1 წონ. %, დანარჩენი - სარჩული  
2. CuO - 6,3; MnO<sub>2</sub> - 14,5; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2 წონ. %, დანარჩენი - სარჩული



ნახ. 4. HCl-ის გარდაქმნის ხარისხის დამოკიდებულება აირნარევი O<sub>2</sub>:HCl-ის თანაფარდობისაგან

ერთ-ერთ მნიშვნელოვან ფაქტორად მივიჩნით O<sub>2</sub>: HCl-ის თანაფარდობის გავლენა აქტივობაზე (ნახ.4). აირნარევი, სტექიომეტრულზე ზევით, ყანგბადის გაზრდა დადებითად მოქმედებს HCl-ის დაჟანგვის პროცესზე. O<sub>2</sub>: HCl = 1: 0,75-ის დროს მიიღწევა HCl-ის მაქსიმალური გარდაქმნა. ამ თანაფარდობის შემდგომი ზრდა არ ახდენს რაიმე გავლენას პროცესზე. ზემოაღნიშნულიდან შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ოქსიდური სისტემები CuO-MnO<sub>2</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ზე დიკონის რეაქციაში ავლენს მაღალ აქტივობას და შეიძლება იქნას გამოყენებული მსხვილმასშტაბური ქლორირების პროცესში.



## ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

### Резюме

Изучена активность нанесенного оксидного медьхроммарганцевого катализатора в реакции окисления хлористого водорода и ее зависимость от температуры, объемной скорости и соотношения компонентов в реакционной газовой смеси.

Установлены оптимальные параметры ведения процесса окисления хлористого водорода на оксидном катализаторе: температура реакционной среды 683-693 К, объемная скорость газового потока - 2200 ч<sup>-1</sup>, соотношение O<sub>2</sub>: HCl = 1 : 0,75.

L.GVASALIA, M.CHAVCHANIDZE, N.JVARELIA

## STUDIES ON THE ACTIVITY OF THE OXIDE CATALYST IN OXIDATION REACTIONS OF HYDROGEN CHLORIDE

### Summary

Activity of the oxide copper-chromian-manganese catalyst in the reaction of oxidation of hydrogen chloride, and its dependence upon the temperature, the flow rate and the ratio of its components in a reacting gas mixture are studied.

Optimum parameters of conducting the process of hydrogen chloride oxidation on the oxide catalyst have been established: temperature - 683-693 K, gas flow rate - 2200 h<sup>-1</sup>, the ratio of O<sub>2</sub>: HCl = 1:0,75.

### ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Старостина Г.Т., Пивоваров И.В., Цирульников Н.Г. ЖХП, 1980, т.53, I, с.1004-1008.
2. Дзисько В.А. ЖХП, 1980, т.53, I, с.1434-1440.
3. Харламов В.В., Богомолов В.Н., Минаев Х.М. ЖФХ, 1976, т.60, 2, с.434-436.
4. Потапов А.М., Колесников И.М., Евдокимов С.А. ЖПХ, 1986, т.II, 6, с.1315-1318.
5. Бакши И.М., Дмитриев М.П., Гольбштейн А.И. Кинетика и катализ, 1984, т.20, I, с.136.

УДК 66.097 3(088.8)

 Э.Г.ГРДЗЕЛИШВИЛИ, М.И.МЧЕДЛИШВИЛИ, Л.И.ГВАСАЛИЯ,  
 Н.А.ДЖВАРЕЛИЯ

### КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НАНЕСЕННОМ МАРГАНЕЦ-ГУМБРИРОВАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Развитие химической промышленности, в частности азотной, тесно связано с прогрессом в производстве катализаторов, используемых для получения соответствующих синтез-газов, обеспечивает узел сероочистки, заключающийся в гидрировании органических соединений серы до сероводорода с его последующим поглощением.

Для процесса гидрирования сероорганических соединений применяются разные катализаторы (АКМ, АНМ, ГИАП-10, 481-Zn и др.) [1].

Нами были проведены исследования по определению кинетических параметров в реакции гидрирования сероорганических соединений на марганец-гумбриновом катализаторе, содержащем 6 вес% марганца, остальное – гумбрин. Процесс гидрирования пропилмеркаптана на нанесенном марганец-гумбриновом катализаторе осуществлялся по реакции



Исследования проводились на проточной лабораторной установке с давлением, близким к атмосферному. Данные о зависимости скорости реакции от степени превращения при различных начальных концентрациях компонентов приведены на рис.1. Из рис. видно, что с повышением концентрации меркаптанов и объемной скорости газов в процессе гидрирования степень превращения снижается.

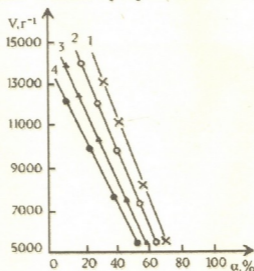


Рис.1. Зависимость степени гидрирования при концентрациях пропилмеркаптана в газовой смеси:

1 –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$  – 0,04%; 2 –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$  – 0,08%;

3 –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$  – 0,11%; 4 –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$  – 0,14%.

Порядки реакции по  $C_3H_7SH$ ,  $SH$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$  определены методом Гоффа [2,3] по формуле

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}, \quad (2)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – скорости реакций при различных  $C_1$  и  $C_2$  концентрациях исследуемых компонентов.

Скорость реакции рассчитывали по уравнению

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{G \cdot \alpha \cdot T \cdot W \cdot 101325}{3600 \cdot 273 \cdot \mu \cdot P \cdot V_{\text{кат}}}, \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{кат.с}, \quad (3)$$

где  $G$  – концентрация пропилмеркаптана в исходном газе, в долях ед.,

$\alpha$  – степень превращения, в долях ед.,

$W$  – объемная скорость,  $\text{ч}^{-1}$ ,

$T$  – температура реакционной зоны,  $^\circ\text{K}$ ,

$P$  – атмосферное давление, Па,

$\mu$  – доля свободного объема катализатора = 0,5.

Объемная скорость газового потока рассчитывалась по формуле

$$W = \frac{V_{\text{под}} \cdot 60}{V} \text{ ч}^{-1}, \quad (4)$$

где  $V_{\text{под}}$  – скорость подачи газовой смеси,  $\text{см}^3/\text{мин}$ ,

$V$  – объем катализатора,  $\text{см}^3$ .

Данные о зависимости скорости гидрирования сероорганических соединений от исходного содержания  $C_3H_7SH$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$  в газовой смеси и результаты расчета порядка реакции даны в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения порядка реакции по  $C_3H_7SH$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$

Температура, $^\circ\text{K}$	Состав газовой смеси (мольная доля)			Скорость реакции ( $\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{кат.с.}$ ) при объемной скорости ( $\text{ч}^{-1}$ )					Порядок реакции по		
	$C_3H_7SH$	$H_2$	$H_2S$	7000	8750	10500	12260	14000	$C_3H_7SH$	$H_2$	$H_2S$
523-723	0,0448	0,01	–	0,213	0,222	0,238	0,223	0,209	0,7		
523-723	0,0896	–	–	0,390	0,372	0,364	0,349	0,306			
523-723	0,1414	–	–	0,556	0,518	0,450	0,354	0,200			
523-723	0,1687	0,008	–	0,248					0		
523-723	–	0,014	–	0,250							
523-723	–	0,021	–	0,250							
523-723	0,0809	0,021	0,00189								
523-723	"	"	0,0035	0,070							–1

Как видно из таблицы, при увеличении начальной концентрации пропилмеркаптана соответственно увеличивается скорость реакции, и порядок по  $C_3H_7SH$  равен 0,7. Увеличение начальной концентрации  $H_2$  не меняет скорости процесса, следовательно, порядок по водороду –

нулевой. Увеличение же начальной концентрации  $H_2S$  уменьшает скорость процесса, порядок по  $H_2S$  – минус 1.

Скорость реакции (1)



можно описать формулой

$$-\frac{dC}{d\tau} = K_1[C_3H_7SH]^n[H_2]^m - K_2[C_3H_8]^p[H_2S]^q, \quad (6)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – константы скорости прямой и обратной реакций,  $[C_3H_7SH]$ ,  $[H_2]$ ,  $[C_3H_8]$ ,  $[H_2S]$  – текущие концентрации соответствующих компонентов (в долях единицы),

$n, m, p, q$  – порядки реакций по отдельным компонентам.

Концентрация пропана не влияет на ход процесса гидрирования, соответственно, уравнение (6) примет следующий вид

$$-\frac{dC}{d\tau} = K_1[C_3H_7SH]^{0.7}[H_2]^0 - K_2[H_2S]^{-1}, \quad (7)$$

Суммарный порядок реакции  $Z = m + n + q = -0.3$ .

После преобразования уравнения (7) получим:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K_1[C_3H_7SH]^7(1-\alpha)^m(a-\alpha)^n(b-\alpha)^q\mu(\alpha), \quad (8)$$

где  $\alpha$  – степень превращения (в долях единицы),

$C_3H_7SH$  – начальная концентрация меркаптанов (в долях единицы),

$b$  – отношение начальных концентраций  $H_2$  и  $H_2S$  к начальной концентрации  $C_3H_7SH$ ,

$\mu(\alpha)$  – множитель, учитывающий обратную реакцию.

Были проведены исследования при объемной скорости газовой смеси  $7000 \text{ час}^{-1}$  и в температурном интервале  $523-723^\circ\text{K}$ . По экспериментальным данным с использованием уравнения (8) были рассчитаны константы скорости, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Кинетические данные

Температура, °K	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Степень превращения, %	Скорость гидрирования, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> кат.с.	Константа скорости, °K	
				эксп.	расч.
523	7000	39,01	0,203	1,18	1,20
573	7000	39,43	0,250	1,45	1,44
623	7000	42,85	0,296	1,72	1,69
673	7000	44,34	0,331	1,92	1,92
723	7000	45,29	0,363	2,11	2,15



По данным таблицы 2 определяли температурную зависимость скорости гидрирования сероорганических соединений, которая в интервале температур 523-723°K вычисляется по уравнению Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (9)$$

Для определения  $K_0$  и  $E$  при различных температурах была составлена система уравнений:

$$\begin{aligned} A + \frac{1}{T_1} B &= \ln K_1 \\ A + \frac{1}{T_2} B &= \ln K_2 \\ A + \frac{1}{T_n} B &= \ln K_n, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $A = \ln K_0$ ,  $B = -E/RT$ .

Так как число неизвестных равно двум, система нормальных уравнений будет следующей:

$$\begin{aligned} CA + DB &= E \\ LA + FB &= H \end{aligned}$$

С учетом того, что  $C=N$

$$\begin{aligned} D &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \\ E &= \sum_{i=1}^N \ln K_i \\ F &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{T_i} \right)^2 \\ H &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{T_i} \ln K_i \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Система уравнений примет следующий вид:

$$\begin{aligned} N \ln K_0 - \frac{E}{R} \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i} &= \sum_{i=1}^N \ln K_i \\ \ln K_0 \sum_{i=1}^N \left( -\frac{E}{RT} \right) + \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{T_i} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{T_i} \ln K_i \right) \end{aligned} \quad (12)$$



Для решения этой системы применен язык программирования "Бей-СИК".

Были получены следующие значения:

$$\begin{aligned} K_0 &= 9,89, \\ E &= 9170,44 \text{ Дж/моль}, \\ P &= 1103 \end{aligned} \quad (13)$$

Зависимость константы скорости реакции от температуры будет иметь вид:

$$K = 9,86 \cdot \exp\left(-\frac{9170}{RT}\right), \quad (14)$$

Достоверность выведенного уравнения, как видно из таблицы 2, хорошо подтверждается сопоставлением расчетных и экспериментальных данных. Таким образом, на основе проведенного исследования определены кинетические параметры процесса гидрирования сероорганических соединений на нанесенном марганец-гумбриновом катализаторе. Величина энергии активации указывает на протекание процесса в диффузионной области.

Грузинский технический университет

Поступило 25.02.1997

ე.ბრაქლიაშვილი, მ.მედილიაშვილი, ლ. გვასალია, ნ.ჯვარელია

**გოგირდოვანი ნაერთების ჰიდრირების პროცესის კინეტიკა  
მანგანუმ-გუმბრინოვან კატალიზატორზე**

რეზიუმე

გამოთვლილია გოგირდოვანი ნაერთების ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარეები და მათი მნიშვნელობების მიხედვით რეაქციის რიგი პროპილმერკაპტანის, წყალბადის და გოგირდწყალბადის მიმართ.

დადგენილია, რომ რეაქცია პროპილმერკაპტანის მიმართ 0,7 რიგისაა, წყალბადის მიმართ – ნულოვანი რიგის, ხოლო გოგირდწყალბადის მიმართ ტოლია მინუს ერთისა.

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია  $K_0$  და  $E$  მნიშვნელობები. დადგენილია, რომ  $E=9170,44$  ჯოულ/მოლი.

პროპილმერკაპტანის ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან გამოისახება ფუნქციით:

$$K = 9,86 \cdot \exp\left(-\frac{9170}{RT}\right)$$

## KINETICS OF HYDROGENATION OF ORGANIC SULPHUR COMPOUNDS ON MANGANESE-CONTAINING CATALYSTS

### Summary

The reaction rates of hydrogenation of organic sulphur compounds and according to their values the reaction orders with respect to propylmercaptan, hydrogen and hydrogen sulphide are calculated. It is found that the reaction with respect to propylmercaptan is of the 0,7 order, with respect to hydrogen - of the zero order, and with respect to hydrogen sulphide is of -1.

On the basis of the experimental data the values of  $K_0$  and  $E$  are calculated.

The temperature depends of the rate constant for the reaction of hydrogenation of propylmercaptan is expressed by the function:

$$K = 9,86 \cdot \exp\left(-\frac{9170}{RT}\right)$$

### ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Нади́ров Н.К., Слуцкий Р.А.* Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводорода. М.: Химия, 1976, с.98.
2. *Боресков Г.К.* Катализ в производстве серной кислоты. М.: Госхимиздат, 1951, с.64.
3. *Кочергин С.М., Самойлов М.И.* Краткий курс физической химии. М.: Высшая школа, 1978, с.312.

შპ 669.546

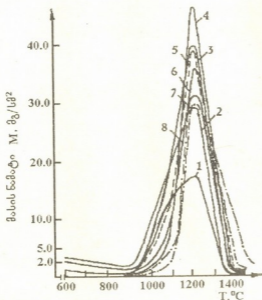
მ.თავაძილიშვილი, ლ.ონიაშვილი, ბ.ჯახაროვი, ბ.ონიაშვილი

**ცეცხლგამძლე კომპოზიციური მასალის მიღება Cr-B-Al-O სისტემაში  
 თვითგაპრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზით**

თვითგაპრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზის (თმს) ტექნოლოგიის უპირატესობანი - აპარატურული გაფორმების სიმარტივე, გამახურებელი დანადგარებელის არარსებობა, მცირე ენერგოდანახარჯები და სხვა, განსაკუთრებით თვალსაჩინო ხდება ოქსიდების სინთეზის დროს, რადგან სხვა მასალებისაგან განსხვავებით მათი სინთეზი შეიძლება განვახორციელოთ უმარტივეს პირობებში, სპეციალური დანადგარის გამოყენების გარეშე [2,4].

პირველმა ექსპერიმენტებმა გვიჩვენა, რომ ოქსიდებიდან თმს რეჟიმით შეიძლება მივიღოთ სხვადასხვა ფორმის, ზომის და დანიშნულების მქონე ცეცხლგამძლე მასალა. სინთეზისათვის გამოყენებული იყო ქრომისა და ბორის ოქსიდები, ACD-1 მარკის ალუმინის ფხვნილი და საკუთარი პროდუქტი (ს.პ.), რომელთაგანაც ვამზადებდით ეგზოთერმულ ნარევეს (კაზმს).

ცნობილია, რომ ატმოსფერული წნევის პირობებში ეგზოთერმული ნარევეების სინთეზს თან ახლავს ინტენსიური გაფანტვა. გაფანტვის ჩახშობის ერთ-ერთი ეფექტური მეთოდია კაზმში ე.წ. "ცივი" მდგენელის შეყვანა, რომელიც რეაქციაში არ მონაწილეობს [1,3,4]. ჩვენს შემთხვევაში "ცივი" მდგენელად საკუთარი პროდუქტის გამოყენებამ საშუალება მოგვცა გაფანტვის სიღრმის მაჩვენებლები მნიშვნელოვნად შეგვემცირებინა: იგი არცერთ შემთხვევაში არ აღემატებოდა 1%-ს [4].



სურ.1. გახურებისას დაყოვნების დროის გავლენა მასის ნამატზე. დაყოვნების დრო 1 სთ-ი.  
 1 - 100 % დ.კ., 2 - 95 % დ.კ. + 5 % ს.პ., 3 - 9 % დ.კ. + 10 % ს.პ., 4 - 80 % დ.კ. + 20 %  
 ს.პ., 5 - 75 % დ.კ. + 25 % ს.პ., 6 - 70 % დ.კ. + 30 % ს.პ., 7 - 65 % დ.კ. + 35 % ს.პ., 8 -  
 60 % დ.კ. + 40 % ს.პ.



თმს ტექნოლოგიით მიღებული ცეცხლგამძლე მასალების ქიმიური შედგენილობა მოცემულია პირველ ცხრილში. სურათზე 1 მოცემულია მხურვალმედვეობის განსაზღვრის შედეგები, საიდანაც ჩანს, რომ ყველაზე მაღალი მხურვალმედვეობა ახასიათებს 70% ძირითადი კაზმი (ძ.კ.) + 30% ს.პ. შედგენილობის კაზმის სინთეზით მიღებულ მასალას.

ცხრილი 1

ცეცხლგამძლე კომპოზიციური მასალის საწყისი შედგენილობა

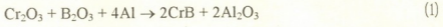
ძირითადი კაზმის (ძ.კ.) და საკუთარი პროდუქტის (ს.პ.) მასათა ფარდობა, %	ძირითადი კაზმის შედგენილობა, %	საკუთარი პროდუქტის დისპერსულობა, მკმ
100% ძ.კ.		-
95 % ძ.კ. + 5 % ს.პ.		160
90 % ძ.კ. + 10 % ს.პ.		"
80 % ძ.კ. - 20 % ს.პ.		"
75 % ძ.კ. + 25 % ს.პ.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,34; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,31; Al - 0,35	"
70 % ძ.კ. + 30 % ს.პ.		"
65 % ძ.კ. + 35 % ს.პ.		"
60 % ძ.კ. + 40 % ს.პ.		"
75 % ძ.კ. + 25 % ს.პ.		100-160
" - " " - "		90-100
" - " " - "		80-90
" - " " - "		70-80
" - " " - "		63-70
" - " " - "		63

ცეცხლგამძლე მასალის თმს-ის კანონზომიერებისა და ამ მასალის თვისებების კვლევამ შემდეგი ძირითადი შედეგები მოგვცა:

- შერჩეული ნარევების სინთეზი მიმდინარეობს გაფანტვის გარეშე;
- სინთეზის შემდეგ წარმოიქმნება ცეცხლგამძლე კომპოზიციური მასალა (ერთმანეთში არეული ლითონური და ოქსიდური ფაზებით);
- ქიმიური და რენტგენოფაზური ანალიზის თანახმად მიღებული მასალა შედგება: Cr > 31 %; B ≅ 4 %, რომლებიც წარმოადგენენ ფაზებს CrB, CrB<sub>2</sub> და Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- მიღებულ მასალას ახასიათებს მაღალი აირგანვლადობა, ცეცხლგამძლეობა და მედეგობა თერმული დარტყმების მიმართ.

რენტგენოფაზური ანალიზის მონაცემებით, ყველა მასალაში აღმოჩენილია H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ფაზა. ამიტომ შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ცეცხლგამძლე კომპოზიციურ მასალებში H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-ის გამოვლენა დაკავშირებულია ბორის არასრულ აღდგენასთან ანუ ატმოსფერული ტენის გავლენით ცეცხლგამძლე კომპოზიციურ მასალაში არსებული ნარჩენი B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-ში გადასვლასთან.

ასევე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მიღებულ მასალაზე CrB<sub>2</sub> "ლითონური" ფაზის რაოდენობა უმნიშვნელოა, რადგან რეაქცია გაანგარიშებულია CrB-ის მიღებაზე (1) და ამგვარად უკვე





არის ალუმინის დეფიციტი  $\text{CrB}_2$ -ის ფაზის მიღებისათვის, ხოლო ჩვენს მიერ მიღებულ ცეცხლგამძლე კომპოზიციურ მასალაში მასის ნამატი წარმოიქმნება  $\text{CrB}_2$  ფაზის დაქანგვის ხარჯზე, ქრომის ოქსიდორიდის საგარაუდო წარმოქმნით.

ამრიგად, მიღებულია ცეცხლგამძლე კომპოზიციური მასალა, რომელიც არ შეიცავს ნახშირბადს, სინთეზირდება იაფი ოქსიდებით ატმოსფერულ პირობებში. მისგან შეიძლება სასურძელი ზომისა და ფორმის ნაკეთობის მიღება, მათ შორის თმს ლაბორატორიული და სამრეწველო რეაქტორების ამონაგაც.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის  
ფ.თავაძის სახ. მეტალურგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 15.II.1996

ТАВДИДИШВИЛИ М.М., ОНИАШВИЛИ Л.Г., ЗАХАРОВ Г.В.,  
ОНИАШВИЛИ Г.Ш.

**ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
В СИСТЕМЕ Cr-B-Al-O САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ**

Резюме

Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом из оксидов хрома и бора в обычных атмосферных условиях получен пористый композиционный материал (ПКМ). Газопроницаемость ПКМ регулируется за счет соотношения собственного продукта и его дисперсности. Исследования показали, что ПКМ состоит из взаимоперемешанных металлических и оксидных фаз ( $\text{CrB}$ ,  $\text{CrB}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Полученные материалы газопроницаемые и термостойкие (стойкость к термоударам достигает 30 циклов).

Из полученного материала можно изготавливать футеровку СВС-печей и реакторов, изделия разной конфигурации, фильтры и др.

M.TAVDIDISHVILI, L.ONIASHVILI, G.ZAKHAROV, G.ONIASHVILI

**OBTAINING OF FIRE-RESISTANT COMPOSITE MATERIAL UPON THE  
HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF SELF-PROPAGATION IN THE Cr-B-  
Al-O - SYSTEM**

Summary

A porous fire-resistant composite material (PCM) has been obtained from chromium and boric oxides under normal atmospheric conditions using the high-temperature synthesis of self-propagation. The gas permeability of the PCM is regulated at the expense of the ratio of the product and its dispersivity. The investigation shows that PCM constitutes an intermixture of metal and oxide phases ( $\text{CrB}$ ,  $\text{CrB}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). The obtained material is characterized with high gas permeability and thermal resistance (its resistance against thermal shocks reaches 30 cycles).

The lining of TMS-furnaces and reactors filters, etc. can be made from the given material.



1. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М.* Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Гос.реестр открытий, N 287, 1984.
2. *Мержанов А.Г., Юхвид В.М., Боровинская И.П.* Докл. АН СССР, 1980, 225, 1, с.120-124.
3. *Юхвид В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Влияние добавления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем. Физика горения и взрыва, 1983, N1, с. 30-32.
4. *Тавაдишвили М.М., Могилянский Д.Н., Самхарадзе Д.М.* Получение и свойства композиционных материалов в системе при атмосферном давлении. Препринт, Тбилиси, 1992.

შპა. 669.546

მ.თავაძე-ლიპინი, ლ.ონიაშვილი, ზ.სალაგაზაშვილი, ბ.ონიაშვილი

### ფეროშენადნობების დააზოტება თვითგაპრცალებადი მაღალტემპერატურული სინთეზით

აზოტმა, როგორც მალეგირებელმა ელემენტმა, მტკიცედ დაიმკვრა ადგილი მეტალურგიაში. აზოტით ლეგირებას თანამედროვე პირობებში აწარმოებენ ძირითადად ქრომის და მანგანუმის დააზოტებული ლიგატურების გამოყენებით. სწრაფად და მცირე ენერგეტიკული დანახარჯებით ფეროშენადნობების დააზოტებისათვის შემოთავაზებულ იქნა თვითგაპრცალებადი მაღალტემპერატურული სინთეზის (თმს) ტექნოლოგია. დააზოტება მიზანშეწონილია ჩატარდეს "მყარი + აირი" სისტემაში, ვინაიდან თხევად ფაზაში, მაღალ ტემპერატურაზე, შენადნობში აზოტის ხსნადობა მნიშვნელოვნად მცირდება.

დააზოტებისათვის ფეროშენადნობებიდან არჩეულ იქნა ფეროვანადიუმი და ფეროქრომი. დაქუცმაცებული და გაცარილი ფეროვანადიუმის ფხვნილის სათანადო ფრაქციას ვყრიდით ქალაღის ჭიქაში და ვათავსებდით მაღალი წნევის ლაბორატორიულ დანადგარში, ვერტიკალურ მდგომარეობაში. დანადგარს აზოტი მიეწოდებოდა ბალონიდან. წვის ინციკრებას ვახდენდით ვოლფრამის სპირალით. სპირალსა და კაზმს შორის თავსდებოდა ნიმუშის დიამეტრის მქონე ტიტანის აბი, რომლის წვის დროსაც გამოყოფილი სითბო საკმარისი იყო დააზოტების დაწყებისათვის. წვის პროცესზე დაკვირვებას ვახდენდით დანადგარის ფანჯრიდან.

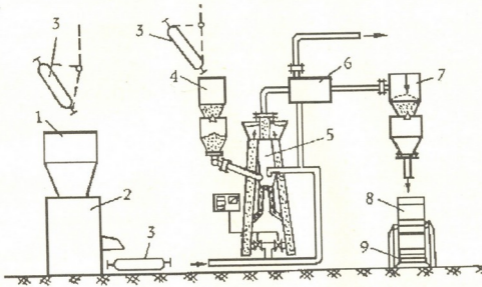
ჩატარებული კვლევების შედეგებით დადგინდა, რომ წვის რეჟიმში შეიძლება მხოლოდ ისეთი შენადნობის დააზოტება, რომელიც შეიცავს ვანადიუმს არანაკლებ 47%-ისა. ამასთან, პროცესი ხორციელდება მხოლოდ მაშინ, როცა ჭურჭელში ფხვნილს ვათავსებთ გამკვირვების გარეშე. წვის ტალღაზე დაკვირვებამ გვიჩვენა, რომ სინთეზი მიმდინარეობდა ე.წ. "საბნური წვის" რეჟიმით, რაც დამახასიათებელია სისტემისათვის "ლითონი + აირი".

მოდელური შენადნობების (სუფთა რკინა და ვანადიუმი) გამოყენებით ჩატარებული ექსპერიმენტებით დადგინდა, რომ ვანადიუმის მინიმალური რაოდენობა ფეროვანადიუმში უნდა უდრიდეს 45%-ს წვის რეჟიმში დააზოტებისათვის. სისტემაში აზოტის წნევა უნდა იყოს არანაკლებ 7 მპა-ისა, ფხვნილის დისპერსიულობა - არანაკლებ 0,1 მმ-ისა, ხოლო კაზმს უნდა ახასიათებდეს კარგი აირგანვლადობა.

ფეროვანადიუმის დააზოტების კვლევათა შედეგები დაედო საფუძვლად დააზოტებული ფეროვანადიუმის წარმოების სამრეწველო ხაზის შექმნას. ხაზის შემადგენლობაში შედის ერთ ტექნოლოგიურ ჯაჭვში გაერთიანებული საწყისი მასალების დაქუცმაცების, დაფქვის და კლასიფიკაციის, ფხვნილის ტრანსპორტირების, შენახვისა და დააზოტების დანადგარები. ფეროვანადიუმის დააზოტების პროცესი წარმოებს სპეციალურ რეაქტორში, ტექნიკური აზოტით შექმნილი მაღალი წნევის (15 მპა) ჭეშუ.

დააზოტების სამრეწველო ხაზის (სურ.1.) მუშაობის პრინციპი შემდეგნაირია: ფეროვანადიუმი ხიდური ამწით (3) იყრება მიმღებ ზვიმირაში (1) და შემდეგ (2) სამსხვრეველაში. 5-10 მმ-ზე უფრო მცირედ დაწვრილმარცვლოვებული მასალა

იყრება პნევმატურ დამაქუცმაცებლის (5) მიმღებ ხვიშირაში (4). 50-200 მკმ-მდე დაფქული ფეროშენადნოში გაივლის კლასიფიკაციის და მტერის გამოყოფ სისტემას (6), ჩაიყრება შენახვის და ხარჯვის ხვიშირაში (7), აქედან დოზატორის და მოძრავი კალიბრებული ქურჭლის გავლით ჩაიყრება რეაქტორში (8) შემდგომი დააზოტებისათვის. სინთეზის შემდეგ მზა პროდუქტი გადმოიტვირთება რეაქტორიდან ტრანსპორტიორის (9) საშუალებით.



სურ.1. ფეროშენადნოების დააზოტების სამრეწველო ხაზი.  
1. მიმღები ხვიშირა; 2. სამსხვრეველა; 3. ხილური ამწე; 4. პნევმატური დამაქუცმაცებლის მიმღები ხვიშირა; 5. პნევმატური დამაქუცმაცებელი; 6. კლასიფიკაციისა და მტერის გამოყოფი სისტემა; 7. შენახვისა და ხარჯვის ხვიშირა; 8. თმს რეაქტორი; 9. ტრანსპორტიორი.

მიღებული პროდუქტის ქიმიურმა ანალიზმა (ცხრ.1) გვიჩვენა, რომ ფეროშენადნოების დააზოტების ტექნოლოგია თმს მეთოდით, საშუალებას გვაძლევს მივიღოთ აზოტის მაღალი და ჟანგბადის დაბალი შემცველობის მქონე ფეროშენადნოები, ჟანგბადის შემცველობა 4-10-ჯერ ნაკლებია, ჩვეულებრივი ტექნოლოგიით მიღებულ ფეროშენადნოებთან შედარებით. ამავდროულად აღნიშნული ტექნოლოგიური პროცესი საშუალებას გვაძლევს ფეროშენადნოში დამატებით შევიყვანოთ განმჟანგველები და მოდიფიკატორები (ალუმინი, მაგნიუმი და სხვა).

ცხრილი 1

ფეროშენადნოების სამრეწველო პარტიების დააზოტების შედეგები

ვანადიუმის შემცველობა, მას. %	ალუმინის დამატება, მას. %	სხმულის წონა, კგ	სხმულის დიამეტრი, მმ	აზოტის შემცველობა, მას. %
52,5	-	44,0	160	11,4
41,7	3	49,2	170	19,1

ფოლადებისათვის სპეციალური თვისებების მისანიჭებლად, მათი აზოტით ლეგირების სულ უფრო ფართოდ გამოყენება და თვითგაგრძელებადი



მალალტემპერატურული სინთეზით მიღებული დააზოტებული ფეროსენადნობების მაღალი ხარისხი, დღის წესრიგში აყენებს მათი თმს მეთოდით წარმოების გადიდების, ნომენკლატურის გაფართოების და ფოლადის წარმოებაში უფრო ფართოდ გამოყენების საკითხს.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის  
ფ.თავაძის სახელობის მეტალურგიის  
ინსტიტუტი

შემოსულია 17.12.1996

ТАВДИДИШВИЛИ М.М., ОНИАШВИЛИ А.Г., АСЛАМАЗАШВИЛИ З.Г.,  
ОНИАШВИЛИ Г.Ш.

**АЗОТИРОВАНИЕ ФЕРРОСПЛАВОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ**

Резюме

Исследованы возможности азотирования ферросплавов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Установлено предельное содержание ванадия в феррованадии, при котором синтез и азотирование протекают без препятствий. Определены оптимальное значение давления азота в системе, дисперсионность шихты и другие технологические параметры.

На основе данных экспериментов создана промышленно-технологическая линия производства азотированных ферросплавов и описан принцип работы этой линии.

M.TAVDIDISHVILI, L.ONIASHVILI, Z.ASLAMAZASHVILI, G.ONIASHVILI

**NITRIDATION OF FERROALLOYS UPON THE HIGH-TEMPERATURE  
SYNTHESIS OF SELF-PROPAGATION**

Summary

The possibilities of nitridation of ferroalloys through the high-temperature synthesis of self-propagation have been studied.

The limiting content of vanadium in ferrovanadium favoring the synthesis and nitridation has been set. The optimum values of nitrogen pressure, the dispersivity of charge and other parametres have been determined.

On the basis of the results of investigation the production line of nitrided ferroalloys making has been established and the principle of operation of this line is described.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. ДАН СССР, 1972, 2024, №2, с.366-369.
2. Мержанов А.Г. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, с. 258-273.
3. Мержанов А.Г. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, с. 5-27.
4. Лежава М.Д., Гедеванишвили Ш.В., Самхарадзе Д.М. Закономерности получения ферромарганца из рудного сырья в режиме горения. Препринт. Тбилиси, 1989.

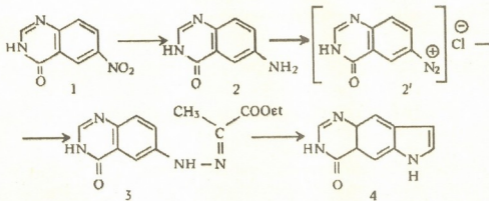
მოკლე წერილები

№ 547.759/831 07

ა.პირიბაძე, ლ.ჩაბელიძე, რ. ლემდარიანი, მ.ხაჩიძე, ი.აბუსაძე, რ.ახვლედიანი

**IIH-პიროლო[2,3-გ]ქინაზოლონ-8-ს სინთეზი**

ახალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების ძიების მიზნით შესწავლილია დღემდე უცნობი ინდოლის ფრაგმენტის შემცველი კონდენსირებული ჰეტეროციკლური სისტემის - პიროლოქინაზოლონის სინთეზის შესაძლო გზები და მიღებულია საკვანძო ნაერთი - IIH - პიროლო [2,3 - გ] ქინაზოლონ - 8. სინთეზი განხორციელდა შემდეგი სქემის მიხედვით:



საწყისი 6-ნიტრო-4-ქინაზოლონი მიღებულ იქნა ცნობილი მეთოდით [1], ლიტერატურაში აღწერილია 6-ნიტრო-4-ქინაზოლონის აღდგენა ორქლორიანი კალით მარილმჟავაში, ნატრიუმის სულფიდით, ჰიდრაზინჰიდრატით რენეს ნიკელის თანამყოფობაში და ა.შ. [1,2]. ჩვენს მიერ ნაჩვენებია, რომ უკეთესი შედეგი მიიღება 6-ნიტრო-4-ქინაზოლონის თუჯის ბურბუშელით აღდგენისას 0,78მ ამონიუმის ქლორიდის ხსნარში [3].

6-ამინო-4-ქინაზოლინი (2) შეიცავს კარბონილის ჯგუფს, რის გამოც ჰიდრაზონი (3) მიღებულ იქნა 4-ოქსოქინაზოლილიაზონიუმის ქლორიდის (2') ურთიერთქმედებით მეთილაცეტომარმყავას ეთერთან ჯგბი-კლინგემანის მეთოდით [4]. მისი ციკლიზაციის მიზნით აპრობირებულ იქნა რიგი მაციკლიზირებელი აგენტებისა (გოგირდმჟავის და ძმარმჟავის ნარევი, ქლორწყალბადის და ორთოფოსფორმჟავის სპირტხსნარები, პოლიფოსფორმჟავა და მისი ეთილის ეთერი, ლუისის მჟავები და ა.შ.) ოპტიმალური შედეგები იქნა მიღებული ციკლიზაციის კატალიზატორად ლუისის მჟავების და კერძოდ უწყლო ZnCl<sub>2</sub>-ის გამოყენების შემთხვევაში. ციკლიზაციის პროდუქტი იძლევა პიროლის ბირთვის დამახასიათებელ შეფერვას ერლიხის რეაქტივთან.

პიროყურძნის მჟავას ეთილის ეთერის 6-ქინაზოლონილჰიდრაზონის (3) და IIH - პიროლო [2,3-გ] ქინაზოლონ-8 (4) აღნაგობა დადასტურებულია ანალიზით და H<sup>+</sup>-ბმრ-სპექტრებით. ამ უკანასკნელის ხაზოვან აღნაგობაზე მიუთითებს ის





გარემოება, რომ მის კპრ-სპექტრში არ ფიქსირდება ანგულარული ნაერთების დამახასიათებელი ბენზოლის ბირთვის პროტონების AB სისტემა და შესაბამისი სპინ-სპინური კონსტანტა ორთო-ურთიერთქმედი პროტონებისა -  $I_0 = 8,0 - 8,5$  ჰერცს.

საქმეცნიერებათა აკადემიის პ.მელიქიშვილის  
სახ.ფიზიკური და ორგანული ქიმიის  
ინსტიტუტი

შემოსულია 20.06.1996

A.V.КИРИАКОВА, Л.Г.ЧАГЕЛИШВИЛИ, И.Г.АБЕСАДЗЕ, Р.ДЕВДАРИАНИ,  
М.М.ХАЧИДЗЕ, Р.Н.АХВЛЕДИАНИ

**СИНТЕЗ ИИ-ПИРРОЛО[2,3-*g*]ХИНАЗОЛОНА-8**

Резюме

В целях поиска новых биологически активных веществ исследованы пути синтеза новой индолсодержащей конденсированной гетероциклической системы - пирролохиназолина. Получен ключевой ИИ-пирроло[2,3-*g*]-хиназолон-8 и подтверждено его строение методом ЯПР-спектроскопии.

A.KIRIAKOVA, L.CHAGELICHVILI, R.DEVDARIANI, M.KHACHIDZE, J.ABESADZE,  
R.AKHVLEDIANI

**SYNTHESIS OF ИИ-PYRROLO[2,3-*g*]QUINAZOLONE-8**

Summary

For the purpose of searching biologically active compounds, different ways of synthesis of new indole-containing heterocyclic system - purroloquinazolone have been studied. ИИ-pyrrolo[2,3-*g*] quinazolone-8 was synthesized and its structure determined by spectral analysis.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Модисон Ц.Ю., Головчинская Е.С. ЖОХ, 1938, VIII, с. 1797.
2. Bogert R., Geiger P. J.Am.Chem.Soc. 1912, v. 34, p. 524.
3. Лукашевич В.О. Успехи химии, 1948, 17, с. 692.
4. Китаев Ю.П., Бузикин Б.И. Гидразоны, М., 1974, с. 24.

№ 541.127

ჰ. მებტაველი, მ. გვერდუითელი, ზ. ჯიოჯიძე

### ტრიალკილზორატმის წარმოქმნის რეაქციის ალგებრული დასახინათება

მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები ფართოდ გამოიყენება ალგებრულ ქიმიაში მოლეკულებისა და მათი გარდაქმნების მათემატიკურად აღსაწერად [1, 2]. თანაზიარობის მატრიცების ერთ-ერთ სახეობას წარმოადგენს რნბ მატრიცები [3], რომელთა დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების გერადობა.

ქვემოთ მოყვანილია მეთანოლის გრაფიკული ფორმულა მოლეკულაში შემავალი ატომების ნუმერაციით და შესაბამისი რნბ - მატრიცა:



მატრიცის პირველი სვეტი შეესაბამება ატომს, რომელიც გრაფიკულ ფორმულაში დანომრილია ციფრით "1" (ნახშირბადატომს), მეორე სვეტი შეესაბამება ატომს, რომელიც გრაფიკულ ფორმულაში დანომრილია ციფრით "2" (ჟანგბადატომს) და ა.შ. მატრიცის პირველი სვეტი იწყება ციფრით "6" - ნახშირბადის რიგობრივი ნომრით, შემდეგ მოდის ოთხი ციფრი "1", რომლებიც აღნიშნავენ, რომ ქიმიური ბმები ნახშირბადატომსა და მასთან შეკავშირებულ ატომებს შორის ერთმანეთს; სვეტი მოავრდება ციფრით "0", რომელიც აღნიშნავს, რომ ნახშირბადი ქიმიურად შეუკავშირებელია "6" წყალბადთან. ანალოგიურადაა აგებული მატრიცის სხვა სვეტებიც.

აღსანიშნავია, რომ რნბ - მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობა ინვარიანტულია მოლეკულაში ნუმერაციის რიგისაგან. დეტერმინანტის გამოთვლის გამარტივების მიზნით, ხშირად არ ითვალისწინებენ მოლეკულაში შემავალ წყალბადატომებს - ე.ი. იხილავენ მოლეკულის ჩონჩხს. ქვემოთ მოყვანილია მეთანოლის მოლეკულის ჩონჩხი და შესაბამისი მოდერნიზებული რნბ - მატრიცა:



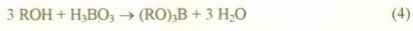
(II) მატრიცა მიიღება (I) მატრიცისაგან, თუ (I) - ს მოვაცილებთ წყალბადატომების შესაბამის ელემენტებს (ამ დროს მატრიცის რანგი მცირდება მოლეკულაში წყალბადატომების ჯამური რიცხვით), ხოლო დარჩენილ-დიაგონალზე



მდგომ-რიცხვებს გამოვაკლებთ წყალბადაატომების იმ რიცხვს, რომელიც მდგომ-რიცხვში მოლეკულაში შესაბამის ატომთან იყო შეკავშირებული. ამასთანავე, დადგინდება, რომ (I) და (II) მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობები ერთმანეთის ტოლია:

$$\Delta(I) = \Delta(II) \quad (3)$$

ბორის მჟავას ეთერების - ტრიალკილბორატების მიღების ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული ხერხია სპირტების ურთიერთქმედება ბორის მჟავასთან [4]:



დავახასიათოთ ეს რეაქცია ზემოთ აღწერილი რნზ - მატრიცების საშუალებით. ამასთანავე, გამოთვლების გამარტივების მიზნით სპირტულ კომპონენტად განვიხილოთ მეთანოლი. ქვემოთ მოცემულია (4) რეაქციის მატრიცული ჩანაწერი:

$$\left| \begin{array}{cccccccccccc} 3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 7 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 7 & 0 & 0 \end{array} \right| \rightarrow \left| \begin{array}{cccccccccccc} 3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 8 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 8 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \end{array} \right| \quad (5)$$

განვიხილოთ გამოსახულება:

$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_s,$$

სადაც  $\Delta_s$  - საწყისი სისტემის (სპირტი + ბორის მჟავა) შესაბამისი რნზ - მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობაა;  $\Delta_f$  - საბოლოო სისტემის (ტრიალკილბორატი + წყალი) შესაბამისი რნზ - მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობა;  $\Delta_r$  - დეტერმინანტის მნიშვნელობის ცვლილებაა რეაქციის შედეგად. აღმოჩნდა, რომ  $\Delta_r = -432016$ . ამგვარად, ამ რეაქციის ალგებრულ კრიტერიუმს (მოცემული მიდგომის ფარგლებში) წარმოადგენს რნზ - მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობის შემცირება.

## АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИАЛКИЛБОРАТОВ

### Резюме

Рассмотрен алгебраический метод записи молекул и реакций в виде квадратных симметрических матриц, диагональными элементами которых являются порядковые номера химических элементов, а недиагональными элементами - кратности химических связей.

В рамках этого подхода проведен алгебраический анализ реакций образования триалкилборатов.

D.P.METREVELI, M.I.GVERDTSITELI, B.D.JIOSHVILI

## ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF THE TRIALKYLBORATES FORMATION REACTIONS

### Summary

The algebraical method of molecules and reactions writing in form of square symmetric matrix was considered. The ordinal numbers and the multiplicity of chemical bonds were assumed as the basis. The reaction of trialkylborates formation was analysed in terms of this method.

### ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. გვერდწითელი მ., გამზიანი გ. იზომერიის მოვლენა მათემატიკური ქიმიის თვალთახედვით. თბილისი. მეცნიერება, 1992.
2. გამზიანი გ. მათემატიკური ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი. მეცნიერება, 1990.
3. გვერდწითელი მ. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი, თსუ გამომც., 1983.
4. Джерард В. Химия органических соединений бора. М.: 1966.

№ 541.127

ბ. ბუზგანიძე, მ. გვამრღვითელი

### ჰალოგენწყალბადვის ალგებრული დახასიათება

მოლეკულათა აღნაგობის მათემატიკურად აღსაწერად ალგებრულ ქიმიაში ფართოდ გამოიყენება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები [1]. თანაზიარობის მატრიცების სპეციფიკურ სახეობებს წარმოადგენენ რნბ, ეპ, და რს მატრიცებიც [2, 3].

რნბ-მატრიცების დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრები, ხოლო არადიაგონალური-ქიმიური ბმების ჭერადობა. ზოგადად,  $XUV$  მოლეკულისათვის რნბ მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ X & Y & V \end{array} \quad \begin{vmatrix} Z_X & \Delta_{YX} & \Delta_{VX} \\ \Delta_{XY} & Z_Y & \Delta_{YV} \\ \Delta_{XV} & \Delta_{YV} & Z_V \end{vmatrix}$$

სადაც  $Z_X$ ,  $Z_Y$  და  $Z_V$  შესაბამისად  $X$ ,  $Y$  და  $V$  ელემენტების რიგობრივი ნომრებია, ხოლო  $\Delta_{YX}$  ( $\Delta_{YX}$ ),  $\Delta_{XV}$  ( $\Delta_{VX}$ ) და  $\Delta_{YV}$  ( $\Delta_{YV}$ ) წარმოადგენენ  $X$  და  $Y$ ,  $X$  და  $V$ ,  $Y$  და  $V$  ატომებს შორის ქიმიური ბმების ჭერადობას. ქვემოთ მოყვანილია ჰალოგენწყალბადვის ზოგადი ფორმულა, შესაბამისი რნბ-მატრიცა და მისი დეტერმინანტის გამოსათვლელი ფორმულა:

$$H - X \quad \begin{vmatrix} Z_X & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} \quad \Delta = Z_X - 1$$

ეპ-მატრიცების დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების ელექტროუარყოფითობა, ხოლო არადიაგონალური - ქიმიური ბმების პოლარობა. ზოგადად,  $XUV$  მოლეკულისათვის ეპ-მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ X & Y & V \end{array} \quad \begin{vmatrix} x_X & \mu_{YX} & \mu_{VX} \\ \mu_{XY} & x_Y & \mu_{YV} \\ \mu_{XV} & \mu_{YV} & x_V \end{vmatrix}$$

სადაც  $x_X$ ,  $x_Y$  და  $x_V$  შესაბამისად  $X$ ,  $Y$  და  $V$  ელემენტების ელექტროუარყოფითობებია, ხოლო  $\mu_{YX}$  ( $\mu_{YX}$ ),  $\mu_{XV}$  ( $\mu_{VX}$ ) და  $\mu_{YV}$  ( $\mu_{YV}$ ) წარმოადგენენ  $X$  და  $Y$ ,  $X$  და  $V$ ,  $Y$  და  $V$  ატომებს შორის ქიმიური ბმის პოლარობას. ქვემოთ მოყვანილია ჰალოგენწყალბადვის შესაბამისი ეპ-მატრიცა და მისი დეტერმინანტის გამოსათვლელი ფორმულა:

$$\begin{vmatrix} x_X & \mu_{HX} \\ \mu_{HX} & 2,1 \end{vmatrix} \quad \Delta = 2,1 x_X - (\mu_{HX})^2$$

რს-მატრიცების დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების კოვალენტური რადიუსები, ხოლო არადიაგონალური-ქიმიური ბმების სიგრძე. ზოგადად,  $XUV$  მოლეკულისათვის რს-მატრიცას გააჩნია სახე:



$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ X & Y & V \end{matrix} \begin{vmatrix} r_X & l_{YX} & l_{VX} \\ l_{XY} & r_Y & l_{YV} \\ l_{XV} & l_{YV} & r_V \end{vmatrix}$$

სიდაც  $r_X$ ,  $r_Y$  და  $r_V$  შესაბამისად  $X$ ,  $Y$  და  $V$  ელემენტების კოვალენტური რადიუსებია, ხოლო  $l_{XY}$  ( $l_{YX}$ ),  $l_{XV}$  ( $l_{VX}$ ) და  $l_{YV}$  ( $l_{YV}$ ) წარმოადგენენ  $X$  და  $Y$ , და  $X$  და  $V$ ,  $Y$  და  $V$  ატომებს შორის ქიმიური ბმების სიგრძეს. ქვემოთ მოყვანილია ჰალოგენწყალბადების შესაბამისი რს-მატრიცა და მისი დეტერმინანტის გამოსათვლელი ფორმულა:

$$\begin{vmatrix} r_X & l_{HX} \\ l_{HX} & 0,03 \end{vmatrix} \Delta = 0,03 \cdot r_X - (l_{HX})^2$$

ცხრილში 1 მოცემულია ჰალოგენწყალბადების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები: აორთქლების სითბო, სიმკვრივე, მაგნიტური ამთვისებლობა [4], ენთალპია, გიბსის პოტენციალი, ენტროპია [5] და შესაბამისი რნბ, ეპ, და რს მატრიცების დეტერმინანტთა მნიშვნელობები:

ცხრილი 1

ჰალოგენწყალბადების აორთქლების სითბო (კკალ/მოლ), სიმკვრივე (კგ/მ<sup>3</sup>), მაგნიტური ამთვისებლობა ( $10^6$ ,  $x$  მოლ·10<sup>6</sup>), ენთალპია ( $\Delta H_{298}^0$ ), გიბსის პოტენციალი ( $\Delta G_{298}^0$ ), ენტროპია ( $S_{298}^0$ ) და შესაბამისი რნბ, ეპ, და რს მატრიცების დეტერმინანტები ( $\Delta$ რნბ,  $\Delta$ ეპ,  $\Delta$ რს).

ნაერთი	HF	HCl	HBr	HI
აორთქლების სითბო	1,850	3,85	4,210	4,72
სიმკვრივე	0,992	1,187	2,160	2,799
მაგნიტური ამთვისებლობა	-8,6	-22,1	-32,9	-47,7
$\Delta H_{298}^0$	-64,8	-22,062	-8,70	6,33
$\Delta G_{298}^0$	-65,3	-22,774	-12,77	0,41
$S_{298}^0$	41,508	44,646	47,463	49,352
$\Delta$ რნბ	8	16	34	52
$\Delta$ ეპ	7,5536	4,6616	3,8351	2,6256
$\Delta$ რს	-0,845	-1,625	-1,985	-2,818

როგორც ვხედავთ,  $\Delta$ რნბ-ს,  $\Delta$ ეპ-ს და  $\Delta$ რს-ს სიდიდეები ჰალოგენწყალბადებისათვის იცვლება შესაბამისი ფიზიკურ-ქიმიური სიდიდეების მნიშვნელობების სიმბატურად ან ანტიბატურად. ამგვარად შეიძლება დავასკვნათ, რომ აღნიშნული მატრიცების დეტერმინანტები წარმოადგენენ ჰალოგენწყალბადების გარკვეულ ალგებრულ მახასიათებლებს.

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНВОДОРОДОВ

Резюме

Рассмотрен алгебраический метод записи химических соединений в виде квадратных симметрических матриц - т.н. модифицированных матриц смежности молекулярных графов. Значения детерминантов этих матриц коррелируют с некоторыми физико-химическими характеристиками галогенводородов.

G.GURGENIDZE, M.GVERDTSITELI

ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF HYDROHALOGENES

Summary

The algebraic method of chemical compounds notation in the form of square symmetric matrices was considered. The values of the determinants of these matrices for hydrohalogenes change in parallel with the values of some physicochemical characteristics of these molecules.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. გამზიანი გ. მათემატიკური ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი: მეცნიერება, 1990.
2. გამზიანი გ., გვერდწითელი მ. იზომერიის მოვლენა მათემატიკური ქიმიის თვალთახედვით. თბილისი: მეცნიერება, 1992.
3. გვერდწითელი მ. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი, თსუ, გამომც., 1983.
4. Реми Г. Курс неорганической химии, т.1, М.: ИЛ, 1963.
5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, М.: Химия, 1975.

შპ 541.127

მ.გვარდუთელი, ბ.ჭვარცხავა, მ.გვარდუთელი

### ბორის ჰალოგენიდების ალგებრული დასახიანთება

მათემატიკურ ქიმიაში მოლეკულებისა და მათი გარდაქმნების ალგებრულად აღსაწერად ეფექტურად გამოიყენება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები [1], რომელთა რიცხვს მიეკუთვნება რნბ - და ებე - მატრიცებიც [2].

რნბ - მატრიცების დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტებია ბმების ჭერადობა. ქვემოთ მოყვანილია ბორის ჰალოგენიდების ზოგადი ფორმულა, შესაბამისი რნბ-მატრიცა და მისი დეტერმინანტის გამოსათვლელი ფორმულა:

$$B \begin{matrix} \text{---} X \\ \text{---} X \\ \text{---} X \end{matrix} \begin{vmatrix} 5 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & Z_X & 0 & 0 \\ 1 & 0 & Z_X & 0 \\ 1 & 0 & 0 & Z_X \end{vmatrix} \quad \Delta = Z_X^2 (5Z_X - 3) \quad (1)$$

სადაც 5 ბორის რიგობრივი ნომერია,  $Z_X$  - შესაბამისი ჰალოგენის (ფტორი, ქლორი, ბრომი, იოდი) რიგობრივი ნომერი, "1" აღნიშნავს ერთმაგ ბმებს დარიშხანსა და ჰალოგენატომებს შორის, "0" აღნიშნავს, რომ  $B X_3$  მოლეკულაში ჰალოგენატომებს შორის ბმები არ არსებობს.

ებე - მატრიცების დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების ელექტროუარყოფითობები, არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ენერგიები. ქვემოთ მოყვანილია  $B X_3$ -ის შესაბამისი ებე - მატრიცა და მისი დეტერმინანტის გამოსათვლელი ფორმულა (აქვე აღვნიშნავთ, რომ რნბ - და ებე - მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობები, მოლეკულაში ატომების ნუმერაციისაგან არაა დამოკიდებული, ე.ი. ისინი წარმოადგენენ მოლეკულური გრაფების ინვარიანტებს):

$$\begin{vmatrix} 2 & E_{BX} & E_{BX} & E_{BX} \\ E_{BX} & X_X & 0 & 0 \\ E_{BX} & 0 & X_X & 0 \\ E_{BX} & 0 & 0 & X_X \end{vmatrix} \quad \Delta = X_X^2 (2X_X - 3E_{BX}^2) \quad (2)$$

აქ 2 ბორის ელექტროუარყოფითობაა,  $X_X$  - შესაბამისი ჰალოგენის ელექტროუარყოფითობები [3],  $E_{BX}$  B-X ბმის ენერგია.

ცხრილში მოცემულია  $BX_3$  ლობისა და დუდილის ტემპერატურები [4] და შესაბამისი რნბ და ებე მატრიცების მნიშვნელობები. როგორც ვხედავთ,  $\Delta_{666}$ -ს და  $\Delta_{999}$ -ს სიდიდეები ბორის ჰალოგენიდებისათვის იცვლება შესაბამისი ფიზიკურ-ქიმიური სიდიდეების მნიშვნელობათა პარალელურად. ამგვარად, შეიძლება

დავასკვნათ, რომ აღნიშნული მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობები წარმოადგენენ ამ ნაერთების გარკვეულ ალგებრულ მახასიათებლებს.

ცხრილი 1

ბორის ჰალოგენიდების დუდილისა და ლობის ტემპერატურები და შესაბამისი რნბ - და ებე - მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობები

ნაერთი	$I_{\text{ლლ}}^0$	$I_{\text{ლლ}}^0$	$\Delta_{\text{რნბ}}$	$\Delta_{\text{ებე}}$
$\text{BF}_3$	-128,36	-100,30	3402	-19 712 060
$\text{BCl}_3$	-107,00	12,5	23 698	-5 185 683
$\text{BBr}_3$	- 45,84	89,8	210 700	-3 116 258
$\text{BI}_3$	+49,7	209,5	735 958	-1 491 043

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო  
უნივერსიტეტი

შემოსულია 25.05.1995

М. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Г. КВАРЦХАВА, М. ГВЕРДЦИТЕЛИ

## АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНИДОВ БОРА

Резюме

Рассмотрен алгебраический метод записи молекул в виде двух типов квадратных симметрических матриц. Оказалось, что значения детерминантов этих матриц меняются параллельно со значениями некоторых физико-химических свойств галогенидов бора.

M. GVERDTSITELI, G. KVARTSKHAVA, M. GVERDTSITELI

## ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF BORON HALOGENIDES

Summary

The algebraic method of molecules notation in the form of two types square symmetric matrix was considered. It was shown, that values of these matrix determinants change in parralel with values of some phisico-chemical properties of boron halogenides.

### ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *გ.გაშვიანი, მ.გვერდციელი*. იზომერიის მოვლენა მათემატიკური ქიმიის თვალთახედვით. თბილისი: მეცნიერება, 1992.
2. *მ.გვერდციელი*. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი: თსუ გამომც., 1983.
3. *Л. Паулинг*. Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947.
4. *Химический энциклопедический словарь*. М.: 1983.

№ 545.127

მ.გვარამია, ა.გვარამია

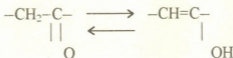
**კეტო-ენოლური ტაუტომერიის ალგებრული დასახსნა**

ალგებრულ ქიმიურ, მოლეკულათა აღნაგობისა და მათი გარდაქმნების დასახსნათებლად, ფართოდ გამოიყენება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები [1]. მათ კლასს მიეკუთვნება რნბ-მატრიცები [2], რომელთა დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ჯერადობა. ზოგადად, ABC მოლეკულისათვის რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე:

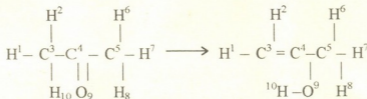
$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ A & B & C \end{matrix} \begin{vmatrix} Z_A & \Delta_{AB} & \Delta_{AC} \\ \Delta_{AB} & Z_B & \Delta_{BC} \\ \Delta_{AC} & \Delta_{BC} & Z_C \end{vmatrix},$$

სადაც  $Z_A, Z_B, Z_C, A, B$  და  $C$  ელემენტების რიგობრივი ნომრებია, ხოლო  $\Delta_{AB}, \Delta_{BC}, \Delta_{AC}$  - ქიმიურ ბმათა ჯერადობები  $A$  და  $B, B$  და  $C, A$  და  $C$  ატომებს შორის (იმ შემთხვევაში, თუ  $ABC$  მოლეკულა არაციკლურია,  $\Delta_{AC}$  ნულის ტოლი იქნება). რნბ-მატრიცების გამოყენებით გავაანალიზოთ კეტო-ენოლური ტაუტომერია.

ტრიალური პროტოტროპული ტაუტომერიის ერთ-ერთ პირველად აღმოჩენილ და დეტალურად შესწავლილ პროცესს წარმოადგენს კეტო-ენოლური ტაუტომერია [3], რომლის წონაწილურ სქემას გააჩნია სახე:



გამოთვლების გასამარტივებლად განვიხილოთ შედარებით მარტივი შემთხვევა - აცეტონის კეტო-ენოლური გარდაქმნა. ქვემოთ მოყვანილია ამ რეაქციის განტოლება მოლეკულაში შემავალი ატომების ნუმერაციით და აღნიშნული პროცესის მატრიცული ჩანაწერი:





$$\begin{array}{|cccccccccc|} \hline 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 1 & 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|cccccccccc|} \hline 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 1 & 1 & 6 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 2 & 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

განვიხილოთ გამოსახულება:

$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_i$$

სადაც  $\Delta_i$  - აცეტონის კეტონური ფორმის შესაბამისი რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობაა;  $\Delta_f$  - აცეტონის ენოლური ფორმის შესაბამისი რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობა;  $\Delta_r$  - დეტერმინანტის მნიშვნელობის ცვლილება გადაჯგუფების შედეგად. აღმოჩნდა, რომ განხილული პროცესისათვის  $\Delta_r = 32$ , ამგვარად, კეტო-ენოლური ტაუტომერიის ალგებრულ კრიტერიუმს (მოცემული მიდგომის ფარგლებში) წარმოადგენს რნბ-მატრიცის მნიშვნელობის ზრდა.

თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახელობის  
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 23.03.1996

М.И.ГВЕРДЦИТЕЛИ, А.Р.ГАХОКИДЗЕ

## АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ

Резюме

Рассмотрен алгебраический метод записи органических молекул в виде квадратных симметрических матриц, диагональными элементами которых являются порядковые номера химических элементов, а недиагональными элементами - кратности химических связей ( ПНС-матрицы). В рамках этого подхода исследована кето-енольная таутомерия.

M.GVERDTSITELI, A.GAKHOKIDZE

## ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF KETO-ENOL TAUTOMERISM

Summary

The algebraic method of organic compounds notation in the form of square symmetric matrices is considered; their diagonal elements represent the ordinal

numbers of chemical elements, whereas nondiagonal ones - the multiplicity of chemical bonds (OND-matrices). Algebraic characterization of keto-enol tautomerism is given in terms of this method.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. გამზიანი გ. მათემატიკური ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი: მეცნიერება, 1990.
2. გვერდშითელი მ. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი: თსუ გამომც., 1983.
3. გვერდშითელი მ. ორგანული ქიმიის თეორიული საფუძვლები. თბილისი: თსუ, გამომც., 1989.

УДК 547.944/945

Л.Г.КИНЦУРАШВИЛИ, В.Ю.ВАЧНАДЗЕ

**АЛКАЛОИДЫ ИЗ РАСТЕНИЯ THALICTRUM TRITERNATUM RUPR.,  
ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В ГРУЗИИ**

Продолжая изучение алкалоидного состава видов *Thalictrum L.*, произрастающего в Грузии [1-4], мы исследовали надземную часть и корни растения *Thalictrum Triternatum Rupr.*, собранного в Сванетии (район Местия, село Мулахи) в фазе цветения. Обычной хлороформной экстракцией надземной части получили сумму третичных оснований, которую делили на фенольную и нефенольную. Выделили и идентифицировали известные алкалоиды: тальмин, тальфин, глауцин, протеин,  $\alpha$ -аллокриптопин.

Хроматографированием нефенольной суммы на колонке с окисью алюминия (элюент-бензол-метанол, 98:2) выделили оптически неактивное основание состава  $C_{22}H_{25}NO_7$ , М.в. 415,14; с.т. пл. 218-220<sup>0</sup> (хлороформ-метанол). УФ-спектр, снятый в этаноле ( $\lambda_{\max}^{C_2H_5OH}$ ) 214, 235, 283 (lg 4,39; 4,15; 4,27), характерен для секофталидеизхинолиновых алкалоидов, В ИК-спектре ( $\nu_{\max}^{KBr}, \text{см}^{-1}$ ) алкалоида полосы поглощения при 1670, 1616, 1591 (COO- и CO группы) и 1272, 1250, 1202, 1037 ( $CH_2O_2$  группа и ароматическое кольцо). В ПМР-спектре ( $CDCl_3$ , м.д.) уширенный мультиплет в области 3,0 - 3,2 м.д. характерен для метиленовых протонов ( $Ar-CH_2-CH_2-N^+$ ) [5, 6]. Х.с. при 3,90 и 3,97 м.д. (6 H, C, 2x  $OCH_3$ ) и 6,00 м.д. (2H, C,  $-OCH_2O-$ ). Х.с. протонов, появляющиеся при 7,01 и 7,16 м.д. (AB кватер) ( $\Phi_{orto} = 8\text{Hz}$ ; H-II; H-12) и сиганлы при 7,3 м.д. (H-4); 7,73 м.д. (H-1) свидетельствуют о замещении в ароматических кольцах в позициях 1,2,3,4 и 1,2,4,5, соответственно [5,6].

Для окончательного подтверждения всех высказанных предположений сняли  $^{13}C$ -ЯМР-спектр основания. В алифатической части спектра резонируют ядра углеродов: бензилметилена - 28,3 (C-5); диметиламина-42,2 (N- $CH_3$  (2)); двух метаксиллов - 54,6 ( $OCH_3$  (2)) и метилена, находящегося по соседству с атомом азота - 57,4 (C-6) м.д. При 102,5 м.д. - метилendiокси группа ( $-O-CH_2O$ ). В ароматической части спектра между х.с. 109,6 и 133,5 м.д. (C-1; C-4; C-4<sup>1</sup>; C-8<sup>1</sup>; C-II; C-12; C-12<sup>1</sup>) 146,8-153 м.д. (C-2; C-3; C-9; C-10).

В слабом поле проявляются сигналы при 167,7 м.д. и 187,1 м.д. Из них х.с. при 167,7 м.д. характерен для углеродного ядра с кислотными свойствами (C-8), а х.с. углеродного ядра при 187,1 м.д. вызван атомом углерода, связанного с кислородом кетосвязью [5, 6].

Исходя из вышеизложенного, основание отнесли к оксесекофталидеизхинолиновым производным.

საქართველოში მოზარდი მცენარის **THALICTRUM TRITERNATUM RUPR., ალკალოიდები**

რეზიუმე

საქართველოში, მესტიის რაიონში მოზარდი მცენარის *Thalictrum Triternatum* Rupr., მიწისზედა ნაწილებიდან გამოყოფილი იქნა ალკალოიდები ტალმინი, ტალფინი, გლაუცინი, პროტოპინი,  $\alpha$ -ალოკრიპტოპინი და ოპტიკურად არააქტიური ინდივიდუალური ფუძე შედგენილობით  $C_{22}H_{25}NO_7$ , მოლეკულური წონა 415, 14. ლობის ტემპერატურა  $218-220^{\circ}$  ( $CHCl_3-CH_3OH$ ).

სპექტრული ანალიზის მონაცემები გვაძლევს სრულ საფუძველს დავასკვნათ, რომ მიღებული ალკალოიდი ოქსოსეკოფტალიდეიზოქინოლინის წარმოებულებს მიეკუთვნება.

L. KINTSURASHVILI, V. VACHNADZE

**ALKALOIDS FROM *THALICTRUM TRITERNATUM RUPR.*, GROWING IN GEORGIA**

Summary

Alkaloids particularly thalnine, thalfine, gkancine, protopine,  $\alpha$ - allocryptopine and optically inactive individual base containing  $C_{22}H_{25}NO_7$ , (mol. weight 415, 14; m.p. 218-220  $CHCl_3-CH_3OH$ ) were isolated from the over ground parts of the plant *Thalictrum triternatum* Rupr., growing in the region of Mestia, Georgia.

Obtained alkaloids are shown to belong to oxosecophthalideisoquinoline derivatives.

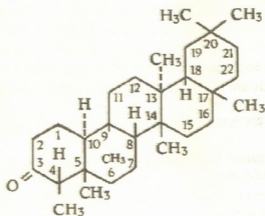
ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Кинцурашвили Л.Г., Вачнадзе В.Ю.* Химия природн.соединений, 1983, 5, с. 658-659.
2. *Кинцурашвили Л.Г., Вачнадзе В.Ю.* Химия природн.соединений, 1987, 5, с.768-769.
3. *Кинцурашвили Л.Г., Вачнадзе В.Ю.* *Thalictrum Collinum* Wallr. и *Thalictrum Buschianum* Kem. Nath. - алкалоидоносные растения флоры Грузии. В кн.: Материалы II съезда фармацевтов Грузии, Тбилиси: Мецниереба, 1987, с. 317-319.
4. *Кинцурашвили Л.Г., Вачнадзе В.Ю.* Растительные ресурсы. Вып. I, т.1, 1990, с. 72-76.
5. *Blasko G., Gula I., Shamma M.* Journal of Natural producta, 1982, v. 45, N 2. p. 105-122.
6. *Tripathi Y. C., Pandey V.B., Pathak N.K.* Phytochemistry, 1988, 6, p.1918-1919.

УДК 547

М.Г.БЕЖУАШВИЛИ, Л.А.МУДЖИРИ, О.С.ЧИЖОВ, А.А.СТОМАХИН  
**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФРИДЕЛИНА ИЗ ОДНОЛЕТНИХ ПОБЕГОВ  
 ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ**

С целью изучения химического состава однолетних побегов виноградной лозы сорта "Ркацители" нами, наряду с другими экстрактивными веществами, был выделен и идентифицирован ряд тритерпеновых соединений:  $\alpha$ -амирин,  $\beta$ -амирин, тараксерол, лупеол, цитростадиенол,  $\psi$ -тараксастерол [1]. Исследуя экстрактивные вещества данного сырья методом колончатой хроматографии (адсорбент-силикагель 40/100 м, элюент-толуол-этилацетат 80-20), было выделено индивидуальное соединение, которое по ИК-,  $^1\text{H}$ -ЯМР- и масс-спектральным данным идентифицировано как тритерпеновый кетон-фриделин [2,3].



Фриделин: белые игольчатые кристаллы, эмпирическая формула  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ , т.п. 267-269 $^{\circ}\text{C}$ , ИК( $\text{CDCl}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ , 1710 (C=O),  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 200 МГц),  $\delta$ : 0,73 (S, 3H), 0,87 (S, 3H), 0,89 (d,  $y = 6$  Гц, 6H), 0,96 (S, 3H), 1,00 (S, 3H), 1,01 (S, 3H), 1,05 (S, 3H), 1,18(S, 3H), 1,92-2,02 (м, 1H), 2,22-2,45 (м, 3H),  $m/z$  426 ( $\text{M}^+$ , 100%), 411 (20%), 341 (11%), 302 (39%), 287 (12%), 273 (36%), 218 (14%), 205 (22%), 163 (18%), 191 (29%).

Указанное соединение из однолетних побегов виноградной лозы выделено нами впервые.

НИИ садоводства, виноградарства и  
 виноделия Академии с/х наук Грузии  
 Институт органической химии,  
 им. Н.Д.Зелинского РАН

Поступило 25.11.1996



ფრიდელინის იდენტიფიკაცია ვაზის ერთწლიანი ყლორტებიდან

რეზიუმე

„რკაწითელის“ ჯიშის ვაზის ერთწლიანი ყლორტებიდან სვეტური ქრომატოგრაფიის მეთოდით (ადსორბენტი - სილიკაგელი 40/100 $\mu$ , ელუენტი ტოლუოლი-ეთილაცეტატი 80-20) გამოყოფილი იქნა ინდივიდუალური ნაერთი. ინფრაწითელი, ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანსული და მას-სპექტრალური მონაცემების საფუძველზე საძიებელი ნაერთი იდენტიფიცირებული იქნა, როგორც ტრიტერპენოიდული კეტონი-ფრიდელინი.

M. BEZHUASHVILI, L. MUJIRI, O. CHIZHOV, A. STOMAKHIN

IDENTIFICATION OF FRIEDESIN FROM ONE-YEAR VINE-PLANT SHOOTS

Summary

An individual compound from one-year shoots of vine-plant of "Rkatsiteli" sort by column chromatographic studies (adsorbent - silicagel 40/100 $\mu$ , eluent - toluol - ethyl acetate 80: 20) was isolated. According to IR, <sup>1</sup>H-PMR and mass-spectral data as a triterpenic ketone—Friedelin was identified.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Бежуашвили М.Г.* Автореферат дисс. канд. техн. наук. Тбилиси, 1987, с.25.
2. *Hiroshi Hirota, Ioshihiko Mariyama, Takahiko Tsuyuki, Ioshiaki Tanahashi, Takeyoshi Takahashi, Ioshiaki Katoh, Hiroshi Saton.* Bull. of the Cemical Soc. of Japan. 1975, v.48, 6, p.1884-1888.
3. *Chandler R.F., S.N.Hooper.* Phytochemistry, 1979, v.18, 5, p.711,724.

ХРОНИКА

Решение Научного симпозиума "Природные цеолиты'97",  
состоявшегося 24-26 сентября 1997 года в г.Гурджаани (Грузия)

Для участия в работе Гурджаанского симпозиума было прислано свыше сорока докладов из Грузии, Азербайджана, Украины и России. Все доклады и сообщения были напечатаны в виде расширенных тезисов на английском языке благодаря финансовой помощи Гурджаанского аграрного института.

Симпозиум проходил под эгидой Грузинской ассоциации по цеолитам, руководимой академиком АН Грузии Г.В.Цицишвили.

С грузинской стороны в работе симпозиума приняли участие представители Института физической и органической химии АН Грузии, Геологического института АН Грузии, Тбилисского государственного университета, Производственного объединения "Горная химия", Гурджаанского аграрного института, Грузинского аграрного университета.

С азербайджанской стороны – представители Геологического института АН Азербайджана, Института неорганической и физической химии АН Азербайджана, Азербайджанского технического университета, Научно-производственного объединения "Азербцеолит", Института теоретических проблем химической технологии АН Азербайджана.

Заслушанные на симпозиуме доклады и сообщения были посвящены изучению цеолитсодержащих пород, их геологической и минералогической характеристикам и рассмотрению их возможного применения в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, а также вопросам защиты окружающей среды при помощи природных цеолитов; доклады вызвали оживленный прения.

На симпозиуме были выявлены перспективные направления развития исследовательских и прикладных работ.

Участники симпозиума считают необходимым обратить внимание и, в основном, сосредоточить усилия на решение следующих первоочередных задач:

1. Продолжить и интенсифицировать поиск цеолитизированных пород с целью выявления районов с повышенным содержанием цеолитов.

2. Унифицировать диагностику минерального материала и разработать единые методики оценки качества по цеолиту (рентгено-структурный анализ, определение химико-минералогического состава и соотношений кремний-алюминий и др.).

3. Усилить работы по изучению физико-химических свойств сравнительно мало исследованных цеолитов Закавказья, таких как филлипсит, морденит, ломонтит и анальцит.

4. Развивать работы по совершенствованию технологии подготовки цеолитизированных туфов для применения их в промышленности и сельском хозяйстве.

5. Углубить исследования с привлечением методов математического моделирования, планирования эксперимента и оптимизации условий по установлению физико-химических свойств цеолитов и возможностей их применения.

6. Участники симпозиума единодушно выражают большую благодарность дирекции Гурджаанского аграрного института за финансовую помощь и организацию проведения симпозиума в городе Гурджаани.

7. Руководство Института неорганической и физической химии АН Азербайджана просит об организации и проведении следующего симпозиума "Природные цеолиты'99" с привлечением ученых и специалистов разных стран в городе Баку в 1999 году.

