

CHEMICAL SERIES

784-ა

1979



ISSN 0013-788X-6074

თბილისი

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1979 N 4

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

სმანი
ТОМ
VOL.

5

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა სერია ქიმიკური
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 5, № 4
Том 5, № 4

26331

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1979
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1979

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.
тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 12.10.1979; подписано к печати 21.XII.1979; формат
бумаги $70 \times 108 \frac{1}{16}$; бумага № 1; печатных л. 8,4; уч.-изд. л. 6,5;
УЭ 09001; тираж 1100 экз.; заказ 3444;

цена 70 коп.

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

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

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე,
ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტო-
რი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе
(зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия,
Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили
(редактор), П. Д. Цискаршвили.

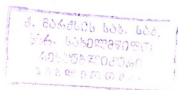
Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца



შინაარსი

არამრგანული და ანალიზური ძივისა

ცქიტიშვილი მ., გოგორიშვილი პ., მაჩხაშვილი რ., ქორჯო-
ლიანი ნ. სტრუბოცილისა და ალბუცილის კომპლექსნაერთები 3d ელემენტებთან 300

მრგანული ძივისა

ნოლაიძელი ა., ბუგაიანიშვილი ჯ., მელაძე ს., ლომიძე ნ., ფარჯი-
კია დ. ო-ბრომფენოლის კონდენსაცია მეთილ-, ეთილ- და პროპილენილკარბი-
ნოლებთან ფოსფორმეცავს თანაბრისას 305

დუქანოსიძე გ., არაზაშვილი ა., ქვემეტელიძე ე. Clematis orien-
talis-ის ქიმიური გამოკვლევა 309

ფხეიძე თ. „იუკა დიდბულის“ სტეროიდული საზონინები 313

ფოზიუსური ძივისა

გოგრიტიძე ნ., პანინა ლ., ანდრონიკაშვილი თ., საკოდინსკი კ.,
ლუსტგარტენი ე. მაროფორიანი ანიონიტის AH-221-ის ვაზ-ქრომა-
ტოგრაფიული თვისებები 320

კრუპენიკოვა ა., კვანტალიანი ლ., გიგოლაშვილი ნ. მოდიფიცი-
რებული კლინოპტილოლითის თერმოგრაფიული თვისებები 326

სიღამონიძე შ., ციციშვილი გ., იაკერსონი ე., ლაფერი ლ., ია-
შვილი ი., გვილაძე მ. H-ფრეტიტის ფორმირებისა და მისი მკაფური
თვისებების იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით შესწავლა 331

იოსელიანი კ., ელილაშვილი ი., ჯანიბეკოვი ნ. O, O-დიარკლითი-
ფოსფორმეცავს ზოგიერთი კომპლექსური მარილების ფორტიფიკირ რეაქციებ-
ში ანტიდამეჩანველური მოქმედების მექანიზმის შესწავლა 338

ბიჩინაშვილი ა., დონდაძე დ., ლაბარტყავა ე., ობოლაძე მ. რკინის
შენადნობებში კოროზიის პროცესის კინეტიკის გამოკვლევის საკითხი 344

ბამნოლოგია

გაფრინდაშვილი ვ., გელეიშვილი თ., ორლოვი ა. პისკუნო-
ვი ი., ჩაგელიშვილი რ. ქალკობირიტის კონცენტრატის ავტოკლავური
ვამორტუტის ექვების სეგრეგაციული გამოწვა უწყვეტი ქმედების გამსხვილ-
ბულ დანადგარზე 350

მოკლე წერილები

ქეტილამვილი ე. მოპლატინებული პლატინის ელექტროდის პოტენციალსა და
ლენოქსალზეში გახსნილი ქანგბადის კონცენტრაციას შორის კორელაცია 354

მაისურაძე ე. ზოგიერთი უქანგბადი ფოლადის ელექტროქიმიური გამოკვლევა 358

დვალაშვილი ა., კლდიაშვილი რ., ვაშაყიძე მ., ლალიძე რ.
γ-(3-ამინოფენილ) ვალერიანმეცავს მიღების ახალი მეთოდი 362

შინდინი ე., ავალიანი ა., წიკლაური ც. ანოდური ქლორის მეათთან
ურთიერთქმედების თერმოდინამიური ანალიზი 364

კახნიაშვილი ა., ჩიქოვანი ე., ფარჯიკია დ., დონდუა ქ. ზოგიერ-
თი ალკენილფენოლებისა და მათი ნაწარმების ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა 368

ბაცანაძე ლ., სარჯველიძე ე., დოლიძე ლ. მანგანუმის ელექტროლიზური
ორფანის („ედმ-2“) მიღება ნიკოპოლის მანგანუმის ქანგური მადნებიდან 372

ჩუდინოვა ნ., ავალიანი მ., ტანანაევი ი. ვალიუმის ზოგიერთი კონდენ-
სირებული ფოსფატის შესახებ 375

ფიჩხაძე შ., პაპალაშვილი ნ., სოშინა ს. ნატრიუმის ალგინატის რეო-
ლოგიური თვისებების შესწავლა გლიკოლთა თანამყოფობისას 377

გოგორიშვილი რ. სელენისა და ტელურის განაწილება მადნეულის სპილენძის
სულფიდური მადნის ავტოკლავური გადამუშავების პროდუქტებში 381

ავტორთა სამიხედლო 382

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цкитишвили М. Г., Гогоришвили П. В., Мачхошвили Р. И. Жор- жолнани Н. Б. Комплексные соединения стрептоцида и альбумида с 3d элементами	295
---	-----

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ногандели А. И., Бугнанишвили Д. Я., Меладзе С. М., Ломи- дзе Н. Г., Парджикия Д. С. Конденсация О-бромфенола с метил-, этил- и пропилвинилкарбинолами в присутствии фосфорной кислоты	302
Деканосидзе Г. Е., Аразашвили А. И., Кемертелидзе Э. П. Хи- мическое исследование <i>Clematis orientalis</i>	307
Пхеидзе Т. А. Стероидные сапонины юкки славной— <i>Yucca gloriosa</i> L	311

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гогитидзе Н. М., Панина Л. И., Андроникашвили Т. Г. Сако- дьянский К. И., Люстгартен Е. И. Газо-хроматографические свой- ства микронористого анионита АН-221	315
Крупеникова А. Ю., Кванталиани Л. К., Гиголашвили Н. Г. Термографические свойства модифицированного клиноптилолита	322
Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Якерсон В. И., Лафер Л. И., Навшвили И. И., Гвилава М. Н. Изучение формирования Н-офрегита и его кислотных свойств методом ИК-спектроскопии	327
Носелани К. Б., Эдилашвили И. Л., Джанибеков Н. Ф. Ме- ханизм антиокислительного действия некоторых солей О,О-диариалдiti- фосфорных кислот в фотохимических реакциях	334
Бичинашвили А. И., Гонгадзе Д. Н., Лабарткава Э. К., Обо- ладзе М. Д. К вопросу исследования кинетики процесса коррозии в в сплавах на основе железа	340

ТЕХНОЛОГИЯ

Гаприндашвили В. Н., Геденшвили Т. П., Орлов А. К., Писку- нов И. Н., Чагелишвили Р. Д. Сегрегационный обжиг кеков авто- клавного выщелачивания халькопиритного концентрата на укрупненной установке	346
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Жижилашвили Э. Г. Корреляция потенциала тонкослоистого платинового электрода с концентрацией растворенного в виноматериалах кислорода	352
Майсурадзе В. Р. Исследование электрохимического поведения некоторых нержавеющих сталей потенциостатическим методом	356
Двалишвили А. И., Каднашвили Р. Ш., Вашихидзе М. Ш., Лаги- дзе Р. М. Новый способ получения γ(п-аминофенил)-валериановой кислоты	360
Миндии В. Ю., Авалиани А. Ш., Циклаури Ц. Г. Термодинамический анализ взаимодействия анодного хлора с метаном	363
Кахнашвили А. И., Чиковани Э. Н., Парджикия Д. С., Дондуа К. В. Изучение биологической активности некоторых алкилфенолов и их производных	366
Бацанадзе Л. И., Сарджвеладзе Э. Э., Долидзе Л. Д. Получение электролитической двуокиси марганца (ЭДМ-2) из окисных марганцевых руд Никопольского месторождения	370
Чудинова И. Н., Авалиани М. А., Тананаев И. В. О некоторых кон- денсированных фосфатах галлия	373
Пичхадзе Ш. В., Папалашвили Н. Р., Сошина С. М. Изучение рео- логических свойств аэляната натрия в присутствии гликолей	376
Гогоришвили Р. П. Распределение селена и теллура при автоклавном вы- щелачивании медно-сульфидного концентрата Маднеули	379
Авторский указатель	382

CONTENTS



INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Tskitishvili M. G., Gogorishvili P. G., Machkhoshvili P. I., Zhorzholiani N. B. Complex compounds of streptocide and albucide with 3d elements	301
--	-----

ORGANIC CHEMISTRY

Nogaideli A. I., Bugianishvili D. Ya., Meladze S. M., Lomidze N. G., Pardzhikiya D. S. Condensation of o-bromophenol with methyl-ethyl, and propylvinylcarbinols in the presence of phosphoric acid	306
Dekanosidze G. E., Arazashvili A. I., Kemertelidze E. P. Chemical studies of Clematis orientalis	309
Pkheidze T. A. Steriodic saponins of „Yucca gloriosa L.“	314

PHYSICAL CHEMISTRY

Gogitidze N. M., Panina L. I., Andronikashvili T. G., Sakodinski K. I., Lyustgarten E. I. Gas-chromatographic properties of macroporous anionite AH-221	320
Krupennikova A. Yu., Kvantaliani L. K., Gigolashvili N. G. Thermographic properties of modified clinoptilolites	326
Sidamonidze Sh. I., Tsitsishvili G. V., Yakerson V. I., Lafer L. I., Iashvili I. I., Gvilava M. N. Studies of formation of H-offretite and its acidic properties by using IR-spectroscopy	332
Ioseliani K. B., Edilashvili I. L., Dzanibekov N. F. Mechanism of antioxidizing action for some salts of 0,0-diaryl dithiophosphoric acids in photochemical reactions	339
Bichinashvili A. I., Gongadze D. N., Labartkava E. K., Oboladze M. D. On the problem of studies of the corrosion process kinetics in alloys on iron base	344

TECHNOLOGY

Gaprindashvili V. N., Geleishvili T. P., Orlov A. K., Piskunov M. N., Chagelishvili R. D. Segregation roasting of cakes of autoclave leaching of chalcopyrite concentrate using a continuous enlarged installation	351
--	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Zhizhishvili E. Correlation between the thin layer platinum electrode potential with the concentration of oxygen dissolved in different wine materials	355
Maisuradze G. R. Studies of electrochemical behaviour of some stainless steels by potentiostatic method	359
Dvalishvili A. J., Kldiashvili R. Sh., Vashakidze M. Sh., Iagidze R. M. A new method for γ - (n-aminophenyl)-valerianic acid obtaining	362
Mindin V. Yu., Avaliani A. Sh., Tsiklauri B. G. Thermodynamic analysis of the interaction of anode chlorine with methane	365
Kakhniashvili A. I., Chikovani E. M., Pardzhikya D. S., Dondua K. V. Studies of biological activity of some alkenyl phenols and their derivatives	368
Batsanadze L. I., Sardzhveladze E. F., Dolidze L. D. Electrolytic manganese dioxide (EDM-2) obtaining from oxide manganese ores from Nikopol deposit	372
Chudinova N. N., Avaliani M. A., Tananaev I. V. On some condensed phosphates of gallium	375
Pichkhadze Sh. V., Papalashvili N. P., Soshina O. M. Studies of rheologic properties sodium alginates in the presence of glycols	378
Gogorishvili R. P. Selenium and tellurium behaviour at autoclave leaching of Madneuli copper sulphide concentrate	381

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49:546.3:547.551.525.211.1

М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, П. В. ГОГОРИШВИЛИ, Р. И. МАЧХОШВИЛИ,
Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СРЕПТОЦИДА И АЛЬБУЦИДА С 3d ЭЛЕМЕНТАМИ

Сульфаниламиды — стрептоцид $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (ТН) и альбуцид $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (ВН) характеризуются амфотерными свойствами, которые вызваны наличием в их молекулах NH_2 - и NH -групп. Поэтому эти сульфаниламиды могут образовывать соединения как в кислой, так и в щелочной средах. Последнее подтверждается приведенными в литературе данными [1, 2] о таутомерном превращении стрептоцида и альбуцида. Указывается также, что для стрептоцида в щелочной среде образованию внутрикомплексного соединения препятствует невозможность образования устойчивого цикла.

В литературе описаны соединения стрептоцида с медью, полученные в твердом состоянии — $\text{CuT}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2, 3], $\text{Cu}(\text{Ti})_2\text{SO}_4$ и $\text{Cu}(\text{Ti})\text{SO}_4$ [4] и с Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} в растворах [2, 3], а альбуцида — с медью в растворе [5].

Целью настоящей работы является синтез комплексных соединений стрептоцида и альбуцида с переходными металлами в зависимости от pH раствора и изучение их физико-химических свойств.

Изучалось взаимодействие стрептоцида и альбуцида с хлоридами двухвалентных металлов (Cu, Ni, Mn, Co, Zn, Cd) в щелочной, слабо- и сильнокислых средах.

Синтез $\text{M}(\text{АН})_2\text{Cl}_2$. К смеси 0,68—0,96 г MCl_2 и 1,36 г ТН (или 0,88 г ВН) при молярном соотношении 1:2 добавляли смесь метанола и ацетона (1:2). Полученный раствор выпаривали на водяной бане. Выделившиеся осадки (для Co—синего (ТН), розового (ВН); для Ni—светло-зеленого (ТН), зеленого (ВН); для Cu — зеленого (ТН), коричневого (ВН), а для Mn, Zn, Cd — белого цвета) промывали декантацией бензолом и эфиром. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Синтез $(\text{АН})_2[\text{MCl}]$. Смесь 0,68—0,96 г MCl_2 и 1,36 г ТН (или 0,88 г ВН) растворяли в смеси ацетона и метанола (2:1) и добавляли 5 мл конц. HCl . Полученный раствор выпаривали на водяной бане и выделившиеся осадки (для Co— синего (ТН), розового (ВН); для Ni — светло-желтого (ТН), светло-зеленого (ВН); для Cu — желтого; для Mn, Cd, Zn — белого цвета) промывали бензолом. Результаты химического анализа приведены в таблице 1.



Результаты химического анализа комплексов стронция и альбумина с переходными металлами

Соединение	Найдено, %						Вычислено, %					
	M	S	Cl	C	H	N	M	S	Cl	C	H	N
$\text{Ca}(\text{TH})_2\text{Cl}_2$	12,78	12,92	14,84	30,80	3,47	11,05	13,27	13,39	14,81	30,10	3,37	11,70
$\text{Co}(\text{TH})_2\text{Cl}_2$	12,12	13,47	14,65	30,70	3,84	11,92	12,40	13,52	14,95	30,39	3,40	11,81
$\text{Ni}(\text{TH})_2\text{Cl}_2$	12,94	13,25	14,84	30,80	3,12	11,75	12,44	13,53	14,95	30,41	3,40	11,81
$\text{Mn}(\text{TH})_2\text{Cl}_2$	11,47	13,52	15,39	30,65	3,43	11,69	11,69	13,64	15,08	30,65	3,43	11,91
$\text{Cd}(\text{TH})_2\text{Cl}_2$	21,19	11,95	13,31	27,30	3,33	11,60	21,30	12,15	13,44	27,31	3,05	10,62
$\text{Zn}(\text{TH})_2\text{Cl}_2$	13,56	13,88	14,25	29,65	3,98	11,47	13,60	13,34	14,75	29,98	3,35	11,66
$\text{Ca}(\text{BH})_2\text{Cl}_2$	11,18	11,30	12,37	34,58	4,65	10,31	11,29	11,39	12,60	34,14	3,60	9,95
$\text{Co}(\text{BH})_2\text{Cl}_2$	10,75	11,08	12,12	33,80	3,75	10,62	10,56	11,49	12,70	34,42	3,63	10,04
$\text{Ni}(\text{BH})_2\text{Cl}_2$	10,26	11,21	12,47	34,68	3,34	10,78	10,57	11,50	12,71	34,43	3,63	10,04
$\text{Mn}(\text{BH})_2\text{Cl}_2$	9,50	11,38	12,82	34,84	4,00	10,37	9,91	11,57	12,79	34,66	3,64	10,10
$\text{Cd}(\text{BH})_2\text{Cl}_2$	18,22	10,28	11,73	33,85	3,25	10,02	18,37	10,48	11,59	31,41	3,30	9,15
$\text{Zn}(\text{BH})_2\text{Cl}_2$	11,30	11,15	12,67	33,58	3,68	10,05	11,57	11,35	12,55	34,03	3,55	9,92
$(\text{TH})_2[\text{CaCl}_2]$	11,74	11,27	25,38	25,22	3,72	10,48	11,55	11,62	25,70	25,12	3,29	10,15
$(\text{TH})_2[\text{CoCl}_2]$	10,45	11,35	25,78	25,75	3,02	10,25	10,77	11,72	25,92	25,34	3,32	10,25
$(\text{TH})_2[\text{NiCl}_2]$	10,36	11,54	25,63	25,55	3,08	10,04	10,78	11,73	25,93	25,35	3,32	10,24
$(\text{TH})_2[\text{MnCl}_2]$	9,97	11,49	25,02	25,88	3,13	10,24	10,12	11,81	25,11	25,53	3,34	10,31
$(\text{TH})_2[\text{CdCl}_2]$	18,20	11,32	23,25	24,12	3,45	10,01	18,71	10,68	23,61	23,99	3,02	9,33
$(\text{TH})_2[\text{ZnCl}_2]$	11,38	11,24	25,58	25,41	3,38	10,59	11,81	11,58	25,62	25,03	3,28	10,12
$(\text{BH})_2[\text{CaCl}_2]$	10,23	9,87	22,45	30,80	3,12	8,75	9,99	10,09	22,30	30,22	3,49	8,82
$(\text{BH})_2[\text{CoCl}_2]$	9,88	10,39	22,12	30,12	4,25	10,07	9,34	10,15	22,47	30,41	3,51	8,88
$(\text{BH})_2[\text{NiCl}_2]$	9,61	10,17	22,85	30,95	4,31	10,02	9,34	10,17	22,48	30,42	3,52	8,88
$(\text{BH})_2[\text{MnCl}_2]$	9,64	9,65	22,25	30,70	4,22	9,28	8,75	10,22	22,01	30,53	3,54	8,94
$(\text{BH})_2[\text{CdCl}_2]$	16,23	9,40	20,35	28,50	3,77	8,44	16,42	9,37	20,71	28,07	3,24	8,18
$(\text{BH})_2[\text{ZnCl}_2]$	10,85	10,52	22,55	30,82	4,19	8,10	10,25	10,05	22,84	30,14	3,48	8,78

Соединения типа $M(A\Gamma)_2Cl_2$ и $(A\Gamma)_2[MCl_4]$ (где $A\Gamma$ и $A\Gamma_2$ — нейтральная и протонированная молекулы сульфаниламида соответственно) в воде разлагаются, а в органических растворителях (метанол, ацетон, этанол, диметилформамид) растворяются. Их молекулярная электропроводность определена в метаноле при разбавлении 1000 л и температуре 25°C. Соединения типов $M(A\Gamma)_2Cl_2$ ($\mu = 54-91 \text{ см}^{-1} \text{ см}^2$, $pH = 4,4-6,5$) и $(A\Gamma)_2[MCl_4]$ ($\mu = 199,1-257,3 \text{ см}^{-1} \text{ см}^2$, $pH = 1-1,4$), вероятно, являются трехисными

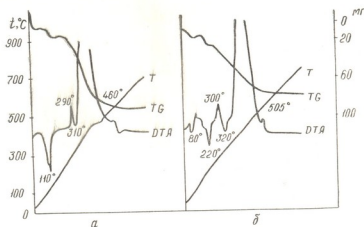


Рис. 1. Термограммы и термогравиметрии: а) $Ni(TH)_2Cl_2$, б) $(TH)_2[NiCl_4]$

электролитами. Повышенная электропроводность соединений типа $(AH)_2[MCl_4]$ вызвана неустойчивостью $[MCl_4]^{2-}$ -иона. Эти соединения на воздухе устойчивы. При нагревании в пределах 110—220°C плавятся, а свыше 240°C разлагаются. Изучена термическая устойчивость соединений $Ni(AH)_2Cl_2$ (где AH —ТН, ВН) $(TH)_2[NiCl_4]$ и $(BH)_2[CdCl_4]$ на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей. Скорость изменения температуры 4,9°C в минуту.

Термограмма $Ni(AH)_2Cl_2$ (AH —ТН, ВН) (табл. 2, рис. 1, 2) показывает, что при эндотермическом эффекте (112—120°C), вероятно,

Таблица 2

Результаты термического разложения комплексов никеля и кадмия со стрептоцидом и альбумидом

Соединение	Температура t, °C	Убыль массы, %		Потеря в виде	Валовой состав
		Найдено	Вычислено		
$Ni(TH)_2Cl_2$	290	18,15	18,27	0,5 TH 2 TH	$Ni(TH)_2Cl_2 \cdot 0,5TH$ $NiCl_2$
	310—460	71,15	72,60		
$Ni(BH)_2Cl_2$	240	19,23	19,20	0,5 BH 2 BrI	$Ni(BH)_2Cl_2 \cdot 0,5BH$ $NiCl_2$
	330—510	84,61	76,80		
$(TH)_2[NiCl_4]$	80	5,71	6,67	1 HCl 2 HCl 2HCl+0,5TH 2HCl+2TH	$(TH)_2[Ni(TH)Cl_3]$ $Ni(TH)_2Cl_2$ $Ni(TH)_2Cl_2 \cdot 0,5TH$ $NiCl_2$
	220	17,10	13,34		
	300	28,60	29,25		
	320—505	88,60	76,30		
$(BH)_2[CdCl_4]$	210	4,74	5,32	1 HCl 2 HCl 2HCl+2BH	$(BH)_2[Cd(BH)Cl_3]$ $Cd(BH)_2Cl_2$ $CdCl_2$
	290	12,80	10,64		
	570	73,10	73,23		



отщепляется незначительная часть лиганда. При экзотермическом эффекте (240—290°C) отщепляется половина, а в пределах 310—460°C и 330—510°C две молекулы стрептоцида и альбумида соответственно. В обоих случаях конечным продуктом разложения является хлорид никеля.

Термограмма $(\text{TN})_2[\text{NiCl}_4]$ (табл. 2, рис. 1) показывает, что при эндотермических эффектах (80 и 220°C) отщепляются одна и две молекулы HCl соответственно. При экзотермических эффектах (300 и 460°C) теряются 0,5 и две молекулы стрептоцида соответственно. Конечный продукт — NiCl_2 .

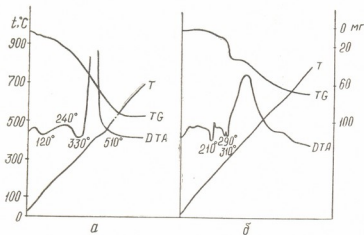


Рис. 2. Термограммы и термогравиметрии: а) $\text{Ni}(\text{BF}_3)_2\text{Cl}_2$, б) $(\text{BH}_2)_2[\text{CdCl}_4]$

Термограмма $(\text{BH}_2)_2[\text{CdCl}_4]$ (табл. 2, рис. 2) показывает, что при 210 и 290°C (эндотермические эффекты) отщепляются соответственно одна и две молекулы HCl , в интервале 310—570°C отщепляется вся органическая часть. Остается хлорид кадмия.

Синтезирование двух типов соединений $\text{M}(\text{AH})_2\text{Cl}_2$ и $(\text{AH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ в слабо- и сильноокислой среде дает возможность предполагать, что TN и BH , несмотря на их амфотерность, в щелочной среде не образуют соединения в отличие от сульфадимезина и норсульфазола [6].

Для выяснения способа координации сульфаниламидов с металлами в $\text{M}(\text{AH})_2\text{Cl}_2$ были изучены ИК-спектры поглощения для альбумида, его натриевой соли и для альбумидовых соединений — $\text{M}(\text{BH})_2(\text{NCS})_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$).

Рассмотрение ИК-спектров поглощения свободного альбумида и его натриевой соли показывает, что атом натрия связан через атом кислорода $\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{C}(\text{ONa})-\text{CH}_3$. Действительно, в спектре натриевой соли отсутствуют интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ группы NH и $\nu(\text{C}=\text{O})$, которые в спектре альбумида лежат около 3485 и $\sim 1702 \text{ см}^{-1}$ соответственно. В ИК-спектре поглощения натриевой соли обнаружены интенсивные полосы поглощения около 1570 см^{-1} , относящиеся преимущественно к валентным колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{N}$ и при 1395 см^{-1} , соответствующая преимущественно валентным колебаниям ординарных связей $\text{C}-\text{O}$. Эти полосы поглощения отсутствуют в спектре несвязанного альбумида. Этот факт говорит в пользу таутомерного превращения альбумида (но с тяжелыми металлами альбумид не образует соединения в щелочной среде).

Сравнение ИК-спектров поглощения комплексов $M(\text{BH})_2(\text{NCS})_2$ (где M —Co и Ni) со спектрами свободного (несвязанного) альбумида и его натриевой соли, показывает, что в комплексах кобальта и никеля присутствуют нейтральные молекулы альбумида. Действительно, в спектрах комплексов найдены все полосы поглощения, характерные для спектра альбумида. В частности, в ИК-спектрах поглощения комплексов Co и Ni с BH имеются полосы поглощения, соответствующие $\nu(\text{NH})$ группы NH и $\nu(\text{C}=\text{O})$ (табл. 3). При этом полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах комплексов смещены в длинноволновую область на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ из-за образования связи $M \leftarrow \text{O}=\text{C}$. Полосы же поглощения, соответствующие $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ в спектрах комплексов лежат в тех же областях, что и для спектра свободного альбумида. Указанное позволяет предположить, что координация через группы NH_2 и SO_2 исключается. Группы NCS^- непосредственно связаны с атомами кобальта и никеля. Об этом свидетельствует анализ ИК-спектров поглощения. Интенсивные полосы поглощения, характерные для внутрисферных NCS^- -групп, найдены около $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 3

Некоторые частоты колебания (см^{-1}), найденные в ИК-спектрах альбумида, его натриевой соли и комплексов $M(\text{BH})_2(\text{NCS})_2$, и их отнесение

BH	BNa	Co(BH) ₂ (NCS) ₂	Ni(BH) ₂ (NCS) ₂	Отнесение
3485	—	?	3480	$\nu(\text{NH})$
3390	3392	3360	3360	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3270	3260	3295	3295	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
—	—	2100	2115	$\nu(\text{CN})$ групп NCS^-
~ 1702	—	1680	1678	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1655	1640n	1615n	1650n	$\delta(\text{NH}_2)$
1608	1610	1600	1602	$\nu(\text{CC})$ (кольца)
—	1570	—	—	$\nu(\text{C}=\text{N})$
—	1395	—	—	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1330	1340	1330	1330	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1160	1158	1170	1170	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$

Так как спектры комплексов кобальта и никеля идентичны, они имеют, по-видимому, одинаковое строение. Можно предполагать, что альбумид монодентатен. Возможно также, что соединения $M(\text{AH})_2\text{Cl}_2$ (AH —BH, TH) построены аналогично дигидратам кобальта и никеля с альбумидом.

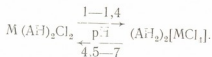
Соединения типа $(\text{AH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ можно получить из соединений типа $M(\text{AH})_2\text{Cl}_2$ действием кислот. В этом случае происходит присоединение молекул кислот к молекулам сульфаниламидов, вследствие чего нейтральная молекула AH переходит в протонированный катион с образованием тетрациклокомплексов, что можно объяснить присоединением протона к NH_2 -группе.

Комплексные соединения стрептоцида и альбумида, полученные в слабо- и сильноокислых средах при изменении pH раствора, взаимопревращаются и неоднократно. Для экспериментального подтверждения этого процесса к бензольному раствору 0,5 г $M(\text{AH})_2\text{Cl}_2$ (M —Co, Ni, Cu; AH —TH и BH) добавляли по каплям конц. HCl. При pH 1—1,5 выделялись соединения типа $(\text{AH}_2)_2[\text{MCl}_4]$. Наоборот, при действии аммиака на бензольный раствор $(\text{AH}_2)_2[\text{MCl}_4]$, при pH 4,5—7 образовались соединения типа $M(\text{AH})_2\text{Cl}_2$. Полученные соединения под дей-

სტვიმ კისლტ ი შელოჩეი ვედელენი ვ ტვერდომ სოსთანიი ი იზუჩენ იხ სერინესულეი ბიზლიტინეი

სოსთავ.

ნა ოსოვე რეზულტატოვ ნაშიხ ისსლედოვანიი უსთანოვლენო დუხსტუ-პენჩატოე ვაიზომპრევერენიე:



ინსტიტუტ ფიზიკესოი ი ორგანიკესოი ხიმიი იმ. პ. გ. მელიკიშვილი ან გსსრ

პოსტუპილო 23.XI.1977

მ. ცაბიძევილი, პ. გოგოჩივილი, რ. მახოზვილი 5. შორაგულიანი

სტრუკტურისა და ალბუციდის კომპლექსნაერთები ამ ელემენტათა

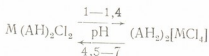
რეზიუმე

სინთეზირებულია გარდამავალ მეტალებთან სტრუქტოციდისა და ალბუციდის ორი ტიპის კომპლექსნაერთი: $M(AH)_2Cl_2$ და $(AH_2)_2[MCl_4]$. სადაც $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$, ხოლო AH —ნეიტრალური, AH_2 კი პროტონირებული მოლეკულებია სტრუქტოციდისა და ალბუციდისა.

შესწავლილია სინთეზირებული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. დადგენილია, რომ ორივე ტიპის ნაერთები წარმოადგენენ სამიონიან ელექტროლიტებს: წყალში იშლებიან, იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში, ხოლო 200°C-ის ზევით გახურებისას იშლებიან, კარგავენ რა ლიგანდის მოლეკულებს თანმიმდევრობით.

შესწავლილია ალბუციდის როდანიდული კომპლექსების — $M(BH)_2(NCS)_2$ ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრები და დამტკიცებულია, რომ ამ ნაერთებში ალბუციდი ნეიტრალური მოლეკულის სახითაა, ხოლო NCS ჯგუფები უშუალოდ უკავშირდებიან მეტალის ატომებს. სავარაუდოა, რომ ალბუციდი ამ შემთხვევაში მონოდენტატურია, ხოლო $M(AH)_2Cl_2$ ტიპის სტრუქტოციდისა და ალბუციდის ნაერთები აგებულია მეტალთა ალბუციდიანი დიროდანიდების ანალოგიურად. ტეტრააციდო- $(AH_2)_2[MCl_4]$ ტიპის ნაერთებში სულფანილაშიდთა მოლეკულები NH_2 ჯგუფთან პროტონის მიერთების შედეგად წარმოქმნიან კატიონებს.

დადგენილია, რომ ხსნარის pH-საგან დამოკიდებულებით $M(AH)_2Cl_2$ და $(AH_2)_2[MCl_4]$ ტიპის ნაერთები ურთიერთ მრავალჯერ გარდაიქმნებიან.



დადგენილია ამ გარდაქმნათა მექანიზმი.

COMPLEX COMPOUNDS OF STREPTOCIDE AND ALBUCIDE WITH 3d ELEMENTS

Summary

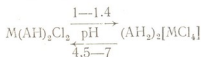
Complex compounds of streptocide and albucide with transition metals of two types: $M(AH)_2Cl_2$ and $(AH_2)_2[MCl_4]$, where M—Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and AH is neutral, AH_2 —protonated molecules of streptocide or albucide have been synthesized.

Physical-chemical properties of the synthesized compounds are studied. It is found that compounds of the both types are three ion electrolytes decomposing in water and dissolving in organic solvents. At heating above 200°C they decompose gradually losing a ligand molecule.

Studying IR-spectra of absorption rhodanide complexes of albucide of the type $M(BH)_2(NCS)_2$ it is proved that in these complexes albucide neutral molecules are present and groups NCS^- are directly bound to metal atoms. One may assume that in this case albucide is monodentative. Probably, streptocide and albucide compounds of the type $M(AH)_2Cl_2$ have the structure similar to that of metal dirhodanides with albucide.

In compounds of the tetracid $(AH_2)_2[MCl_4]$ type molecules of sulphanimides are cations due to proton addition to NH_2 -group.

It is found that depending on the solution pH the compounds of the type $M(AH)_2Cl_2$ and $(AH_2)_2[MCl_4]$ are interconvertible and more than once:



A mechanism of this process is considered.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Полякова И. М., Кирсанов А. В. ЖПХ, 13, 18, (1940), 1215.
2. Хайкина К. М., Коган И. М. ЖОХ, 18, 2, (1948), 231.
3. Фиалков Ф. А., Шах Ц. И. Укр. хим. ж., 17, 4, (1951), 568.
4. Макаговица. Bull. Soc. Stiinte cluj, 9, (1940), 4261.
5. Вайсман Г. А., Шах Ц. И. Фармация, 3, (1947), 12.
6. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, вып. 2, (1974), 17, 152.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК. 547.362.2

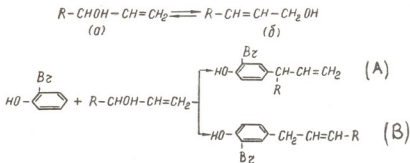
А. И. НОГАИДЕЛИ, Д. Я. БУГИАНИШВИЛИ, С. М. МЕЛАДЗЕ, Н. Г. ЛОМИДZE,
 Д. С. ПАРДЖИКИЯ

КОНДЕНСАЦИЯ О-БРОМФЕНОЛА С МЕТИЛ-, ЭТИЛ- И
 ПРОПИЛВИНИЛКАРБИНОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ
 ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

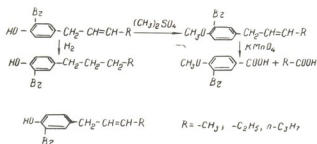
Известны работы в области конденсации фенолов с непредельными спиртами в присутствии фосфорной кислоты [1—3]. Было установлено, что в результате реакции получают п-замещенные фенолы, отвечающие не исходным вторичным карбинолам, а изомерным первичным спиртам. Полученные продукты оказались физиологически активными веществами — энергичными стимуляторами роста растений [4].

Мы изучили реакции о-бромфенола с метил-, этил- и пропилвинилкарбинолами в присутствии фосфорной кислоты.

Оказалось, что реакции протекают с образованием п-замещенных продуктов (В), которые отвечают не исходным вторичным спиртам (а), а изомерным первичным карбинолам (б):



Строение полученных продуктов доказано химическими превращениями. При гидрировании образуются пара-алкилфенолы, метилированием — метиловые эфиры. Окислением метиловых эфиров получены уксусная, пропионовая, масляная и о-бром-п-метоксибензойная кислоты. Муравьиная кислота не обнаружена [5], что подтверждает строение полученных нами п-замещенных фенолов.



В пользу предполагаемого строения продуктов (I, IV и VII) говорят ИК- и ЯМР-спектры.

В ИК-спектре в области $3095\text{--}3075\text{ см}^{-1}$ поглощение конечной винильной группы не обнаружено, что имело бы место, если бы реакции протекали с образованием продукта (A). В спектре обнаружено интенсивное поглощение в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, характерное для гидроксильных групп, поглощения при $1600, 1580, 1500, 3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, характерные для ароматического ядра, а также полоса поглощения при 970 см^{-1} , соответствующая $\text{CH}=\text{CH}$ связям.

В ЯМР спектре соединений (I, IV и VII) обнаруживается сложный мультиплет в области $1,0\text{--}1,8$ м. д., характерный для протонов алифатических метиловых и метиленовых групп. В области $2,0$ м. д. наблюдается сигнал, соответствующий протонам метиленовой группы, стоящей у двойной связи, а в области $3,1\text{--}3,7$ м. д. наблюдаются резонансные сигналы метиленовых групп, связанных одновременно с двумя электроотрицательными группами (ароматическая система и двойная связь). В области $6,7\text{--}7,3$ м. д. наблюдаются резонансные сигналы, характерные для 1,3,4-замещенных фенолов.

Таким образом, по спектральным данным полученные соединения имеют структуру:



Метил-, этил- и пропилвинилкарбинолы готовились методом Гриньяра. В качестве исходного продукта брали акролен.

Конденсация о-бромфенола с метилвинилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты. К смеси 115 г фенола и 45 г фосфорной кислоты по каплям прибавляли 72 г карбинола при непрерывном перемешивании. Реакция протекала с разогреванием, и температура смеси к концу приливания карбинола достигала 40°C . Затем реакционную смесь нагревали при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 10 часов.

После охлаждения продукт реакции извлекали эфиром, эфирный раствор промывали водой, а затем несколько раз 10% -ным раствором едкого натра для извлечения кислых продуктов реакции. Щелочные вытяжки объединяли, подкисляли соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор высушивали сульфатом натрия и после отгонки эфира перегоняли в вакууме. Выделено 10 г 1-(3-бром-4-окси-фенил)-бутена-2 (I).

Аналогично получены соединения (IV и VII), но конденсация проводилась при более высокой температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$ (22 час).

Таблица 1

Некоторые характеристики синтезированных соединений

№ вещества	Название	Т. кип. (р мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	МР		Найдено, %			Вычислено, %		
					Найдено	Вычислено	С	H	Br	С	H	Br
I	1-(3-бром-4-оксифенил)- бутен-2	92—94° (р 2мм)	1,5645	1,3837	54,381	53,536	53,04 52,56	5,03 4,68	35,62 35,07	52,66	4,64	35,24
II	1-(3-бром-4-оксифенил)- бутан	97—98° (р 2мм)	1,549	1,3212	54,422	54,014	52,19 52,32	6,03 5,92	35,10 34,85	52,40	5,67	34,93
III	1-(3-бром-4-метоксифе- нил)-бутен-2	104—105° (р 4мм)	1,551	1,3175	58,443	58,444	55,12 54,48	5,16 5,08	33,45 32,96	54,77	5,39	33,19
IV	1-(3-бром-4-оксифенил)- пентен-2	89—92° (р 4мм)	1,555	1,3461	58,190	58,184	54,50 54,62	5,20 5,24	33,40 33,66	54,77	5,39	33,19
V	1-(3-бром-4-оксифенил)- пентан	103—105° (р 4мм)	1,551	1,3096	59,19	58,662	54,15 54,27	6,24 6,10	33,10 32,85	54,32	6,17	32,92
VI	1-(3-бром-4-метоксифе- нил)-пентен-2	111—114° (р 4мм)	1,557	1,2865	63,625	63,092	56,31 56,59	6,04 5,80	31,15 31,45	56,47	5,88	31,37
VII	1-(3-бром-4-оксифенил)- гексен-2	142—144° (р 4мм)	1,5475	1,2570	64,30	63,10	57,02 56,26	6,04 5,68	31,57 31,48	56,47	5,88	31,37
VIII	1-(3-бром-4-оксифенил)- гексан	123—124° (р 1мм)	1,5250	1,2260	63,58	64,31	56,12 56,05	6,73 6,48	31,30 31,68	56,03	6,61	31,12
IX	1-(3-бром-4-метоксифе- нил)-гексен-2	155—158° (р 4мм)	1,538	1,2283	68,14	67,74	60,14 57,82	6,46 6,39	29,28 29,19	57,99	6,31	29,73

Гидрирование 1-(3-бром-4-оксифенил)-бутена-2. При гидрировании 3 г вещества (I) в 30 мл спирта в присутствии 0,8 г катализатора $Pd/CaCO_3$, поглотилось 360 мл водорода (p 720 мм; t 20°) в течение 3,5 часов (теоретически требовалось 330 мл). Спиртовый раствор был отфильтрован, спирт отогнан и перегнан в вакууме. Получено 2,6 г 1-(3-бром-4-оксифенил)-бутан(II).

Аналогично были получены соединения (V и VIII).

Метилирование 1-(3-бром-4-оксифенил)бутена-2. 3 г вещества растворяли в 20 мл 10% раствора едкого натра и постепенно добавляли 5,3 мл диметилсульфата. Смесь встряхивали 0,5 часа, затем прибавляли раствор едкого натрия до щелочной реакции и жидкость нагревали на водяной бане в течение 0,5 час до кипения. Продукт экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия и перегоняли в вакууме. Выделено 2 г 1-(3-бром-4-метоксифенил)-бутена-2 (III).

Аналогично были получены соединения (VI и IX).

Окисление 1-(3-бром-4-метоксифенил)-бутена-2 (III). К 1 г вещества и 10 мл 1%-ного раствора поташа при перемешивании постепенно добавляли 4,2 г измельченного $KMnO_4$. Окисление продолжалось 6 часов. Двухкись марганца отфильтровывали и несколько раз промывали горячей водой, фильтрат подкисляли разбавленной соляной кислотой.

Выпали белые кристаллы о-бром-п-метоксибензойной кислоты.

После отделения о-бром-п-метоксибензойной кислоты, в фильтрате не обнаружена муравьиная кислота [5]. К фильтрату добавляли Na_2CO_3 до щелочной реакции, высушивали на водяной бане досуха. В фильтрате была обнаружена уксусная кислота [5].

Аналогично было проведено окисление соединений (VI и IX), соответственно были обнаружены пропионовая и масляная кислоты.

Тбилисский государственный университет,
Тбилисский заочный факультет
Московского кооперативного института

Поступило 22.IX.1977

ბ. ნოღაიძელი, ჯ. ბუზინიშვილი, ს. მელაძე, ნ. ლომიძე, დ. შარვაშიანი

თ. პოპოვიჩიშვილის კონფერენციის მეთილ-, ეთილ- და პროპილილიზკარბინოლებთან ფოსფორმეცავს თანაობისას
ფოსფორმეცავს თანაობისას

რეზიუმე

შესწავლილია ო-ბრომფენოლის კონფერენციის მეთილ-, ეთილ- და პროპილილიზკარბინოლებთან ფოსფორმეცავს თანაობისას.

დადგენილია, რომ რეაქციის შედეგად მიიღება არა აღებული მეორადი სპირტების, არამედ მათი იზომერული პირველადი კარბინოლების შესაბამისი 3-ჩანაცვლებული ო-ბრომფენოლები.

მიღებული ორთო-ბრომ-პარა-ალკენილფენოლების აგებულება დადგენილია ქიმიურ გარდაქმნათა მეშვეობით: ჰიდრირებით მიღებული პარა-ალკილორთო-ბრომფენოლები, მეთილირებით — მეთილის ეთერები, რომელთა დაქანგვაც გვამღვეს ორთო-ბრომ-პარა-მეთოქსიბენზოის მეცავსა და შესაბამის კარბონმეცავებს. დაქანგვის პროდუქტებში არ აღმოჩნდა ქიანჭველმეცავა, რაც ადასტურებს მიღებული პარა-ჩანაცვლებული ორთობრომფენოლების აგებულებას.

შესწავლილია ორთო-ბრომ-პარა-ალკენილფენოლების ინტრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტურ-რეზონანსული სპექტრები.



A. I. NOGAIDELI, D. YA. BUGIANISHVILI, S. M. MELADZE
N. G. LOMIDZE, D. S. PARDZHIKIYA

CONDENSATION OF O-BROMOPHENOL WITH METHYL-,
ETHYL-, AND PROPYLVINYL CARBINOLS IN THE
PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID

Summary

The reaction of condensation of o-bromophenol with methyl-, ethyl- and propylvinylcarbinols in the presence of phosphoric acid has been studied. As a result 1-(3-bromine-4-oxiphenyl)-butene-2, 1-(3-bromine-4-oxiphenyl)-pentane-2 and 1-(3-bromine-4-oxiphenyl)-hexane-2 were isolated.

At hydrogenation of the obtained products ortho-bromine-para-alkyl-phenols are obtained, at methylation- methyl esters. Acetic, propionic, butyric and ortho-bromine-methoxybenzoic acids are obtained at oxidation of methyl esters.

The composition and structure of the synthesized compounds are confirmed by the element analysis, IR- and NMR-spectroscopy.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кахниашвили А. И., Бугнианишвили Д. Я. ЖОХ, т. I, вып. 6, 1013, (1955).
2. Кахниашвили А. И., Парджикия Д. С. Труды ТГУ, т. 80, III (1961).
3. Кахниашвили А. И., Чиковани Э. Н. Сообщения АН ГССР, т. 52, № 2, 357 (1968).
4. Кахниашвили А. И., Кипаренко Г. Н. ЖОХ, 27, 942 (1957).
5. Бауер К. Анализ органических соединений, М., (1953).

УДК 547.918:547.914414

Г. Е. ДЕКАНОСИДZE, А. И. АРАЗАШВИЛИ, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДZE

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ *CLEMATIS ORIENTALIS*

Род *Clematis* ломонос (сем. Ranunculaceae лютиковых) объединяет до 230 видов. В СССР произрастает 36, а в Грузии—5 видов [1—3].

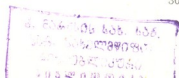
Ломоносы — полукустарник или кустарник, деревянистые лианы, удерживающиеся за опору чаще при помощи закручивающихся черешков [1—3]. Ломоносы обладают анестезирующим и бактерицидным действием. Характерным для данного рода оказалось наличие тритерпеновых сапонинов [4—7]; из *Clematis vitalba* выделен первый сапонин, содержащий в качестве углеводного компонента L-рибозу [8].

В данной работе описаны результаты исследования *Clematis orientalis* — ломоноса восточного, широко распространенного в Восточной Грузии. В корнях ломоноса восточного доказано наличие кумаринов, тритерпеновых сапонинов, жирных кислот, аминокислот, свободных сахаров и производных оксивинилакриловой кислоты — ранункулина и анемонина; а в надземных частях дополнительно обнаружены флавоноиды — производные кверцетина и кемпферола. Алкалоиды, сердечные гликозиды, антрахиноны и стероидные сапонины в ломоносе восточном не найдены.

Из корней ломоноса восточного была выделена очищенная сумма тритерпеновых сапонинов в количестве 5% (от воздушно-сухого сырья), состоящая, по крайней мере, из 10 гликозидов. Полным кислотным гидролизом суммы были найдены два агликона первый из них, с т. пл. 303—306°, $[\alpha]_D^{20} + 78,2^\circ$ (с 0,7; хлороформ), был идентифицирован как олеаноловая кислота, а второй более полярный генин, с т. пл. 325—327°, $[\alpha]_D^{20} + 76,1^\circ$ (С 1,1; пиридин), оказался хедерагенином. Идентичность веществ с олеаноловой кислотой и хедерагенином была также подтверждена тонкослойным хроматографированием (ТСХ) и ИК-спектрами. В углеводной части суммы сапонинов бумажно-хроматографическим (БХ) методом были обнаружены D-глюкоза, L-арабиноза, L-рибоза и L-рамноза.

Методом колоночной хроматографии выделен основной гликозид суммы с т. пл. 205—208°, $[\alpha]_D^{20} - 18,5^\circ$ (С 1,25; метанол). Кислотным гидролизом гликозид расщепился на хедерагенин, рибозу и рамнозу. Количественный анализ моносахаридов (в виде ацетатов альдононитрилов) [9, 10] показал, что в выделенный гликозид входят 2 моля глюкозы и по одному — арабинозы, рибозы и рамнозы.

Таким образом, гликозид представляет собой пентаозид хедерагенина. Такие же константы и соотношение сахаров имеет витальбозид F [11]. Непосредственное ТСХ сравнение в системах с различным рН гликозида из ломоноса восточного и витальбозида F показало их полную идентичность. Как и витальбозид F, гликозид содержит ацилгли-



козидную цепь, что было установлено щелочным гидролизом с лирированием исходного вещества диазометаном.

За последнее время моносахар рибоза обнаружена и в других видах рода *Ломонос* [12, 13]. Следовательно, наличие рибозы может служить хемотаксономическим признаком растений этого рода.

Сырье, корни *Ломоноса* восточного, были собраны в период цветения в окрестностях гор. Тбилиси.

Для БХ и ТСХ (силикагель КСК) применяли системы растворителей: 1. Бутанол-1-этанол-вода (10:2:5); 2. Хлороформ-метанол-вода (65:35:10); 3. Бутанол-1-уксусная кислота-вода (4:1:5) 4. Пиридин-этилацетат-вода (2:8:1); 5. Хлороформ-этанол (25:1).

Анализы на природные соединения проводили известными методами [14, 15].

Моносахара обнаруживали о-толуидинсалицилатом, тритерпеновые гликозиды и их агликоны — 25%-ным раствором фосфорновольфрамовой кислоты в этаноле; ИК-спектры снимали на приборе UR-20; т. пл. измеряли на столике Кофлера.

Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) проводили [9, 10] на приборе Хром-4 (пламенно-ионизационный детектор, стеклянные колонки длиной 2 м, диаметром 0,35 см, наполненные chromatop N—AW—HMCS (0,200—0,250 мм), пропитанным 5% силикона ХЕ-60).

Выделение очищенной суммы сапонинов. 500 г воздушно-сухих измельченных корней экстрагировали 70%-ным метанолом при нагревании. Метанол отгоняли, а водный экстракт последовательно обрабатывали хлороформом, этилацетатом и изоамиловым спиртом. Спиртовые извлечения объединяли, выпаривали досуха. Остаток растворяли в небольшом количестве воды и пропускали через колонку сефадекса G-25 (грубая фракция), отбирая фракции по 50 мл. Фракции, не содержащие свободных сахаров (ТСХ в системе 2), объединяли, упаривали и высушивали при 50° под вакуумом. Получили белый с желтоватым оттенком порошок в количестве 24 г (4,8%). ТСХ анализом в системах 1, 2 и 3 в сумме было установлено наличие по крайней мере 10 гликозидов.

Гидролиз суммы сапонинов. Около 3 г суммы сапонинов помещали в колбу с обратным холодильником и гидролизовали 2%-ным раствором H_2SO_4 в течение 5 часов, осадок отфильтровывали, получили кристаллический агликон, состоящий из двух компонентов. Их разделение на индивидуальные сапогенины проводили на колонке с силикагелем, применяя в качестве подвижной фазы систему 5. Аналитические образцы были получены перекристаллизацией из этанола с применением активированного угля.

Водную жидкость гидролизата нейтрализовали $BaCO_3$, сгущали и подвергали БХ анализу на наличие моносахаридов в системе 4.

Выделение сапонина. 2 г суммы гликозидов переносили на колонку с силикагелем и элюировали системой 2. Получили 0,4 г хроматографически однородного гликозида, который по своим физико-химическим константам и хроматографическому поведению полностью совпадает с достоверным образцом витальбозида F.

Кислотный гидролиз сапонина. К 50 мг гликозида добавляли 2% 20 мл серной кислоты и нагревали 5 часов. Выделившийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали и агликон идентифицировали ТСХ, т. пл., ИК-спектром. В фильтрате после нейтрализации карбонатом бария определяли сахара БХ в системе 4. Основную часть фильтрата переводили в трифторацетаты полиолов, согласно описанному в [9], и подвергали ГЖХ анализу. Идентифицировали глюкозу, арабинозу, рибозу и рамнозу в соотношении 2,1:0,96:1,0:0,97.



Щелочное омыление сапонина. 0,2 г сапонина нагревали с 10% раствором NaOH в продолжение 5 часов при 100°. После омыления получали гликозид с т. пл. 197—198°, $[\alpha]_D^{20} -34^\circ$ (C 1,0; метанол) и олигосахарид, состоящий из рамнозы и глюкозы. После кислотного расщепления (2%-ная H₂SO₄, 100°, 5 час) в гидролизате омыленного гликозида БХ в системе 3 и 4 обнаружили рибозу и арабинозу.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 6.II.1978

ბ. დეკანოზიძე, ა. არაზაშვილი, ე. კემერტილიძე

CLEMATIS ORIENTALIS-ის ქიმიური გამოკვლევა

რეზიუმე

საქართველოში ფართოდ გავრცელებული მცენარის *Clematis orientalis* (ოჯ. Ranunculaceae) მიწის ზედა და მიწის ქვედა ნაწილების გამოკვლევის დადასტურებულია ტრიტერპენული საპონინების, ფლავონოიდების, კუმარიონების, γ -ლactონის წარმოებულების, ამინოჰეავეების, ლიპიდების, მთრიმლაი ნივთიერებების შემცველობა. მცენარის ფესვებიდან გამოყოფილია ტრიტერპენული საპონინების ჯამი 5%-ის რაოდენობით. რომელიც შედგება ორი აგლიკონის — ოლეანოლის მეჲას და ჰედერაგენინის წარმოებულ 10-მდე გლიკოზიდისაგან. გლიკოზიდები შექროვან ნაწილში შეიცავენ D-გლუკოზას, L-არაბინოზას, L-რიბოზას და L-რამნოზას.

საპონინების ჯამიდან იზოლირებულია ძირითადი კომპონენტი ჰედერაგენინის პენტაოზიდი, რომელიც შეიცავს უნიკალურ მონოშაქარს რიბოზას. ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტებით გლიკოზიდი იდენტიფიცირებულია, როგორც *Clematis vitalba*-დან აღრე გამოყოფილი ვიტალობოზიდი F.

ლიტერატურული მონაცემებისა და ჩვენს მიერ მიღებული შედეგების საფუძველზე მონოშაქარი რიბოზა აღნიშნული გვარის მცენარეების ქემოტაქსონომიურ მახასიათებლად შეიძლება იქნას მიჩნეული.

G. E. DEKANOSIDZE, A. I. ARAZASHVILI, E. P. KEMERTELIDZE

CHEMICAL STUDIES OF CLEMATIS ORIENTALIS

Summary

The presence of triterpane saponins, flavonoids, coumarins derivatives of γ -lactone, amino acids, lipids, tanning substances and free sugars was found while studying above-ground and underground parts of widely spread in Georgia plant *Clematis orientalis* L. (the family of Ranunculaceae). A sum of triterpane saponins in the amount of 5%, consisting at least of five glycosides—derivatives of oleanolic acid and chederagenin were isolated from the plant roots. Glycosides in the carbohydrate part contain D-glucose, L-arabinose, L-ribose and L-rhamnose.



From the sum of saponins the main component chederagenin de, containing the unique monose-ribose was isolated. On the basis of the established physical-chemical constants the isolated glycoside is identified with previously isolated from *Clematis vitalba-vitalboside* F.

Since ribose has been recently found in other species of the genus *Clematis* its presence may be considered as a chemotaxonomic sign of this genus plants.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Качалов А. А. Деревья и кустарники, 174, М., 1970.
2. Флора СССР, М.-Л., 310, 1937.
3. საქართველოს ფლორა, II, 73, თბილისი, 1973.
4. Хорли А. Я., Чирва В. Я., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР, сер. хим., 811 (1965).
5. Чирва В. Я., Конюхов В. П. Изв. АН Молд. ССР, 40, 10, сер. хим., 811 (1965).
6. Ishiwatari, R., Nakano K., Shinkawa F. J. Pharmac. Soc. Japan, 64, 9A, 34 (1944).
7. Удальцова А. А., Мишина С. А., Чернышева Ж. И. Вопросы фармакогнозии, XXVI, 5, 195 (1968).
8. Чирва В. Я., Кинтия П. К., Мельников В. Н. ХПС, 3, 297 (1971).
9. Крохмалюк В. В., Чирва В. Я., Кинтия П. К. Изв. АН Молд. ССР, сер. биол. и хим. наук, 1, 85 (1975).
10. Мельников В. Н., Кальян Ю. Б., Деканосидзе Г. Е., Чирва В. Я. ХПС, 4, 472 (1972).
12. Крохмалюк В. В., Бошко З. И., Кинтия П. К., Чирва В. Я. ХПС, 3, 407 (1974).
13. Крохмалюк В. В., Кинтия П. К., Чирва В. Я., Бошко З. И. ХПС, 4, 470 (1975).
14. Биохимические методы анализа растений, М., 1960.
15. Лазурьевский Г. В., Терентьева И. В., Шамшурин А. А. Практические работы по химии природных соединений, М., 1966.





УДК 547.917.547.918

Т. А. ПХЕНДЗЕ

СТЕРОИДНЫЕ САПОНИНЫ ЮККИ СЛАВНОЙ — *YUCCA GLORIOSA L.*

Стероидные сапонины (гликозиды — производные циклопентано-пергидрофенантрена, относящиеся к спирановому и фурановому ряду), являются важнейшими источниками для получения агликонов, используемых как исходное сырье в синтезе стероидных гормональных препаратов [1], применяются в медицине при различных заболеваниях [2—3], а также в химии стероидных соединений для разделения смеси антиподов [4] и в других областях.

Исследование стероидных сапонинов было начато еще в 1875 году [5], когда из наперстянки красной был получен препарат «дигитонин», однако углубленное химическое изучение сапонинодержательных растений и установление химической структуры индивидуальных стероидных гликозидов начато лишь в последние десятилетия [6—10]. Но выделение индивидуальных гликозидов в их природной форме и в настоящее время является весьма сложной задачей.

В представленной работе приведены результаты исследования сапонинов юкки славной — *Yucca gloriosa L.*, сем. Liliaceae, которая оказалась перспективным промышленным источником тигогенина — нового исходного сырья в синтезе стероидных гормональных препаратов [11, 12].

Изучение растительных экстрактов на противораковую активность показало, что жидкий экстракт юкки славной задерживает рост опухоли на 55—100% [13]. Указанные сведения придали еще больший интерес полученным нами сапонинам. Позднее противоопухолевая активность установлена для ряда индивидуальных гликозидов, выделенных из *Yucca filamentosa* [14].

Предварительное исследование экстрактов свежих и воздушносухих листьев юкки славной показало, что в свежих листьях содержатся в основном более полярные (водорастворимые), а в воздушносухом материале менее полярные (водонерастворимые) сапонины, что обусловлено отщеплением моносахаридов от молекулы сапонина ферментами, находящимися в растении, в процессе высушивания сырья.

Из воздушносухих и свежих листьев юкки славной была получена водорастворимая-I и водонерастворимая-II фракция сапонинов. ТСХ анализом в первой из них обнаруживаются два гликозида, из которых основным сапонином является полярный, а водонерастворимая фракция состоит из 3-х гликозидов, в которых доминируют менее полярные два сапонина.

Из водонерастворимой фракции изолировали два индивидуальных гликозида: менее полярный — сапонин 1, с т. пл. 298—299°; $[\alpha]_D^{25} = -86,7^\circ$ (С 0,82; пиридин) и более полярный — сапонин 2, с т. пл. 262—264; $[\alpha]_D^{25} = 0,66$ (С 1,2; пиридин). Оба гликозида — производные

тигогенина, относящиеся к спироановому ряду; в углеводной части установлено наличие D-галактозы, D-глюкозы, D-ксилозы и D-рибозы.

Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на такой большой набор моносахаридов, выделенные нами гликозиды плохо растворяются в воде. Такое поведение, по-видимому, следует искать в глубине структурного строения этих гликозидов. Изучение сапонинов продолжается.

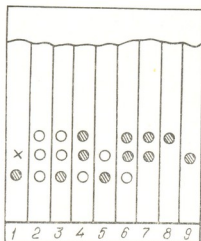


рис. 1. Состав сапонинов юкки славной. Схема ТСХ. Силикагель. Система: хлороформ-метанол-вода (26:14:3). 1. Экстракт из свежего сырья. 2. Экстракт из воздушносухого сырья. 3. Сапонины из воздушносухого сырья фр. I. 4. Сапонины из воздушносухого сырья фр. II. 5. Сапонины из свежего сырья фр. I. 6. Сапонины из свежего сырья фр. II. 7. Очищенная сумма сапонинов фракции II. 8. Индивидуальный сапонин I. 9. Индивидуальный сапонин 2

Сапонины воздушносухих листьев. 2 кг воздушносухого, измельченного растительного сырья после форэкстракции хлороформом извлекали 80% этанолом. Из спиртоводных извлечений спирт отгоняли. Выпавшие не растворимые в воде сапонины обрабатывали метанолом и промывали последовательно охлажденным метанолом, ацетоном, этиловым эфиром, хлористым метилом. Полученный аморфный порошок желтого цвета неоднократно перекристаллизовывали из этанола, обрабатывали метанолом, эфиром, ацетоном. Таким образом получили очищенную сапониновую фракцию-II в количестве 1,5 г.

Жидкость, оставшуюся после отделения водонерастворимых сапонинов, подщелачивали раствором гидрата окиси аммония и экстрагировали бутанолом, насыщенным водой. Бутаноловые вытяжки концентрировали до малого объема. Выделившийся осадок отделяли, промывали ацетоном, растворяли в бутаноле и пересаждали из ацетона. Эту операцию повторяли несколько раз. Получили сумму сапонинов-I в количестве 1,0 г.

Сапонины из свежих листьев. 0,7 кг свежих листьев измельчали и экстрагировали 80% спиртом. После отгонки спирта выделившийся осадок водорастворимых сапонинов обрабатывали хлороформом, смесью эфир-ацетон (1:2), затем промывали водой, ацетоном, эфиром и высушивали в эксикаторе. Получили сумму водонерастворимых сапонинов-II в количестве 2,72 г.

Водный раствор, освобожденный от водонерастворимых сапонинов, экстрагировали эфиром, а затем бутанолом. Бутаноловые извлечения сгущали до малого объема и сапонины пересаждали ацетоном. Промывали ацетоном, эфиром и высушивали. Получили 2,15 г суммы водорастворимых сапонинов.

Хроматографическое разделение водонерастворимых сапонинов. Водонерастворимые сапонины, полученные из свежего сырья, несколько



раз перекристаллизовывали из бутанола и этанола. 3,1 г суммы сапонинов наносили на колонку ($h=50$, $d=3$ см) с силикагелем (450, $\eta_{inh}^{25} 1^{40}/100$ (ЧССР) и элюировали системой хлорформ-метанол (26:14:3). Выделенные из элюатов сапонины в количестве 1,3 г рехроматографировали в тех же условиях. Получали два индивидуальных кристаллических сапонина 1 и 2. Т. пл. сапонина-1 — 298—299° [α]_D²⁰ — 86,7° (C 0,82; пиридин). После гидролиза с 12% серной кислотой в метаноле (1:1) выделен агликон, охарактеризованный с тигогенином [15].

Оставший после отделения агликона водный раствор нейтрализовали анионитом (ЭДЭ 10 П, HCO₃⁻-форма) и сгущали. Методом хроматографии на бумаге в системе: пиридин-этилацетат-вода (2:8:1) со свидетелями обнаружили D-галактозу, D-глюкозу, D-ксилозу и L-рамнозу.

Сапонин-2 т. пл. 262—264°; [α]_D²⁰ — 66° (C 1,2; пиридин), также производный тигогенина и углеводная часть аналогична сапонину-1. Сапонины 1 и 2 не дают реакцию с реактивом Эрлиха, характерную для фураностаноловых агликонов.

Таким образом показано, что в листьях юкки славной содержатся водорастворимые и водонерастворимые сапонины. Из водонерастворимых фракций сапонинов изолированы два водонерастворимых гликозида (сапонина) спиростанового ряда — производные тигогенина. В углеводной части обоих гликозидов установлен одинаковый набор моносахаридов, состоящий из галактозы, глюкозы, ксилозы и рамнозы.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Получено 9.II.1978

თ. შანიძე

„იუკა ღიღებულის“ სპონიონული საპონინები

რეზიუმე

„იუკა ღიღებულის“ ფოთლებიდან მიღებულია წყალში ხსნადი და უხსნადი სტეროიდული საპონინები. საპონინების მისაღებად დაწვრილებულ მცენარეულ მასალას წვლილავენ 80% მეთანოლით (ეთანოლით), სპირტის გადადენის შემდეგ გამოვარდნილ წყალში უხსნად ნალექს ფილტრავენ, რეცხვენ მეთანოლით, აცეტონით, ეთილის ეთერით. მიღება ყვითელი ფერის ამორფული ნივთიერება, რომელსაც რამოდენიმეჯერ გადააქრისტალებენ მეთანოლიდან და ამუშავებენ მეთანოლით, აცეტონით, ეთილის ეთერით, წყალში უხსნად საპონინების ფრაქციის მოცილებას შემდეგ დარჩენილ წყლიან ხსნარს წვლილავენ ბუთანოლით. ბუთანოლიანი გამონაწვლილების ამონიაცის ხსნარით გაწმენდის და ბუთანოლის გადადენის შემდეგ ლებულობენ წყალში ხსნადი საპონინების ფრაქციას, რომელსაც რეცხვენ აცეტონით, ხსნიან მეთანოლში და ლექავენ აცეტონით.

წყალში უხსნად საპონინების ფრაქციიდან ქრომატოგრაფიული დაყოფით სილიკაგელის სვეტზე იზოლირებულია ორი ინდივიდუალური კრისტალური ნივთიერება. საპონინი-1 — ლ. ტ. 298—299°; [α]_D²⁰ — 86,7° (C 0,82; პირიდინი) და საპონინი-2 — ლ. ტ. 262—264° ([α]_D²⁰ — 66° (C 1,2; პირიდინი) ორივე საპონინი ტიგოგენინის წარმოებულებია. შაქროვან ნაწილში დადასტურებულია D — გლაქტოზა, D — გლუკოზა, D — ქსილოზა და L — რამნოზა.

STERIODIC SAPONINS OF „YUCCA GLORIOSA L.“

Summary

Watersoluble and waterinsoluble saponins of spirostanol series have been obtained from the leaves of „Yucca Gloriosa L.“. Two individual crystalline substances have been isolated from the fraction of waterinsoluble saponins: saponin-1, with the melting point 298—299°; $[d]_D^{20}$ 86,7° (C 0,82; pyridine) and saponin-2, with the melting point 262—264° $[d]_D^{20}$ —66° (C 1,2; pyridine).

Both saponins are derivatives of tigogenin. In the carbohydrate part D-galactose, D-glucose, D-xylose and L-rhamnose were identified.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Wall M. E. Amer. perfumer and aromatics. 1960.
2. Соколова Л. Н., Киченко В. П., Ростовский В. К., Губина Г. П. Мед. пром. СССР, 7, 43, (1961).
3. Лесков А. И., Мартынова Р. Г., Соколов С. Я. Хим. фарм. ж., № 1, 147 (1976).
4. Windaus A. Ber. 42, 238, (1909).
5. Schmiedeberg O. Archiv exper. Pathol. Pharmac. 3, 16 (1875).
6. Tschesche R., Wulf G. Tetrahedron, 19, 621 (1963).
7. Tschesche R., Balle G. Tetrahedron, 19, 2323, (1963).
8. Kawasaki T., Yamauchi T. Chem. Pharm. Bull., (Tokyo), 10, 703 (1960)
9. Kawasaki T., Yamauchi T. Chem. Abst. 15, 15535 (1963).
10. Горовиц М. Б., Христулас Ф. С., Абубакиров Н. К. ХПС, 4, 434, (1971).
11. Пхейдзе Т. А. Изучение и использование растительных ресурсов СССР, Л., «Медицина», 271—73 (1964).
12. Кемертелидзе Э. П., Пхейдзе Т. А. Хим. фарм. ж., т. VI, № 12, 44, (1972).
13. Mc Kenna, Taylor A., Carmichael M., Biol. and Med., 16, № 2, 203 (1958).
14. Кинтя П. К., Драгалии И. П. ХПС, 5, 675 (1972).
15. Matthews J. Biochem. et biophys. Acta, 69, 1, 163 (1963).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544:541.183.5

Н. М. ГОГИТИДZE, Л. И. ПАНИНА, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
 К. И. САКОДЫНСКИЙ, Е. И. ЛЮСТГАРТЕН

ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОПОРИСТОГО АНИОНИТА АН-221

Наряду с пористыми полимерами, уже нашедшими широкое применение в качестве сорбентов для газовой хроматографии [1], представляет интерес использование макропористых ионообменных смол в различных ионных формах для газо-хроматографического разделения веществ [2—5].

Макропористые катионообменные смолы Амберлит А-15 и ХЕ-284 использовались для разделения углеводов [3]. Индексы удерживания ароматических углеводов увеличиваются с увеличением размера катиона смолы. Смолы в Ag^+ -форме сильно удерживают ароматические углеводороды и олефины и разделяют геометрические изомеры олефинов.

Макропористые смолы ХАД-I и ХАД-II использовались для газо-хроматографического разделения газов, а также для сорбции и концентрирования примесей органических веществ из питьевой воды и биологических жидкостей [4, 5].

В газовой хроматографии и сорбционной технике нашел применение макропористый анионит АН-251, представляющий собой сополимер 2,5-метилвинилпиридина и дивинилбензола. Исследованию его структурных, газо-хроматографических и адсорбционных характеристик посвящены работы [6—9].

В работах [10—13] исследованы адсорбционные свойства анионита другой природы — АН-221, содержащего этилендиаминовые группы. Изучены изотермы и теплоты адсорбции CO_2 , O_2 и H_2O .

Нам представлялось интересным исследовать газо-хроматографические свойства анионита АН-221 в соответствии с уже ранее применявшейся методикой исследования свойств пористых полимерных сорбентов, основанной на определении относительного времени удерживания молекул разных классов соединений, относящихся по классификации [14] к группам А, В, Д.

Было определено, что исследуемый анионит имеет удельную поверхность $74 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпной вес $0,42 \text{ г}/\text{см}^3$, объем пор $0,84 \text{ см}^3/\text{г}$, средний радиус пор 150 \AA и характеризуется достаточно однородным распределением пор по размерам. Это переходнопористый сорбент.

Газо-хроматографические исследования проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности на колонке длиной 1 м, диаметром 3 мм, при температуре 150° . Показано, что при разделении на анионите АН-221 проявляются особенности локальной электронной структуры молекул групп В и Д, обеспечивающие их способность к специфическому взаимодействию. Непредельные

и ароматические соединения удерживаются больше соответствующих предельных соединений с тем же числом атомов углерода (табл. 1).



Таблица 1
Относительные времена удерживания предельных и непредельных углеводородов

Сорбат	T. кип., °C	t _r /t _r н-пентана
Пентан	36,1	1,0
Пентен-2-цис	36,9	1,1
Пентадиен-1,3	44,1	1,3
Гексан	68,7	2,3
Гексен-1	63,5	2,5
Циклогексан	81,4	2,8
Циклогексен	83,0	3,3
Бензол	80,0	3,5
Гептан	98,4	5,4
Гептен-3-цис	93,6	5,7
Толуол	100,6	9,5

Таблица 2
Относительные времена удерживания веществ с близкими молекулярными весами

Сорбат	мол. вес	T кип., °C	n _D	t _r /t _r н-пентана	
				Полисорб-1	АН-221
этилацетат	88,1	77,1	1,84	2,4	3,2
1,4-диоксан	88,1	100,8	0,0	4,4	6,5
н-пентанол	88,1	138,0	1,65	5,6	39,0
циклогексан	84,2	81,4	0,0	3,1	2,8
н-масляная кислота	88,1	163,5	0,93	5,85	не выходит
диэт. эфир	74,1	32,0	1,17	0,87	1,13
пентан	72,1	36,1	0,0	1,0	1,0
тетрагидрофуран	72,1	64—66	—	2,3	3,3
н-бутанол	74,1	117,5	1,63	2,8	10,5
метилацетат	74,1	56,9	1,71	—	1,6
н-пропионовая кислота	74,1	141,1	1,74	3,9	не выходит
диэтиламин	73,1	55,5	—	1,2	5,8
бутиламин	73,1	76,0	—	2,2	5,8
пиридин	79,1	115,3	—	4,7	12,0
пропионитрил	55,1	96,0	—	—	3,2
ацетон	58,1	56,2	2,85	0,69	не выходит
нитрохетан	61,0	101,0	3,54	0,98	2,8
уксусная кислота	60,0	118,1	1,7	0,98	не выходит

Полярные молекулы удерживаются больше неполярных с близкими молекулярными весами (таблица 2). Это видно из примера удерживания простых и сложных эфиров, нитрометана, диоксана. Наиболее прочно на данном анионите удерживаются молекулы группы Д, способные к образованию водородных связей с поверхностью анионита — спирты и амины, причем, удерживание спиртов больше удерживания аминов с равным числом атомов углерода в молекуле.

Из таблицы 3, в которой приведены относительные времена удерживания соединений с близкими температурами кипения, видно, что удерживание на анионите АН-221 существенно отличается от удерживания на полисорбе-1. Так, относительные времена удерживания спиртов и воды в 4—8 раз, аминов в 3—5 раз больше на АН-221, чем на полисорбе-1, тогда как удерживание углеводов и эфиров меняется незначительно.

Таблица 3
Относительные времена удерживания веществ с близкими температурами кипения

Сорбат	Т кип., °С	Мол. вес	t_r/t_r н-пентана	
			Полисорб-1	АН 221
метанол	64,7	32,1	0,2	1,0
тетрагидрофуран	64—66	72,1	2,3	3,3
этанол	78,4	46,1	0,4	1,5
этилацетат	77,2	88,1	2,4	3,2
CCl ₄	76,8	153,8	3,1	3,7
n-бутиламин	76,0	73,1	2,2	5,8
ацетонитрил	81,6	41,1	0,6	1,2
бензол	80,1	78,1	2,9	3,5
циклогексан	81,4	84,2	3,1	2,8
вода	100,0	18,0	0,1	1,0
муравьиная кислота	100,7	46,0	0,4	не выходит
n-пропанол	97,8	60,1	1,0	4,1
1,4-диоксан	100,8	88,1	4,4	6,5
n-гептан	98,4	100,2	4,8	5,5

В ряде случаев наблюдается изменение в последовательности выхода компонентов из хроматографической колонки по сравнению с полисорбом-1. Это, в частности, характерно для молекул ацетонитрила, диэтилового эфира, нитрометана, воды и спиртов C₁—C₃ по сравнению с н-пентаном.

Индексы удерживания ряда полярных молекул на анионите АН-221 сопоставлены с соответствующими значениями на других полимерных сорбентах—хромосорбе 102, 104, 107 (табл. 4).

Как показано в таблице 4, индексы удерживания существенно больше на исследуемом анионите АН-221, чем на неполярном сорбенте хромосорбе 102, и приближаются к индексам удерживания на сорбенте средней полярности — хромосорбе 107.

Зависимость логарифма удерживаемого объема от числа атомов углерода в молекуле на анионите АН-221 линейна для гомологическо-



го ряда углеводородов; однако наблюдается отклонение от зависимости для метанола (рис. 1).

Приведенные данные показывают, что анионит АН-221 обладает специфичностью молекулярного взаимодействия, высокой селективностью по отношению к аминам и спиртам.

Таблица 4
Индексы удерживания некоторых соединений на различных полимерных сорбентах

Сорбент	ацето-нитрил	нитро-метан	этанол	бензол	трет. бу-танол	пиридин	метил-этил-кетон
АН-221	548	600	567	668	650	766	не выходит
Хр. 102	460	510	425	650	525	705	850
Хр. 107	550	—	515	660	620	—	650
Хр. 104	855	935	690	835	820	1025	850

Отличительной особенностью исследуемого сорбента—анионита АН-221 является необратимая адсорбция карбонильных соединений: кетонов, альдегидов и органических кислот. По-видимому, происходит

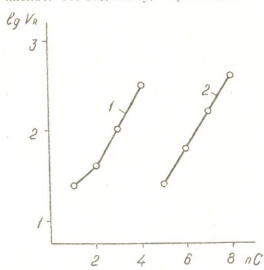


Рис. 1. График зависимости исправленного удерживаемого объема от количества атомов углерода в молекуле. 1— спирты, 2— углеводороды

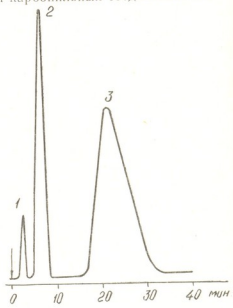


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси метиламина (1), диметиламина (2) и диэтиламина (3). Температура колонки 150°C, скорость газа-носителя 40 мл/мин

химическая реакция между карбонильными соединениями и анионитом. Эта особенность позволяет использовать анионит АН-221 при анализе сложных смесей кислородсодержащих соединений для селективного удаления (вычитания) из пробы альдегидов, кетонов, кислот.

На АН-221 исследовано удерживание соединений различной геометрической структуры с равным числом атомов углерода в молекуле. Показано, что разветвленные изомерные соединения элюируются, как

Сорбат	Мол. вес	t_r/t_r н-пентана	
		АН-221	Полисорб-1
изо-пропанол	60,1	2,5	0,8
н-пропанол	60,1	4,0	1,0
трет-бутанол	82,8	3,2	1,2
втор-бутанол	82,8	5,9	1,8
изо-бутанол	82,8	7,9	2,2
н-бутанол	74,1	10,5	2,8
изо-пентан	72,1	0,9	0,8
н-пентан	72,1	1,0	1,0
циклопентан	70,1	1,5	1,4
изо-октан	114,2	9,3	5,0
н-октан	114,2	14,2	11,6
н-гексан	86,2	2,3	2,3
метилциклопентан	84,2	2,5	—
ц-гексан	84,2	2,8	4,0

и на полисорбе 1, раньше соединений нормального строения, а циклические после, что находится в соответствии с температурами кипения этих соединений.

При разделении на макропористом анионите АН-221 вещества элюируются в форме достаточно симметричных пиков. Коэффициенты асимметрии для молекул большинства соединений равны 1—2. Так, например, для бензола

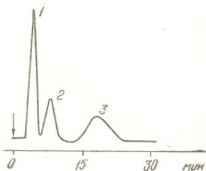


Рис. 3. Хроматограмма разделения смеси ацетонитрила (1), пропониитрила (2) и бутиронитрила (3). Температура колонки 150°C, скорость газа-носителя 40 мл/мин

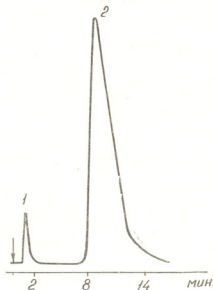


Рис. 4. Хроматограмма определения аммиака в воде. Температура колонки 100°C, скорость газа-носителя 40 мл/мин, 1-аммиак, 2-вода



$K_{ac} = 1,4$, для этанола 1,1, ацетонитрила 1,3, гексана 1,6. Несколько большие значения наблюдаются для аминов: для диэтиламина 1,8, триэтиламина 2,0.

На исследуемом в работе АН-221 значения высоты эквивалентной теоретической тарелки для большинства соединений составляют 7—12 мм. По-видимому, можно получать аналогичные аниониты с более высокой хроматографической эффективностью, если для прививки ионогенных групп использовать полимеры с более однородной геометрической структурой.

Определена термическая стабильность АН-221 на дериватографе марки ОД-102 (Венгрия). Термограмма показывает, что деструкция анионита АН-221 начинается при температуре 180—200°, т. е. верхний температурный предел использования данного ионита ниже верхнего температурного предела полимерных сорбентов, уже используемых в газовой хроматографии. Однако, благодаря селективным свойствам, его применение в газовой хроматографии является перспективным. В данной работе анионит АН-221 был использован для разделения алифатических аминов, нитрилов и для определения аммиака в воде (рис. 2—4).

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

Поступило 28.X.1977

ბ. გოგიტიძე, ლ. პანიანა, თ. ანდრონიკაშვილი, კ. საკოდინსკი, ე. ლუსტგარტენი
მაკროპორიანი ანიონიტის АН — 221-ის გაზ-ქრომატოგრაფიული თვისებები

რეზიუმე

შესწავლილია АН-221 მაკროპორიანი ანიონიტის გაზ-ქრომატოგრაფიული თვისებები სხვადასხვა კლასის ნერთთა მოლეკულების შეფარდებითი შეკავებითი დროების განსაზღვრის საფუძველზე.

დადგენილია მოცემული ნიმუშის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი და თერმული მდგრადობა.

ნახეენება, რომ ანიონიტი АН-221 აკლავებს ურთიერთქმედების სპეციფიკურობას და მაღალ სელექციურობას სპირტებისა და ამინების მიმართ.

შესწავლილი სორბენტის საინტერესო თვისებას წარმოადგენს კარბონილური ნერთების — კეტონების, ალდეჰიდებისა და მჟავების შეუქცევადი აღსორბების უნარი. ზოგიერთი ნივთიერებისათვის გამოთვლილია შეკავების ინდექსები და ასიმეტრიულობის კოეფიციენტები.

გაზურ ქრომატოგრაფიაში АН-221 ანიონიტის გამოყენება პერსპექტიულად არის მიჩნეული.

N. M. GOGITIDZE, L. I. PANINA, T. G. ANDRONIKASHVILI,
K. I. SAKODINSKI, E. I. LYUSTGARTEN

GAS-CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF MACROPOROUS ANIONITE AH-221

Summary

Gas-chromatographic properties of macroporous anionite AH-221 were studied on the basis of determination of relative retention time for molecules of compounds belonging to different classes.

Some physical-chemical characteristics and thermal stability of a given sample were determined.

It was shown that anionite AH-221 had specific character of interaction, high selectivity with respect to amines and alcohols.

A peculiar ability of the studied sorbent is irreversible adsorption of carbonyl compounds: ketones, aldehydes, acids.

Indices of retention and coefficients of asymmetry were calculated for a number of substances.

Potential utilization of anionite AH-221 in gas chromatography is shown.

ՀՈՅՈՑԱԾՅՈՑ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты в молекулярной хроматографии, изд. «Наука», М., 1977.
2. Ohzeki K., Sambaga T. J. Chromatogr. 55, 319 (1971).
3. Hirsch R. F., Stober H. C., Kowblansky M., Hubner F. N., O'Connell A. W. Anal. Chem. 45, 2100 (1973).
4. Fritz I. S., Chang R. C., Anal. Chem. 46, 938 (1974).
5. Burnham A. K. Analyt. Chem. 44, 139 (1972).
6. Panina L. I., Klinskaya N. S., Sakodynskii K. I., Glazunova L. D. J. Chromatogr. 51, 77 (1973).
7. Клинская Н. С., Галицкая Н. Б., Панина Л. И., Сакодынский К. И., Стебенева И. Г. Сб. Свойства и применение сорбентов, М., изд. НИФХИ им. Л. Я. Карлова, 1976, 11.
8. Белякова Л. Д., Галицкая Н. Б., Киселев А. В., Пашков А. Б., Платонова Н. П. ДАН СССР, 210, 1117 (1973).
9. Белякова Л. Д., Галицкая Н. Б., Киселев А. В., Платонова Н. П., Стебенева И. Г. Коллоидный журнал, 38, 1060 (1976).
10. Белякова Л. Д., Киселев А. В., Люстгартен Е. И., Пашков А. Б., Платонова Н. П., Шевченко Т. И. ДАН СССР, 213, 1311 (1973).
11. Белякова Л. Д., Киселев А. В., Кучерова Т. И., Платонова Н. П., Шевченко Т. И. Коллоидный журнал, 37, 340 (1975).
12. Кирютенко В. М., Киселев А. В., Лыгин В. И. Коллоидный журнал, 37, 382 (1975).
13. Авуль Н. Н., Бермакова Т. В., Белякова Л. Д., Воробьева Л. Д., Дадугина Н. Т., Киселев А. В., Муттик Т. Г. Коллоидный журнал, 39, 339 (1977).
14. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная хроматография, М., изд. «Наука», 1967.

УДК 549.67:772.96

А. Ю. КРУПЕННИКОВА, Л. К. КВАНТАЛИАНИ, Н. Г. ГИГОЛАШВИЛИ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Одним из современных методов физико-химического анализа является метод термического анализа, который в последнее время находит все более широкое применение при глубоком исследовании свойств различных веществ.

При изучении минералов, в частности, цеолитовой природы термический анализ представляется одним из основных способов исследования.

В данной работе в качестве объектов изучения использовалась цеолитсодержащая порода Дзегвского месторождения Грузии с участка Хекордзула, предоставленная геологами производственного объединения «Грузгорнохимпром».

Целью проведенного исследования была обработка и испытание способов обогащения и ионообменного модифицирования природного клиноптилолита. Образцы готовились обработкой предварительно измельченного до тонкого порошка (0,08 меш) исходного материала. Первая стадия подготовки модифицированных форм заключалась в обработке 1 н раствором соляной кислоты, последующие — во взаимодействии с растворами хлоридов натрия, калия или аммония той же нормальности. Каждая отдельная ионообменная реакция длилась 1 час. Все соответствующие катионзамещенные формы получались путем 5-кратного контактирования реагентов. Соотношение твердой и жидкой фаз для всех случаев составляло 1 г:6 мл. Один из образцов, в отличие от остальных, готовился двукратной обработкой смесью растворов кислоты и хлористого натрия и далее — раствором этой же соли.

По окончании обмена модифицированные формы отмывались дистиллированной водой от примесей реагентов, что контролировалось отсутствием хлор-ионов в фильтрате. Таким образом, для дальнейших сопоставлений было получено 6 образцов, промаркированных с указанием на введенные катионы: КлП (клиноптилолитсодержащая порода, измельченная), НКл (порода, «облагороженная» кислотой) и ее модифицированные формы NaКл, ККл, NH₄Кл, а также — HNaКл (комбинированно обработанный минерал).

В табл. 1 приведены результаты химического анализа природного и полученных образцов.

Ниже приводятся составы элементарных ячеек (эл. яч.) относительно мономинерализованных, видоизмененных по содержанию компонентов цеолитов.

Расчет эл. яч. по аналитическим данным исходной породы не представляется возможным из-за наложения загрязняющих фаз.

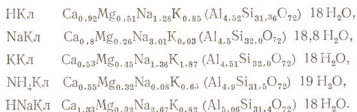


Таблица I

Химический состав клиноптилолитсодержащей породы и ее модифицированных форм

Оксид, вес. %	Ц е о л и т					
	КлП	НКл	NaКл	ККл	$\text{NH}_4\text{Кл}$	HNaКл
SiO_2	62,4	73,1	71,9	71,9	68,9	70,8
Al_2O_3	13,7	8,2	8,3	8,2	8,5	9,06
Fe_2O_3	1,5	0,7	0,5	0,7	0,7	0,7
CaO	4,8	2,0	1,7	1,1	1,2	2,8
MgO	1,4	0,8	0,4	0,7	0,5	0,5
Na_2O	3,2	1,7	3,5	1,6	0,14	3,3
K_2O	2,1	1,5	0,7	3,5	1,1	1,5
NH_4^+	—	—	—	—	6,1	—
H_2O	11,5	12,5	12,7	12,6	12,7	12,5
Сумма	100,6	100,5	99,7	100,3	99,8	101,1

Содержание воды и кремнеземный модуль практически для всех образцов можно принять равноценными. Завышение последнего показателя по сравнению с идеализированной эл. яч. клиноптилолита вполне закономерно, как следствие dealюминирования при действии кислоты. Сумма Al и Si для эл. яч., содержащей 72 атома кислорода, должна быть близка к 36 [1], чему и соответствуют рассчитанные нами значения.

По изменениям в катионном составе можно судить о степени влияния ионного обмена на химическую характеристику цеолита.

Сопоставление количественных величин эл.яч. натриевой, калиевой и аммонийной форм с предшествовавшим их образованию цеолитом, обработанным кислотой, выявляет неравноценность вытесняющего действия отдельных катионов. Так, добавочный натрий рассеивается, в основном, за счет калия, калий — за счет кальция, группа аммония, в первую очередь, за счет натрия, а также кальция. Наименьшую подвижность в принятых условиях опыта проявили катионы магния: после удаления избытка кислотой, оставшееся количество во всех вариантах претерпевает незначительные изменения, в основном под воздействием натрия.

Рассмотрение образца HNaКл дает возможность установить, что катионы кальция в клиноптилолите довольно прочно удерживают свои позиции, освобождение которых в большей степени обязано влиянию кислоты, чем «агрессивности» катионов натрия. Несколько неожиданно при сдвоенной обработке поведение калия: его количество, стабили-



зируемое действием кислоты, не поддается замещению натрием. Очевидно, одновременное участие в обмене протонов и катионов натрия вызывает дислокацию всех видов катионов в кристаллах, отличающуюся по характеру от хода распределения катионов по позициям при раздельном воздействии кислоты и соли.

Для термографического исследования образцы помещались в эксикатор до полного насыщения при постоянном парциальном давлении паров воды ($P/P_s = 0,4$, при комнатной температуре).

Условия эксперимента: скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$, эталон— Al_2O_3 , чувствительность гальванометров: ДТГ— $1/5$, ДТА— $1/10$, ТГ— 200 .

Термические кривые клиноптилолитов наиболее характеристичны в интервале $60\text{—}700^\circ$. В этом интервале наблюдается эндотермический эффект, обусловленный дегидратацией образца. Максимум скорости дегидратации отмечается приблизительно при 160° .

Адсорбированная вода выделяется поэтапно. Это указывает на то, что из-за наличия различных катионов молекулы воды располагаются на энергетически неравноценных участках кристаллической решетки клиноптилолита.

На кривых нагревания исходного клиноптилолита отмечается дополнительный высокотемпературный эндотермический эффект в интервале $600\text{—}780^\circ$.

С целью выяснения характера второго эффекта проверяли способность к регидратации образца относительно гидроксильной воды. Образец нагревался до конца второго эндотермического эффекта (780°) и регидратировался в эксикаторе до полного насыщения, после чего образец вновь подвергался термическому анализу. Как показывают данные, из потерянной $1,2\%$ воды цеолит восстановил — $1,0\%$.

Другую навеску того же образца нагревали до конечной температуры второго эффекта и снимали дериватограмму без восстановления воды. Выяснилось, что в температурном интервале второго эффекта потеря веса практически не происходит.

Таким образом, второй эффект обусловлен выделением воды из цеолита. Эта вода, по всей вероятности, гидроскислая и ее потеря связана с изменением в кристаллической структуре цеолита. Указанный вывод подтвержден и рентгенографическими данными.

Общая потеря веса составляет $14,8\%$.

Термограммы водородной формы клиноптилолита сильно отличаются от исходной. На кривых нагревания водородного клиноптилолита отмечается только один эндотермический эффект, обусловленный дегидратацией образца. Вода выделяется одноэтапно, в сравнительно узком температурном интервале ($60\text{—}300^\circ$), что имеет важное значение при практическом использовании этого цеолита. Содержание воды увеличивается до $16,3\%$.

Как видно из таблицы 2, с введением катионов натрия и калия содержание воды в образцах уменьшается.

На кривых ДТА появляется значительный экзотермический эффект при температуре 360° . Высокая восстановительная способность этих цеолитов после экзотермической реакции дает основание полагать, что эффект не связан с разрушением структуры цеолита. Возможно, что после обработки растворами и последующей промывки образцов дегидратация прошла с некоторым ослаблением структуры и в пределах экзотермической реакции происходит упорядочение структуры [2].

Как видно из таблицы, термические данные продукта обработки природного клиноптилолита раствором $\text{NaCl} + \text{HCl}$ практически не отличаются от натриевой формы того же клиноптилолита.

Было исследовано термическое разложение аммонийного птилолита.

На кривой ДТА этого цеолита отмечается один эндотермический эффект в температурном интервале 480—620°.

Таблица 2
Термографическая характеристика модифицированного клиноптилолита

Образец	Общая потеря веса, вес. %	Эндотермическая реакция		Пик экзoeffекта, °С
		I эффект	II эффект	
CaП	14,8	60—440	660—780	—
НКЛ	16,3	60—300	—	—
NaКл	13,9	60—300	—	360
ККл	13,1	60—320	—	360
HNaКл	14,6	60—340	—	360
NH ₄ Кл	15,3	50—280	—	550

Сопоставление кривой ДТА с кривыми ДТГ и ТГ позволяет заключить, что эндотермический эффект, как уже нами отмечалось ранее, связан с удалением адсорбированной воды.

Деаммонирование клиноптилолитов, по сравнению с цеолитами типа А, X и Y, затруднено. На основании ранее полученных нами данных [3] можно заключить, что нагревание аммонийной формы клиноптилолита в течение 10 часов при 350—400° приводит только лишь к частичному деаммонированию. Полное деаммонирование клиноптилолита заканчивается только к концу экзотермического эффекта, что сопровождается сильными структурными изменениями цеолита.

Экзотермический эффект на кривой ДТА аммонийного клиноптилолита связан, главным образом, с реакцией окисления NH₃, выделяющегося при деаммонировании. Дополнительный вклад в величину эффекта вносят реакции деаммонирования и дегидроксилирования и процесс деформации структуры.

Таким образом, общая потеря веса, которая наблюдается при нагревании NH₄-клиноптилолита, складывается из потери адсорбированной воды, NH₃ и молекул воды, образовавшихся за счет гидроокислов.

При приготовлении катионзамещенных цеолитов, в том числе цеолитных катализаторов, в ряде случаев исходят из водородной (точнее, обработанной кислотой) формы с последующим введением металлического компонента [4]. Полученные результаты по испытанию модифицированных форм высококремнистого цеолита свидетельствуют о возможности совмещения для отдельных конкретных случаев реакций, связанных с изменениями катионного состава и кремнеземного модуля.

მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის თერმოგრაფიული თვისებები

რეზიუმე

შემუშავებულია ხეკორძულას მიდამოს (საქ. სსრ, ძეგვი) ცეოლიტის გამდიდრებისა და იონმიმოცვლითი მოდიფიცირების მეთოდოლოგია. შედარებულია კლინოპტილოლიტისა და მისი მკვებითი, ნატრიუმის, კალიუმისა და ამონიუმის ქლორიდებით დამუშავებული პროდუქტების თერმოგრაფიული მახასიათებლები.

ნაჩვენებია, რომ კლინოპტილოლიტის სრული დეამონირება დაკავშირებულია ამ უკანასკნელის სტრუქტურაში მნიშვნელოვან ცვლილებებთან. დადგენილია ცეოლიტის სხვადასხვა რეაგენტით ერთდროული დამუშავების შესაძლებლობა კატიონური შედგენილობისა და ალუმოსილიკატური მოდულის შეცვლის მიზნით.

A. YU. KRUPENNIKOVA, L. K. KVANTALIANI, N. G. GIGOLASHVILI

THERMOGRAPHIC PROPERTIES OF MODIFIED CLINOPTILOLITES

Summary

Rock containing clinoptilolite from Dzegvi deposit and its modified forms have been studied.

A change of the elementary unit composition is shown depending on processing by solutions of hydrochloric acid and sodium, potassium and ammonium chlorides.

It is found that thermograms of the hydrogen form considerably differ from the original ones. The hydrogen form has a greater adsorption ability.

The obtained results on tests of modified forms of the natural clinoptilolite confirm the possibility of combining into one procedure both processing with acid solutions and with salt ones that simplifies the process of obtaining of cation substituted and deammoniated zeolites.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Белицкий И. А., Букин Г. В. Сб. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, 4, изд. «Наука», СО, Новосибирск, 10, 1966.
2. Цицишвили Г. В., Крупеникова А. Ю., Кванталиани Е. К., Мамулашвили М. В., Микелашвили З. В. Изв. АН СССР, Георг. матер., 11, 9 (1975).
3. Кванталиани Е. К., Цицишвили Г. В. Сообщ. АН СССР, 73, 1, 89 (1974).
4. Миначев Х. М., Исмаилов Я. И. Металлосодержащие цеолиты в катализе. Изд. «Наука», М., 7, 1976.

УДК 535.34.549.67

Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, В. И. ЯКЕРСОН, Л. И. ЛАФЕР,
И. И. ИАШВИЛИ, М. Н. ГВИЛАВА

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ Н-ОФФРЕТИТА И ЕГО КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Особый интерес среди синтетических цеолитов заслуживают высококремнистые цеолиты типа оффретита, морденита, L и др. Высокую каталитическую активность и селективность этих цеолитов приписывают кислотности, возникающей при декатионировании в водной среде обменом на протон или при термическом разложении таких катионных форм, которые способны давать летучие продукты и протон в решетке цеолита в качестве компенсирующего катиона. Ниже изложены результаты исследования формирования Н-оффретита из тетраметиламмониевой формы оффретита и адсорбции сильного основания — аммиака на этой Н-форме оффретита.

В качестве исходных образцов использовали тетраметиламмониевую (ТМА) форму цеолита—оффретита, синтезированного по методике [1], Н-форму оффретита, полученную разложением в вакууме при 450° ТМА-формы оффретита. Рентгенографическое исследование и сопоставление с данными литературы показали, что исходная форма представляет собой цеолит типа оффретита, структура которого не изменяется в процессе термической обработки вплоть до наиболее высокой из примененных в данной работе температур — 450°. ИК-спектроскопическое исследование проводили по методу, описанному в [2].

Спектр цеолита не подвергался изменению после нагревания образца до 100° (рис. 1). Термолиз ТМА-формы цеолита не протекает и при более высокой температуре (нагревание с откачкой при 200°), однако интенсивность полосы 1650 см⁻¹ резко уменьшается и, кроме того, уменьшается интенсивность полосы в области 3300—3600 см⁻¹. Следовательно, и при 200°C катион ТМА сохраняет свою структуру, а изменения в спектре обусловлены удалением молекулярно адсорбированной воды, отличительным признаком которой служит полоса деформационных колебаний при 1650 см⁻¹. Метод дифференциального термического анализа (ДТА) показывает, что эндотермический эффект удаления воды наблюдается при 160° [3] в согласии с ИКС-данными.

Разложение ТМА формы наблюдается при температуре 300°. В результате ИК-спектр претерпевает сильные изменения: полосы поглощения при 1350, 1600 и 1650 см⁻¹ из спектра исчезают, падает интенсивность полос 1430, 1480, 3020 и 3300—3600 см⁻¹, однако поглощение и интенсивность полос при 2915, 2950 и 3740 см⁻¹ не меняются. После нагревания образца при 400° (и откачки до p=10⁻⁴ тор) контур спектра продолжает меняться: из ИК-спектра полностью исчезают полосы поглощения при 1430 и 3020 см⁻¹, еще в большей степени уменьшается интенсивность полос при 1480, 2915 и 2950 см⁻¹, а в области валентных колебаний ОН-групп проявляются два четких максимума при 3630 и

3740 см^{-1} . Наконец, термообработка образца при 450° ($p=10^{-4}$) привела к исчезновению из спектра всех полос поглощения ТМА-катионов: в области ОН-валентных колебаний в спектре наблюдаются четыре полосы поглощения при 3540, 3610, 3650, 3740 см^{-1} . Таким образом, в начале при термической обработке ТМА-оффретита из цеолита

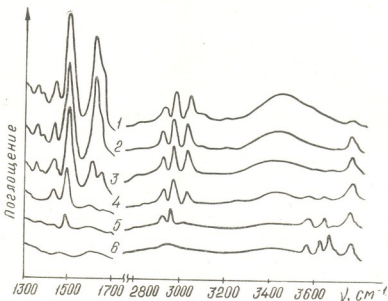


Рис. 1. ИК-спектры цеолита ТМА-оффретита, снятые после поэтапной термовакуумной обработки при: 1) $p=10^{-4}$, $t=25^\circ$; 2) $p=10^{-4}$, $t=100^\circ$; 3) $p=10^{-4}$, $t=200^\circ$; 4) $p=10^{-4}$, $t=300^\circ$; 5) $p=10^{-4}$, $t=400^\circ$; 6) $p=10^{-4}$, $t=450^\circ$.

удаляется молекулярно адсорбированная вода (начало десорбции воды $>100^\circ$), десорбция протекает интенсивно при 200° и полностью завершается при 300° . ТМА-катионы подвергаются разложению при $\geq 300^\circ$; так в спектре образца, прогретого при 400° , уменьшается интенсивность валентных и деформационных колебаний CH_3 -групп (2950, 2915, 1480 см^{-1}) в согласии с данными [4]. По данным [4] максимальная скорость разложения ТМА-формы в токе N_2 (ДТА-анализ) наблюдается при 410° , однако уменьшение интенсивности полос ТМА-катионов по спектральным данным наблюдается при вакуумной обработке образца уже при $100-200^\circ$. По данным настоящей работы ТМА-катионы более устойчивы и не подвергаются разложению ниже 300° . Несколько непонятно изменение ИК-спектра при температуре обработки 300° . Однако, если предположить, что при получении ТМА-формы может производиться частичный гидролиз с образованием аммиака, адсорбированного на Н-форме, иными словами спектр ТМА-оффретита можно рассматривать, вероятно, как спектр ТМА с примесью NH_4 -формы.

Формирование гидроксильного покрова из ТМА-оффретита заканчивается при температуре 450° , причем три полосы (3450, 3610, 3650 см^{-1}) принадлежат структурным ОН-группам оффретита, а полоса 3740 см^{-1} , наблюдающаяся и в спектре исходного цеолита, — силанольным Si—ОН группам примеси кремнезема или группам, расположенным на внешней поверхности цеолита. Эти последние Si—ОН группы, спектр которых не изменяется на протяжении всего разложения образца, не принимают участия в формировании и во взаимодействии с ТМА-катионами. В отличие от разложения ТМА-формы, оф-

фретита, описаного в работе [4], продукты разложения образца ТМА-оффретита, изученного в настоящей работе, сразу выходят в газовую фазу, минуя процесс метоксирования структурных ОН-групп цеолита. Рассматривая формирование гидроксильных групп в динамике, следует обратить внимание на более раннее образование ОН-групп с частотой 3030 см^{-1} (уже при 400°); это указывает на неравноценность ОН-групп в структуре цеолита, а с точки зрения кислотно-основного взаимодействия — на более слабые кислотные свойства ОН-групп с частотой 3630 см^{-1} . В соответствии с [4] протон, источником которого служит ТМА-катион, может взаимодействовать с тремя различными типами кислорода в решетке, образуя три разных типа ОН-групп.

По аналогии с отнесением ОН-групп в эрионите (а топология каркаса оффретита и эрионита аналогична), можно предположить [5], что ОН-группы, выраженные полосами поглощения 3610 и 3650 см^{-1} расположены в больших полостях, а полосами поглощения 3540 см^{-1} внутри шестичленного кислородного кольца или внутри канкринитовой ячейки.

Спектр колебания каркаса также претерпевает изменения по мере разложения ТМА-формы. Исходный спектр характеризуется полосами поглощения при $500, 590, 618, 655, 735, 750—770, 800, 1000—1230\text{ см}^{-1}$, не претерпевающими изменения вплоть до 300° (рис. 2). После разложения ТМА-формы ИК-спектр колебаний каркаса изменяется и упрощается: полоса при 500 см^{-1} расщепляется на две полосы при 460 см^{-1} и 500 см^{-1} , полоса при 590 см^{-1} сдвигается до 600 см^{-1} , полоса при 618 и 655 см^{-1} испытывает высокочастотный сдвиг до 630 и 670 см^{-1} полоса поглощения при $735—770\text{ см}^{-1}$ исчезает, а полоса при 800 см^{-1} испытывает высокочастотный сдвиг до 810 см^{-1} .

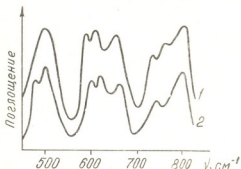


Рис. 2. ИК-спектры цеолита ТМА-оффретита в области колебаний каркаса, снятые после поэтапной термовакуумной обработки при: 1) $p=10^{-1}$, $t=25^\circ$, 2) $p=10^{-4}$, $t=450^\circ$

Согласно данным по колебаниям каркаса цеолитов [5—8] полосу поглощения в области $770—800\text{ см}^{-1}$ относят к симметричным валентным колебаниям Si—O или по внешним связям тетраэдров TO_4 в каркасной структуре, полосы в области $500—630\text{ см}^{-1}$ относят к колебаниям сдвоенных колец в цеолитной структуре; для симметричных валентных колебаний внутри тетраэдров TO_4 характерна полоса при 670 см^{-1} и наконец, антисимметричные валентные колебания по внешним связям тетраэдров и внутри тетраэдров характеризуются полосами поглощения при $1000—1230\text{ см}^{-1}$. Полоса деформационных колебаний T—O при 460 см^{-1} хорошо проявляется в спектре лишь после прогрева цеолита. Характеристические колебания каркаса (цепочные колебания или колебания сдвоенных колец) в области $500—650\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о полном сохранении структуры цеолита после декатионирования, однако изменения в спектре при удалении катиона ТМА в согласии с [6] свидетельствуют о сильном влиянии катиона (в данном случае ТМА) на спектр колебаний каркаса. Это влияние может быть двоякого рода: а) ТМА-катион оказывает сильное коллективное влияние на решетку цеолита через изменение полярности связей в T—O в тетраэдрах TO_4 ; такое влияние было обнаружено в [6] и заклю-



чалось в обратимом смещении полос поглощения каркаса при адсорбции аммиака, пропилена и воды; б) при разложении крупных по размерам ТМА-катионов могут протекать некоторые изменения параметра решетки, что также будет сказываться на колебательном спектре каркаса оффретита.

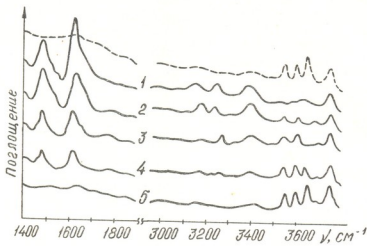


Рис. 3. ИК-спектры декационированной формы цеолита оффретита после: 1) адсорбции аммиака, при $p=25$ тор, $t=20^\circ$ и последующей термовакуумной обработки при: 2) $p=10^{-4}$, $t=100^\circ$; 3) $p=10^{-4}$, $t=200^\circ$; 4) $p=10^{-4}$, $t=300^\circ$; 5) $p=10^{-4}$, $t=400^\circ$

Адсорбция NH_3 на H-форме оффретита при 20° приводит к появлению в спектре полос поглощения при 1480, 1630, 3150, 3240 (широкая), 3370 (max) (рис. 3); полосы поглощения структурных OH-групп цеолита после адсорбции исчезли из спектра, а полоса поглощения силикольных OH-групп при 3740 см^{-1} осталась без изменений. Откачка адсорбированной фазы при 100° сопровождается смещением полосы при 3150 см^{-1} , уменьшением интенсивности полосы 3240 см^{-1} и возникновением слабых полос при 3550 , 3610 и 3680 см^{-1} . Десорбция при 200° приводит к дальнейшему усилению поглощения в области $3550\text{—}3680\text{ см}^{-1}$, уменьшению интенсивности полос 1480, 1630, 3190 и 3380 см^{-1} и смещению полосы при 3240 и 3270 см^{-1} . После термодесорбции при 300° интенсивность полос 1480, 1630, 3190, 3270 и 3380 см^{-1} уменьшается, а полос при $3550\text{—}3680\text{ см}^{-1}$ увеличивается. Наконец, нагревание при 400° полностью восстанавливает исходный спектр. Можно сделать вывод, что адсорбция аммиака протекает быстро уже при 20° и сопровождается взаимодействием со всеми тремя типами OH-групп, которые по аммиаку являются все кислотными. Именно основные свойства аммиака и малые размеры его молекул являются причиной вовлечения в реакцию всех OH-групп, не давая прокоя), 3370 (max) (рис. 3); полосы поглощения структурных OH-групп на, которой отвечает полоса при 3740 см^{-1} , является не кислотной. В системе $NH_3\text{—}H$ -форма оффретита наблюдается три типа взаимодействия:

1) Физически адсорбированный аммиак характеризуется полосой деформационных колебаний N—H при 1630 см^{-1} и полосой валентных колебаний NH_3 (адс) при 3240 и 3270 см^{-1} [4]; частоты этих физически адсорбированных молекул несколько смещены по сравнению с известными частотами в ИК-спектре молекул, физически адсорбированных на поверхности окислов [9], что объясняется, по-видимому, сильным си-



ловым полем в узких каналах оффретита и межмолекулярным взаимодействием. Физически адсорбированные молекулы аммиака удаляются десорбцией при 100°;

2) Ион аммония NH_4^+ , возникающий при адсорбции NH_3 на всех трех типах ОН-групп, образуется уже при комнатной температуре и характеризуется полосами поглощения деформационных колебаний NH_4^+ при 1480 см^{-1} и валентных колебаний N—H в NH_4^+ -ионе при $3150\text{—}3190\text{ см}^{-1}$. Ион аммония полностью разлагается выше 300°, т. е. тогда, когда восстанавливается спектр ОН-групп. Сопоставление данных по ДТА аммонийных форм различных типов цеолитов позволяет изобразить следующий ряд термостабильности NH_4X (250°) [10, 11] $< NH_4Y$ (325°) $< NH_4OFF/3/ < NH_4\Theta$ (450°) [12] $< NH_4M$ (500°) [13]. В этом ряду, в котором отношение SiO_2/Al_2O_3 растет, растет и прочность связи NH_4^+ -иона с решеткой цеолита, отражая кислотно-основную природу взаимодействия. Следовательно, протонная кислотность H-формы оффретита больше, чем цеолита типа Y, но меньше, чем цеолита типа эрионита.

3) Как известно, полосы поглощения физически адсорбированного аммиака налагаются на полосы поглощения NH_3 , связанного с поверхностью координационной связью [9]. Критерием обычно является термостабильность соответствующих полос поглощения, поскольку при повышенных температурах на поверхности могут оставаться только координационно связанные (т. е. хемосорбированные), а не физически адсорбированные молекулы. Молекулы NH_3 , адсорбированные на льюисовских центрах оффретита, обнаруживают в ИК-спектре полосы поглощения деформационных колебаний NH_3 (адс.) при 1630 и валентные колебания N—H в NH_3 (адс.) при 3270 и 3380 см^{-1} [4]. Удаление координационно связанного NH_3 протекает в той же области температур, что и разложение иона аммония. Так как данный образец оффретита по условиям синтеза кроме ТМА, содержит также ионы калия и натрия, полосы поглощения координационно связанного аммиака обусловлены наличием этих катионов и льюисовскими кислотными центрами. В отличие от [4] льюисовские центры в данном образце связаны не с процессом дегидроксилирования (он протекает выше 600°), а возникают после вакуумной обработки образца при 450° ; не исключено, что эти центры возникли в цеолите в процессе синтеза ТМА-формы.

Тбилисский государственный университет Поступило 15.IV.1978

შ. სიღაშინიძე, ზ. ციციშვილი, ვ. იაკობონი, ლ. ლაშვირი, ი. იაშვილი, ვ. ზვილავა

Н-ფორმების ფორმირებისა და მისი მუხვური თვისებების რ-საპროსკოპიის მეთოდით შესწავლა

რეზიუმე

რ-სპექტროსკოპიის მეთოდით შესწავლილია H-ფორმების ფორმირება მისი ტეტრამეთილამონიუმის (ტმამ) ფორმიდან და ამიაკის ადსორბცია H-ფორმაზე.

ტმამ—OFF ცეოლითის ეტაპური თერმულ-ვაკუუმური დამუშავების შემდეგ დადგინდა, რომ 20°სა და $p=10^{-4}$ ტორ პირობებში 1650 სმ^{-1}



შთანთქმის ზოლის ინტენსივობის შემცირება გაპირობებულია მოლეკულური ადსორბირებული წყლის მოცილებით.

ტმპ-ფორმის დაშლა წარმოებს მაღალი ($>300^\circ$) ტემპერატურის პირობებში, რაც იწვევს ნიმუშის *o. წ.* სპექტრის ცვლილებებს. ტმპ კატიონების სრულ მოცილებას თან ახლავს სავალენტო რხევების უბანში პიდროქსილური ჯგუფების მკვეთრი შთანთქმის ზოლების გამოძვლავნება (3540, 3610, 3650, 3740 სმ⁻¹).

ამიაკის ადსორბციამ და ნიმუშის შემდგომმა დამუშავებამ სხვადასხვა წნევისა და ტემპერატურის პირობებში ($t=100^\circ, 200^\circ, 300^\circ, 400^\circ$ და $p=10^{-4}$ ტორ) გვიჩვენა, რომ უკვე 20° -ზე ამიაკის ადსორბცია მიმდინარეობს საკმაოდ ძლიერად, რომელსაც თან სდევს ურთიერთქმედება სამი ტიპის OH-ჯგუფებთან, რომელიც ამიაკის — ძლიერი ფუძის მიხედვით — ყველა მკვეთრია, გარდა 3750 სმ⁻¹ შთანთქმის ზოლის მქონე OH-ჯგუფებისა.

SH. I SIDAMONIDZE, G. V. TSITSISHVILI, V. I. YAKERSON, L. I. LAFER,
I. I. IASHVILI, M. N. GVILAVA

STUDIES OF FORMATION OF H-OFFRETITE AND ITS ACIDIC PROPERTIES BY USING IR-SPECTROSCOPY

Summary

IR-spectroscopy was used to study formation of H-offretite from tetramethyl ammonium (TMA) form of offretite and ammonia adsorption from this form of H-offretite.

Step by step thermal vacuum treatment of TMA-OFF sample showed that at 20°C and residual pressure $p=10^{-4}$ a decrease of the intensity of the 1650 cm^{-1} absorption band was caused by removal of molecularly adsorbed water.

Degradation of TMA-form of offretite is observed at the temperature 300° and when the sample is heated at 400° the change of IR-spectrum is related with the further decomposition of TMA cations.

A complete disappearance of absorption bands for TMA cations at 450° is followed by appearance of distinct absorption bands of hydroxyl groups ($3540, 3610, 3650, 3740\text{ cm}^{-1}$).

Characteristic oscillations of the core in the range of $500-650\text{ cm}^{-1}$ show a complete conservation of the zeolite structure after decationization, however, changes in the spectrum when TMA cation is removed show a strong influence of the cation on core oscillation spectrum.

Adsorption of ammonia and the following thermal vacuum treatment of the sample (at $t=100^\circ, 200^\circ, 300^\circ, 400^\circ$ and $p=10^{-4}$) show that ammonia adsorption proceed already fast at 20° and is accompanied by interaction with three types of OH-groups being all acidic with respect to ammonia, the latter is a strong base, except OH-groups with the absorption bands 3740 cm^{-1} .



1. Aillo R., Bagger R. M. J. Chem. Soc., Section A, 1470—1475 (1970).
2. Сидамонидзе Ш. И., Иашвили И. И., Гвилава М. Н. Изв. АН ГССР, сер. хим., 3, 228 (1978).
3. Whyte T. E., Wu E. L., Kerr G. T., Venuto P. V. J. Catal. 20, 88 (1971).
4. Wu E. L., Whyte T. E., Venuto P. V. J. Catal., 21, 384 (1971).
5. Набиев Б. А. ИОХ АН СССР. Кандидатская диссертация, 1976.
6. Шикунов Б. И., Ладе Л. И., Якерсон В. И., Мишин О. О., Рубинштейн А. М. Изв. АН СССР, сер. хим. 204, (1972).
7. Flanigen E. M., Khatami H., Szymanski U. A. The Sec. Int. conf. of Mol. Sieves, Worcester USA, (1970).
8. Набиев Б. А., Лафер Л. И., Якерсон В. И., Рубинштейн А. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1017, (1975).
9. Литтл А. Л., Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., «Мир», 46, 238, 1969.
10. Жданов С. П., Киселев А. В., Лыгин В. И., Титова Т. И. Сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, «Наука», 53, (1965).
11. Жданов С. П., Киселев А. В., Лыгин В. И., Титова Т. И. ЖДХ, 38, 2408 (1964).
12. Рискин Я. И., Жданов С. П., Гессен И. В., Митропольский Н. А., Ставицкая Т. П., Шубаева М. А. Теор. exper. химия, 3, 324 (1967).
13. Шикунов Т. И., Мишин И. В., Пилоян Г. А., Клячко-Гурвич А. Л., Лафер Л. И., Якерсон В. И., Рубинштейн А. М. Изв. АН СССР, 767, (1973).



УДК 541.147:542.943

К. Б. ИОСЕЛИАНИ, И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ, Н. Ф. ДЖАНИБЕКОВ

МЕХАНИЗМ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ О,О-ДИАРИЛДИТИФОСФОРНЫХ КИСЛОТ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В последнее время соли О,О-диаридитиофосфорных кислот находят широкое применение в качестве присадок к маслам и топливам [1]. Присутствие в молекулах этих соединений различных функциональных групп придает им свойства УФ-абсорберов, антиоксидантов, термо- и фотостабилизаторов полимеров и других органических систем, что способствует расширению области их применения [2].

Установлено, что соли диалкилдитиокарбаминных кислот, тио-бисфенолов, шиффовых оснований и др. являются эффективными тушителями кислорода, находящегося в электронновозбужденном синглетном состоянии («синглетный кислород») [3].

Нами синтезированы соли [4]: О,О-дифенил-(ФДТФ), О,О-ди-п-крезил-(КДТФ), О,О-ди-п-третбутилфенил-(ТБДТФ), 2,2'-тио-бис-О,О-ди-третбутилфенил(ТБФ) и 2,2'-метилени-бис-О,О-ди-п-третбутилфенил-(МБФ) дитиофосфорных кислот (таблица 1).

Перспектива применения указанных солей для решения практически важных задач способствовала исследованию механизма их светостабилизирующего действия.

Кинетические закономерности светостабилизирующего действия исследуемых солей изучали на примере модельной системы-фотоокисления конденсированного ароматического углеводорода рубрена в бензоле, протекающего при участии синглетного кислорода [5].

Освещение растворов ($[C] = 10^{-4}$ моль/л) проводили в прямоугольных кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см. Источником световой энергии служила ртутная лампа СВД-120А, питаемая через феррорезонансный стабилизатор. Свет от лампы к образцу проходил через тепловой фильтр, затем через конденсатор и светофильтр ЖС-17, поглощающий свет $\lambda < 450$ нм. Возбуждение рубрена в указанных условиях происходило практически монохроматическим светом $\lambda = 546$ нм. Скорость фотоокисления рубрена в фотооксид определяли по изменению оптической плотности раствора при длине волны $\lambda = 525$ нм. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4А, спектры флуоресценции — на монохроматоре УМ-2.

Концентрация светостабилизаторов при определении констант скорости тушения синглетного кислорода подбиралась экспериментально и для эффективных тушителей равнялась 10^{-5} моль/л, а для других соединений изменялась в пределах $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л.

Колебания интенсивности света в экспериментах 10—15% [6].

Фотохимическое превращение рубрена в присутствии тушителей синглетного кислорода 1O_2 включает следующие элементарные стадии [5]:

- 1) $Ru + h\nu \rightarrow Ru^x \rightarrow {}^3Ru^x$
- 2) ${}^3Ru^x + {}^3O_2 \rightarrow Ru + {}^1O_2$ K_{1O_2}
- 3) $Ru + {}^1O_2 \rightarrow RuO_2$ K_r
- 4) ${}^1O_2 \rightarrow {}^3O_2$ K_d
- 5) ${}^1O_2 + Q \rightarrow \uparrow$ неактивные продукты K_q ,

где Ru , Ru^x и ${}^3Ru^x$ — невозбужденная, синглетно-возбужденная и триплетно-возбужденная молекула рубрена, 3O_2 и 1O_2 — невозбужденная и синглетно-возбужденная молекула кислорода, Q — тушитель. K_r , K_d , K_q соответственно константы скорости взаимодействия синглетного кислорода с рубреном, самопроизвольной дезактивации и тушения синглетного кислорода добавкой.

Антиокислительное действие различных присадок в зависимости от строения и наличия различных функциональных групп, наряду с тушением синглетного кислорода (стадия 5), может быть обусловлено абсорбцией возбуждающего света (эффект экранирования), тушением синглетно-возбужденных и триплетно-возбужденных молекул рубрена, а также взаимодействием с трансаннулярным фотооксидом.

Абсорбция возбуждающего света исследуемыми соединениями практически исключалась, т. к. спектры их поглощения расположены в более коротковолновой части (<450 нм), чем полоса возбуждающего света (546 нм). Для отдельных соединений длинноволновая часть поглощения достигла области 550 нм, но при используемых концентрациях доля поглощенного ими возбуждающего света была незначительной.

Измерениями флуоресцентных характеристик растворов рубрена (10^{-4} моль/л) в присутствии исследуемых солей (10^{-4} — 10^{-6} моль/л) установлено, что они слабо тушат флуоресценцию и, следовательно, процесс их взаимодействия с синглетно-возбужденными молекулами рубрена вносит незначительный вклад в общий эффект их антиокислительного действия.

Из кинетической схемы фотоокисления рубрена в присутствии тушителя синглетного кислорода следует:

$$1/\Phi_{RuO} = 1/\Phi_{1O_2} [1 + (K_d/K_r + K_q [Q]/K_r) \cdot 1/[Ru]], \quad (1)$$

где Φ_{RuO} и Φ_{1O_2} — квантовые выходы фотоокисления рубрена и образования синглетного кислорода. Следовательно, между обратной величиной квантового выхода фотоокисления $1/\Phi_{RuO}$ и обратной концентрацией рубрена $1/[Ru]$ должна существовать линейная зависимость.

Если допустить, что Q не тушит синглетный кислород, а взаимодействует только лишь с триплетно-возбужденными молекулами углерода (${}^3Ru^x + Q \xrightarrow{K_Q} Ru + Q$), то принятое в кинетической схеме равенство квантовых выходов образования синглетного кислорода и триплетно-возбужденных молекул рубрена не будет соблюдаться $\Phi_{1O_2} \neq \Phi_{{}^3Ru^x}$ и тогда [3]:

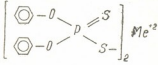
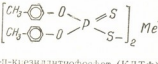
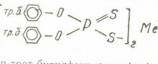
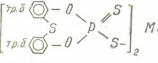
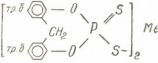
$$1/\Phi_{RuO} = 1/\Phi_{{}^3Ru^x} \cdot (1 + K_Q [Q] / K_{1O_2} [O_2]) (1 + K_d/K_r [RuO]). \quad (2)$$

В выражении (2) так же, как и в (1) должна соблюдаться линейная зависимость между $1/\Phi_{RuO}$ и $1/[Ru]$. Однако в отличие от (1), из выражения (2) следует, что величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, оказывается зависящей от $[Q]$.

Измерение квантовых выходов фотоокисления при различных концентрациях рубрена (10^{-4} — 10^{-3} моль/л) как в отсутствие, так и в присутствии солей Ni и Co (10^{-5} — $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) показали, что

Таблица 1

Значения констант скорости тушения K_1 синглетного кислорода металлическими солями 0,0-диарилдитиофосфорной, 2,2'-тио-бис- и 2,2' метилен-бис-арилдитиофосфорной кислот в бензоле

Структурная формула	Тушитель	л/моль сек
 <p>0,0-дифенилдитиофосфат (ФДТФ)</p>	ФДТФ — Ni ФДТФ — Co ФДТФ — Cu ФДТФ — Zn ФДТФ — Pb ФДТФ — Cr	$1,5 \cdot 10^9$ $1,3 \cdot 10^9$ $1,7 \cdot 10^6$ $5 \cdot 10^6$ $3,4 \cdot 10^7$ $3,2 \cdot 10^6$
 <p>0,0-ди-п-крезилдитиофосфат (КДТФ)</p>	КДТФ — Ni КДТФ — Co КДТФ — Cu	$2,3 \cdot 10^9$ $1,1 \cdot 10^9$ $2 \cdot 10^6$
 <p>0,0-ди-п-трет-бутилфенилдитиофосфат (ТБДТФ)</p>	ТБДТФ — Ni ТБДТФ — Co ТБДТФ — Cu	$2,3 \cdot 10^9$ $1,2 \cdot 10^9$ $7 \cdot 10^6$
 <p>2,2'-тио-бис-0,0-ди-п-трет-бутилфенилдитиофосфат (ТБФ)</p>	ТБФ — Ni ТБФ — Co ТБФ — Zn ТБФ — Pb	$2,2 \cdot 10^9$ $8,7 \cdot 10^8$ $4,3 \cdot 10^6$ 10^7
 <p>2,2'-метилен-бис-0,0-ди-п-третбутилфенилдитиофосфат (МБФ)</p>	МБФ — Ni МБФ — Co МБФ — Pb МБФ — Sn МБФ — Cd	$2,7 \cdot 10^8$ $1,8 \cdot 10^8$ $4,3 \cdot 10^7$ не тушат не тушат

$1/\Phi_{RuO}$ и $1/[Ru]$ наблюдается линейная зависимость. С повышением концентрации солей увеличивается угловой коэффициент прямой, но при этом величина отрезка, отмечаемого на оси ординат, и, следовательно, значение квантового выхода синглетного кислорода остаются постоянными. Кроме того, было установлено, что угловой коэффициент указанной зависимости практически не изменяется от изменения концентрации кислорода (в пределах $1,44$ — $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Эти факты сви-

детельствуют о том, что тушение триплетно-возбужденных молекул добавками, если и происходит, то в условиях экспериментов оно ничтожно.

На рисунке 1 в качестве примера приведены типичные для исследуемых соединений зависимости обратных величин квантовых выходов фотоокисления от обратной концентрации рубрена в присутствии О,О-(ди-*n*-трет-бутилфенил) дитиофосфата Ni.

Соли диарил- и диалкилдитиофосфорных кислот относят к антиокислителям, тормозящим окислительные процессы за счет разложения перекисных соединений [1, 3]. Результаты проведенных нами опытов показали, что на неглубоких стадиях превращения рубрена, когда концентрация перекиси в растворе не превышает 10^{-5} — $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, скорость процесса взаимодействия с исследуемыми добавками незначительна. Эти результаты согласуются с данными, полученными при исследовании влияния комплексных соединений диалкилдитиокарбаматов металлов [7].

Константы скорости тушения синглетного кислорода исследуемыми слоями определяли из выражения (3) [3]:

$$K_q = (K_r [Ru]_0 + K_d) / (Q) \cdot \left[\left(\frac{d[Ru]}{dt} \right)_0 \middle| \left(\frac{d[Ru]}{dt} \right)_Q - 1 \right] \quad (3)$$

где $[Ru]_0$ — начальная концентрация рубрена (10^{-4} моль/л), $(d[Ru]/dt)_0$ и $(d[Ru]/dt)_Q$ — начальные скорости превращения рубрена в

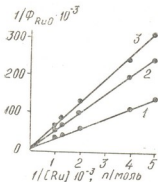


Рис. 1. Зависимость обратной величины квантового выхода фотоокисления рубрена ($1/\Phi_{RuO}$) от обратной концентрации рубрена ($1/[Ru]$) в присутствии тушителя—Q (0,0-ди-*n*-третбутилфенилдитиофосфат Ni). 1— $[Q]=0$, 2— $[Q]=10^{-5}$ моль/л, 3— $[Q]=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л

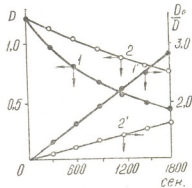


Рис. 2. Кинетические зависимости фотоокисления рубрена в бензоле при начальной концентрации 10^{-4} моль/л и их анаморфозы в отсутствие (1,1') и в присутствии (2,2') тушителя—Q (0,0-ди-*n*-третбутилфенилдитиофосфат Ni). $[Q]=10^{-5}$ моль/л

отсутствие и в присутствии добавок, которые определялись по угловому коэффициенту анаморфоз кинетических кривых, построенных в координатах $D_0/D-t$, где D_0 и D соответственно оптические плотности исходных и подвергшихся превращению растворов, t — время превращения в секундах (рис. 2).

При расчетах констант K_q , значения констант скорости фотоокисления рубрена принимались $K_r=3 \cdot 10^7$ л/моль·сек [8], а константы скорости дезактивации синглетного кислорода $K_d=28 \cdot 10^3$ сек $^{-1}$ [9]. Вычисленные значения констант K_q для исследованных соединений приведены в таблице.

Полученные данные показывают, что исследованные никелевые и кобальтовые соли О,О-дифенил-, О,О-ди-п-крезил-, О,О-ди-п-третбутилфенил-, 2,2¹-тио-бис-О,О-ди-п-третбутилфенил- и 2,2¹-метилей-бис-О,О-ди-п-третбутилфенил дитиофосфорной кислоты являются весьма эффективными тушителями синглетного кислорода, не уступающими таким общеизвестным тушителям как никелевые и кобальтовые соли ди-н-бутилдитиокарбамата и ди-изо-пропилдитиофосфата [7], Negorex А(1), Negorex В(II) [10] и др., для которых значения констант K_q в различных растворителях близки к диффузионным и изменяются в пределах (3—7)·10⁹ л/моль·сек. О,О-диарилдитиофосфаты Zn, Cu, Sn, Cr оказались малоэффективными тушителями ¹O₂.

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

Поступило 8.IX.1977

კ. იოსელიანი, ი. ედილაშვილი, ნ. ჯანიბეკოვი

0,0-დიარилდითიოფოსფორმჟავას ზოგადი კომპლექსური მარილების ფოტოქიმიურ ანტიდამჟანგველური მოქმედების მექანიზმი შესწავლილია პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადის — რუბრენის ფოტოქიმიური გარდაქმნების მაგალითზე.

რეზიუმე

0,0-დიარилდითიოფოსფორმჟავას კომპლექსური მარილების ფოტოქიმიურ რეაქციებში ანტიდამჟანგველური მოქმედების მექანიზმი შესწავლილია პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადის — რუბრენის ფოტოქიმიური გარდაქმნების მაგალითზე.

ჩატარებული კვლევების შედეგად დადგინდა, რომ 0,0-დიარилდითიოფოსფორმჟავას ნიკელისა და კობალტის კომპლექსური მარილები იწვევენ რეაქციაში მონაწილე სინგლეტური ჟანგბადის ეფექტურ ქრობას ($K_q = 1 - 2,5 \cdot 10^9$ ლ/მოლი. სეკ.). აღნიშნულ მჟავათა Zn, Cu, Pb, Cr — წარმოებულეები ამ თვალსაზრისით სუსტად გამოხატულ თვისებებს ამჟღავნებენ ($K_q = 0,5 - 3,4 \cdot 10$ ლ/მოლი. სეკ.). ყველა შესწავლილი კომპლექსური მარილები სუსტად აქრობენ რუბრენის აგზნებულ სინგლეტურ მოლეკულებს და ექსპერიმენტის პირობებში პრაქტიკულად არ ურთიერთქმედებენ ნახშირწყალბადის აგზნებულ ტრიპლეტურ მოლეკულებთან და ჟანგვის პროდუქტთან — ფოტოოქსიდთან. აღნიშნულიდან გამომდინარე გაკეთებულია დასკვნა, რომ კომპლექსური მარილების ანტიდამჟანგველური მოქმედება შესწავლილ პროცესებში ძირითადად გაპირობებულია სინგლეტური ჟანგბადის მოლეკულების ეფექტური ქრობით.

K. B. IOSELIANI, I. L. EDILASHVILI, N. F. DZANIBEKOV

MECHANISM OF ANTIOXIDIZING ACTION FOR SOME SALTS OF 0,0-DIARYL DITHIOPHOSPHORIC ACIDS IN PHOTOCHEMICAL REACTIONS

Summary

The effect of Ni, Co, Cu, Zn, Sn, Pb, Cr, Cd salts of 0,0-diphenyl-, 0,0-di-p-cresyl-, 0,0-di-p-tretbutyl phenyl- and 2,2¹-thio-bis-0,0-di-p-tretbutyl phenyl-dithiophosphoric acids on rubren photochemical oxidation was



studied. It was established that Ni and Co salts of the above-mentioned acids efficiently quench singlet excited oxygen molecules participating in the processes of oxidation. The values of rate constants for singlet oxygen quenching (Kq) by Ni and Co salts vary in the range $1-2.5 \cdot 10^9$ l/mole·sec, while Cu, Zn, Sn, Pb, Cr, Cd salts were found to be little efficient from this point of view ($Kq=0.5-3.4 \cdot 10^7$ l/mole. sec). As a result of studies of the influence of these compounds on fluorescence of the solutions it was shown that they slightly quenched singlet excited rubren molecules. The studied complex salts under the conditions of the experiments practically do not interact with triplet excited hydrocarbon molecules and transannular photooxide. A conclusion is drawn that inhibition of rubren photooxidation in the presence of Ni and Co salts of 0,0-diaryl dithiophosphoric acids is, in the main realized by the mechanism of singlet oxygen quenching.

ՏՕՇՈՂՆԵՐՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам, изд-во „Химия“, М., 1972.
2. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, изд-во «Мир», Л., 229, 1972.
3. Шляпникох В. Я., Иванов В. Б. Успехи химии, 45, 202, (1976).
4. Ахмед-заде Д. А., Джанибеков Н. Ф., Маркова Е. А. Азерб. химич. журнал, № 4, 184, (1972).
5. Stevens B., Algar B. E. G. Phys. Chem., 72, 3468, (1968).
6. Parker C. A., Proc. Roy. Soc., A 220, 104, (1953).
7. Carlsson D. G., Mendenhall G. D., Suprunchuk T., Wiles D. M. G. Amer. Chem. Soc., 94, 8960, (1972).
8. Stevens B., Perez S. R. Small R. D. Photochem. Photobiol. 19, 315, (1974).
9. Merkel P. B., Kearns D. R. J. Amer. Chem. Soc., 94, 7244, (1972).
10. Farmilo A., Wilkinson F. Photochem. Photobiol., 18, 447, (1973).



УДК 630.193.004.13

А. И. БИЧИНАШВИЛИ, Д. Н. ГОНГАДЗЕ, Э. К. ЛАБАРТКАВА,
М. Д. ОБОЛАДЗЕ

К ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Исследованию явления коррозии в металлах и сплавах посвящено много работ [1—3]. В этих работах подробно обсуждаются процессы, протекающие при коррозионной пораженности металлов и сплавов.

Однако в этих работах сравнительно мало внимания уделено изучению механизма изменения физических свойств при коррозии. Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка восполнить этот пробел, т. е. разобраться в механизме протекания процесса коррозии и сопутствующем изменении физических свойств материала — в нашем случае сплавов на основе железа.

В работе исследовались сплавы, сталь 3, сталь 65 и сталь 30×ГСНА. Образцы для исследования были изготовлены в виде «диска» (сталь 3) диаметром 39 мм и толщиной 4 мм, «параллелепипеда» (сплав 30×ГСНА) размером 25×10×5 мм и «пластины» (сталь 65) — 50×25×2 мм. В качестве агрессивных сред использовались KCl, NH₄NO₃, морская вода, воздух, нагретый до достаточно высокой температуры (~10³К).

Для исследования влияния коррозии на магнитные свойства ферромагнитных материалов нами была сконструирована несложная установка, состоящая из полый катушки с несколькими выводами и измерителя индуктивности Е7-4. Для повышения чувствительности измерительной схемы в качестве внешнего индикатора нами использовался баллистический гальванометр типа М95. В полость катушки вставляли сначала эталонный (некоррозированный) образец и измеряли величину индуктивности L₀, затем образец подвергали коррозии в той или иной агрессивной среде, снова вставляли в зазор и измеряли индуктивность L. О степени коррозионной пораженности материала судили по величине относительного изменения индуктивности:

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1)$$

Опыты проводились многократно, для различных агрессивных сред и различной продолжительности выдержки образца в среде. Неплохая воспроизводимость результатов подобных опытов позволила предположить, что величина ϵ может служить объективным показателем степени коррозионной пораженности ферромагнитных материалов.

Для объяснения процессов, протекающих в материале при коррозии и обуславливающих изменение его магнитных свойств, парал-

дельно проводились рентгенографические исследования на дифрактометре ДРОН—2 в изучении FeK α : коррозия в сплавах связана с возникновением новой фазы, поэтому с помощью рентгенографических исследований материалов также можно судить о коррозионном состоянии материала. В качестве объективного показателя степени коррозионной пораженности материала в этом случае принимали отношение интегральных интенсивностей дифракционных линий на рентгенограмме от коррозированного $J_{кор}$ и эталонного, неповрежденного ($J_{эт}$), образцов, т. е. выражение

$$\eta = \frac{J_{кор}}{J_{эт}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Результаты экспериментов по изучению магнитных свойств и рентгенографических исследований приведены в таблице 1. Из этой таблицы видно, что различные агрессивные среды по-разному взаимодействуют со сплавами. Например, для образцов «пластина» (сталь 65) величина ϵ составляет 7,7% в среде NH_4NO_3 , в то время как те же образцы в морской воде за то же время выдержки подвергаются коррозии со степенью 4,8%. Аналогичные результаты получены и для других образцов (сталь 3 и сплав 30 ХГСНА).

Таблица 1

Относительное изменение $\frac{\Delta L}{L_0}$ и $\frac{J_{кор}}{J_{эт}}$ в различных средах

Тип образца	Состояние образца	$\frac{\Delta L}{L_0}$	$\frac{J_{кор}}{J_{эт}}$	Примечание
Диск	некоррозионный	0	0	
"	коррозионный в среде NH_4NO_3	3,4	3,2	выпадает новая фаза Fe_3O_4
"	коррозионный в среде KCl	0,8	0,2	выпадает новая фаза Fe_2O_3
параллелепипед	некоррозионный	0	0	
"	коррозионный в морской воде	4,8	4,6	выпадает новая фаза Fe_3O_4
"	коррозионный в NH_4NO_3	7,7	7,1	выделяется фаза Fe_3O_4
"	коррозионный в KCl	5,8	5,6	выделяется фаза Fe_3O_4
пластинка	некоррозионный	0	0	
"	высокотемпературная коррозия	1,7	1,5	выделяется фаза Fe_2O_3
"	высокотемпературная коррозия	1,3	1,1	выделяется фаза Fe_2O_3

На основании анализа материала проведенных нами рентгенографических исследований можно сделать заключение, что высоким значениям степени коррозионной пораженности исследуемых материалов соответствует выделение фазы Fe_3O_4 , а малым значением ее — выделение фазы Fe_2O_3 (см. табл. 1). Наблюдаются случаи, когда выделению фазы Fe_3O_4 соответствуют различные значения степени коррозионной пораженности, полученные на основе магнитных измере-

ний. Установлено, что подобное кажущееся несоответствие результатов, полученных двумя различными методами, объясняется присутствием в матрице различных количеств фазы Fe_3O_4 . Например, из той же таблицы следует, что образец типа «параллелепипед», который подвергается коррозии в агрессивных средах морской воды, NH_4NO_3 и KCl , обнаруживает наибольшую степень коррозионной пораженности во второй среде, хотя во всех случаях наблюдается выделение фазы Fe_3O_4 .

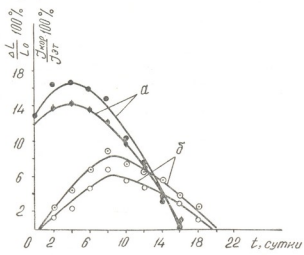


Рис. 1. Относительное изменение по времени коррозии для образцов типа «параллелепипед» (ЗОХГНА) и «пластин» (ст. 65). а) образец находился в KCl б) образец находился в NH_4NO_3

Рентгенографические исследования, в частности, сопоставление интегральных интенсивностей дают возможность установить, что именно в среде NH_4NO_3 происходит выделение фазы Fe_2O_4 в наибольшем количестве.

Кинетика процесса коррозии исследовалась на образцах типа «параллелепипед» в среде KCl (рис. 1, кривая а) и «пластин» — в среде NH_4NO_3 (рис. 1, кривая б) в течение нескольких суток. Из рисунка следует, что интенсивность протекания коррозионных процессов зависит также от времени. В частности, в исследуемых случаях на начальной стадии процесс протекает более интенсивно, а затем после достижения определенного максимума скорость коррозии уменьшается. Такую зависимость интенсивности коррозии от времени, по-видимому, можно объяснить следующим образом. В начале

протекания процесса коррозии изменяется $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$, что указывает на об-

разование новой доменной структуры, причем формирование ее происходит преимущественно по оси легкого намагничивания. Диффрактограмма, представленная на рис. 2, указывает на наличие сегрегаций атомов кислорода вокруг атомов матрицы (в данном случае — железа). Сателлиты, являющиеся результатом наличия сегрегаций в матрице железа, показаны на рис. 2б.

Увеличение продолжительности коррозии, согласно [4] приводит к росту сформировавшихся доменов и соответственно — увеличению ε . Рентгенографические исследования показывают, что возникает новая фаза Fe_3O_4 из сегрегации атомов (рис. 2в). Эта фаза имеет

стложную кубическую решетку типа «шпинели» [3] (см. линию 533 на рис. 2в). Параметр решетки этой фазы $\alpha = 8,384 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка магнетита (Fe_3O_4) содержит восемь ионов Fe^{2+} , шестнадцать ионов Fe^{3+} и тридцать два иона O^{2-} . Фаза Fe_3O_4 характеризуется ферромагнитной упорядоченностью спинов. На второй, промежуточной стадии протекания коррозии увеличивается результирующий магнитный момент, что неизбежно приводит к увеличению магнитной восприимчивости и соответственно величины ϵ .

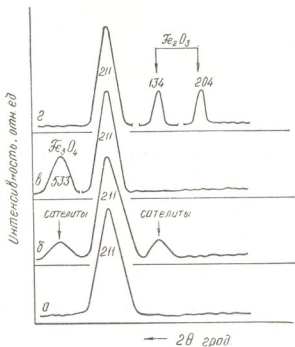


Рис. 2. Диффрактограмма образца типа «параллелепипед» сплава 30 ХГСНА а) некоррозионный; б) коррозионный: спутниковая стадия; в) коррозионный: промежуточная стадия (Fe_3O_4); г) конечная стадия (Fe_2O_3)

На конечной стадии протекания коррозии происходит уменьшение величины ϵ (рис. 1), что можно объяснить следующим образом. Рентгенографические исследования, результаты которых представлены на рис. 2, показывают, что в матрице (Fe) возникает фаза Fe_2O_3 (гематит). Диффракционные линии 134, 204 (рис. 2г) показывают, что Fe_2O_3 обладает также кубической структурой, элементарная ячейка которой содержит четыре иона Fe^{3+} и шесть ионов O^{2-} [5]. Параметр решетки составляет $5,422 \text{ \AA}$. Из литературных данных [5] известно, что фаза Fe_2O_3 обладает неполной компенсацией антиферромагнитно-упорядоченных спинов. Из изложенного следует, что на этой стадии происходит уменьшение результирующего магнитного момента. В самом деле, фаза Fe_2O_3 оказывает релаксирующее действие на фазу Fe_3O_4 и соответственно уменьшает магнитные свойства сплавов. Релаксирующее действие доменов фазы Fe_2O_3 на доменную структуру фазы Fe_3O_4 заключается в том, что она вызывает разворот доменов, приводящий к упругим напряжениям в матрице, причем упругая энергия реализуется за счет неполной компенсации антиферромагнитного упорядочения спинов. Таким образом, на этой ста-



დია პროიხოდის ჰოდლოხენი ფაზა Fe_3O_4 ანტიფერრომაგნიტური ფაზის Fe_2O_3 ი ვ კონცე ეთი სტადიი ვ მატრიცე იმეფსე რავნოფესი დუიქ ფაზ, $Fe+Fe_2O_3$, სოფრესტუფიფიფე მინიფუმი სვოფდნიი ენერჯიი.

ტაკიფ ობრაფი, ნა ოსნოფე სოფოსტაფლენიი მაგნიტნიქს ი რენტგენოგრაფიჩესკიქს ისსლეფდანიი მჟიჟო უტფერჯდთ, ქო პროცეს კოროზიი ნ სფლაფხ ნა ოსნოფე ჟეფეა პროფიტი ვ ოსნოფიფი სფლეფიფე სტადიი: ა) ოფდგოფიფელნიუფი, კჟდა ვ მატრიცე ვოზნიკაფთ ცენტრი ჰარჟენდენიი ნოფიი დოფენიი სტრუქტური; ბ) სატელლიტნიუფი, კჟდრე სოფრესტუფიფე ფორმიროფანიუფი ნოფიი დოფენიი სტრუქტური; ვ) პროფეჟუტოჩნიუფი, ხარაქტერიზოფიფიფე ვიფადენიფ ნოფიი ფაზი Fe_3O_4 , სოფრესტუფიფიფე როფუ დოფენოფ ი გ) კონეჩნიუფი, სოფრესტუფიფიფე ვოზნიკნოფენიი ფაზი Fe_2O_3 , რელაქსიი ი ჰოდლოხენი დოფენოფ, ოფრიფიფიფე კ მინიფუმი სვოფდნიი ენერჯიი სიფემი.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 16.VI.1977

ა. ბიჩინაშვილი, დ. ნონგაძე, ე. კ. ლაბარტკავა, მ. დ. ობოლადზე

რკინის უნაღწეობაში კოროზიის კინეტიკის კინეტიკის გამოკვლევის საკითხი

რეზიუმე

განხილულია ლითონების კოროზიული მედეგობის შეფასება მაგნიტური თვისებების ცვლილებების მიხედვით და რენტგენო ანალიზის მეთოდით. შემოაღნიშნული მეთოდების ერთდროულად გამოყენება საშუალებას გვაძლევს უფრო ზუსტად შევაფასოთ მაგნიტური შენადნების კოროზიულ მედეგობა და დავადგინოთ მისი ცვლილებების მიზეზი.

შესწავლილია კოროზიის მიმდინარეობის სტადიები. დადგენილია, კოროზიის პროცესის საფეხურები: მოსამზადებელი სტადია; მატრიცაში გვაქვს ახალი დომენური სტრუქტურის წარმოქმნის ცენტრები. სატელიტურ სტადიას შეესაბამება ახალი დომენური სტრუქტურების ჩამოყალიბება. საშუალოდ სტადიაზე ხდება ახალი ფაზის-მაგნეტიტის წარმოქმნა და შესაბამისი დომენების ზრდა. ბოლო სტადიას ახასიათებს ჰემატიტის ფაზის წარმოქმნა, რაც იწვევს დომენების რელაქსაციას და მათ შთანთქმას; ამ საფეხურზე გვაქვს ნერგის მინიმუმი.

დადგენილია რენტგენული და მაგნიტური გაზომვების შედეგად მიღებულ მონაცემებს შორის სიმბატური ხასიათი.

A. I. BICHINASHVILI, D. N. GONGADZE, E. K. LABARTKAVA, M. D. OBOLADZE

ON THE PROBLEM OF STUDIES OF THE CORROSION PROCESS KINETICS IN ALLOYS ON IRON BASE

Summary

Possibilities of giving estimates of corrosion state for metals by changes of their magnetic properties and by the X-ray analysis have been studied. The obtained results indicate that the application of the above-mentioned

methods in a complex permits to give more accurate estimate of the corrosion state for magnetic materials and to establish the cause of their state changes.

The stages of the corrosion process have been also studied. The following has been found: the corrosion process has a preparatory stage when centres of a new domain generation are present in the matrix; satellite stage corresponding to the new domain structure formation. An intermediate stage gives a new magnetite phase fall out corresponding to the growth of domains; a final stage corresponds to a hematite phase appearance, relaxation and domain destruction leading to the minimum of the system free energy.

The symbathic character of the results obtained by the X-ray analysis and those obtained by magnitic measurements is established.

ՎՈՅՆՈՒՄՆԵՐԻՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов, М., 1968.
 2. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов, М., 1959.
 3. Окисление металлов, Под ред. Ж. Бенара. ИЛ, М., 1968.
 4. Кителль Ч. Введение в физику твердого тела, ИЛ, М., 1957.
 5. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. ИЛ, М., 1969.
-

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.2/8,669.3.046.43 (088.8)

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Т. П. ГЕЛЕНШВИЛИ, А. К. ОРЛОВ,
И. Н. ПИСКУНОВ, Р. Д. ЧАГЕЛИШВИЛИ

СЕГРЕГАЦИОННЫЙ ОБЖИГ КЕКОВ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА НА УКРУПНЕННОЙ УСТАНОВКЕ

Для подтверждения в более крупном масштабе результатов лабораторных технологических исследований [1], показавших возможность извлечения меди, серебра и золота из кеков автоклавно-выщелачивания халькопиритного концентрата Маднеульского горно-обогатительного комбината при использовании сегрегационного обжига, были проведены опыты на укрупненно-лабораторной установке непрерывного действия (рис. 1), основным рабочим органом которой является трубчатый вращающийся реактор с наружным электрообогревом (длина реактора 1040 мм, диаметр 400 мм, скорость вращения реактора от 10 до 60 об/мин).

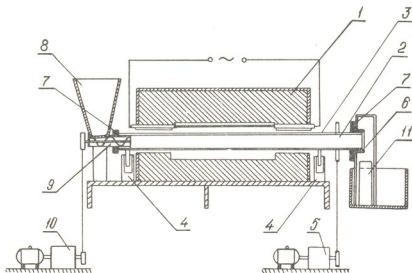


Рис. 1. Схема укрупненно-лабораторной установки для сегрегационного обжига. 1 — электрическая печь, 2 — корпус реактора (труба из нержавеющей стали); 3 — футеровка реактора (фарфоровая труба); 4 — опорные ролики; 5 — привод печи; 6 — ограничительное кольцо; 7 — сальниковое уплотнение; 8 — загрузочный бункер; 9 — шнековый питатель; 10 — привод питателя; 11 — разгрузочная коробка

Загрузка шихты в печь производится шнековым питателем (9), сменные шкивы привода которого позволяют изменять скорость за-

Таблица 1

Результаты флотационного разделения продукта сегрегационного обогащения укрупненно-лабораторного опыта при скорости загрузки шихты 0,7 кг/час

Наименование	Вес, г	Выход, %	Содержание, %										Распределение, %			
			Cu	Fe	Ag	Au	S _{общ}	S _{SO₄}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cu	Fe	Ag	Au
Концентрат I	27,0	3,7	21,72	25,36	734,9	26,7	7,1	1,34	5,72	6,59	4,8	0,08	84,5	2,2	69,7	64,5
Пром. продукт I	34,5	4,8	0,26	46,70	18,96	2,0	—	—	—	—	—	—	1,3	5,1	2,3	6,2
Концентрат II	6,0	0,8	0,70	43,82	36,04	5,0	—	—	—	—	—	—	0,6	8,3	0,8	2,7
Пром. продукт II	21,2	2,9	0,24	49,57	16,27	2,0	—	—	—	—	—	—	0,7	3,4	1,2	3,8
Хвосты	636,8	87,8	0,14	40,23	11,62	0,40	1,64	1,53	24,0	5,16	5,98	0,18	12,9	81,0	26,0	22,8
Исходный материал*	725,5	100	0,35	43,56	29,22	1,54	1,78	1,53	22,09	4,9	6,28	0,17	100	100	100	100

Примечание: * Содержание Cu, Fe, Ag, Au в исходном материале рассчитано по суммарному количеству этих элементов в продуктах флотационного разделения, в остальных случаях приведены данные химического анализа.

Таблица 2

Результаты флотационного разделения продукта сгруппированного обжига укрупненно-лабораторного сырья при скорости загрузки шихты 1,4 кг/час

Наименование	Дес. г	Выход, %	Содержание, %										Распределение, %			
			Ca	Fe	Ag	As	S _{total}	S _{SO₄}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ca	Fe	Ag	As
Концентрат I	40,7	3,3	23,46	24,33	777,0	36,4	6,47	1,34	5,52	4,46	4,2	0,2	79,7	2,0	75,9	74,1
Пром. продукт I	87,0	7,0	0,34	6,43	12,5	1,67	—	—	—	—	—	—	2,2	8,1	2,6	7,3
Концентрат II	7,5	0,6	1,7	46,15	62,0	3,33	—	—	—	—	—	—	1,1	0,7	1,1	1,2
Пром. продукт II	44,1	3,6	0,3	47,00	12,5	0,67	—	—	—	—	—	—	1,1	4,1	1,3	1,5
Хвосты	1660,0	85,5	0,18	40,26	7,5	0,3	1,76	1,71	22,5	5,29	5,68	0,19	15,9	85,1	19,1	15,9
Исходный материал	1239,3	100	0,96	40,44	33,6	1,6	2,0	1,96	21,9	4,78	6,24	0,18	100	100	100	100

рузки шихты в пределах 0,5—3 кг/час. Герметизация загрузочного и разгрузочного концов печи в местах контакта вращающегося реактора с неподвижными частями обеспечивается сальниковыми уплотнениями (7), в которых использована специальная набивка. Помимо этого, для вытеснения воздуха из реактора в начальный период работы в загрузочный и разгрузочный концы подается азот.

Устройство разгрузочного бункера (11) таково, что обеспечивается разгрузка продукта обжига как в сухом виде, так и в воду. Регулирование степени заполнения печи материалом может производиться изменением угла наклона реактора и диаметра разгрузочного отверстия.

Использованные в опытах кеки автоклавного выщелачивания по данным химического анализа содержали, %: меди — 0,86; железа — 35,2; серы общей — 6,58 (в том числе сульфатной 4,1); кремнезема 19,67; окиси кальция 5,42; окиси магния 0,15; глинозема 4,04; серебра 32 г/т; золота 2 г/т. Предварительно кеки подвергали окислительному обжигу в муфельной печи при 800—900°C с получением огарка, содержащего 3,78% серы (в том числе 3,65% серы сульфатной).

В опытах использовали хлористый натрий классификации «чда» и антрацит крупностью 250 мкм, расход которых составлял соответственно 1 и 1,5% от веса огарка. Температуру в средней зоне поддерживали около 850°C.

Было проведено две серии опытов при скорости вращения реактора около 10 об/мин и скорости загрузки шихты в печь 0,7 и 1,4 кг/час. Степень заполнения печи шихтой — около 20%.

В соответствии с принятым режимом загрузки шихты и работы печи время пребывания шихты в реакционной зоне составляло около 60 мин в первом случае и около 30 мин во втором. Для поддержания небольшого давления печи в загрузочную коробку в процессе опыта подавался азот с расходом около 1 дм³/мин.

Выгруженный из печи материал был подвергнут флотационному разделению при ранее принятом реагентном режиме (расход бутилового ксантогената калия 100 г/т, соснового масла 50 г/т, pH флотации 8—11) с перечислкой концентратов основной и контрольной флотации [1].

Из результатов опытов (табл. 1, 2) можно заключить, что увеличение скорости загрузки шихты в печь с 0,7 до 1,4 кг/час и соответственно сокращение времени пребывания шихты в печи вдвое не привело к ухудшению результатов флотационного разделения продукта сегрегационного обжига.

Первые флотационные концентраты при выходе менее 4% от продукта обжига содержат 21,7—23,5% меди. В них извлекается 80—85% меди, 70—76% серебра и 65—74% золота. Хвосты флотации получают с достаточно низким содержанием меди (0,14—0,18%). Выход их совместно с бедными промпродуктами обогащения составляет 95—96% от огарка сегрегационного обжига. Переход железа и кремнезема в первом флотационном концентрате значительно меньше его выхода. Из сравнения содержания серы в исходном огарке и продукте сегрегационного обжига следует, что около 45—50% серы из шихты уходит вместе с другими газами, образующимися при сегрегационном обжиге.

Исследование фазового состава продуктов сегрегационного обжига и полученных флотоконцентратов показало, что в продуктах сегрегации присутствуют гематит, магнетит, халькозин и высокотемпературная модификация халькозина—дигенит.

В богатых концентратах медь преимущественно находится в форме дигенита и халькозина, при этом соотношение в них меди и сульфидной серы близко к соотношению этих элементов в соединении

Cu_2S . В небольшом количестве присутствует свободная медь, вкрапленная в массу сульфида меди.

Первый концентрат пригоден для непосредственной плавления в смеси с сульфидными медными концентратами. Второй концентрат, сходный по содержанию меди с исходными кеками, целесообразно возвращать на стадию окислительного обжига. Промпродукты, содержащие менее 0,3% меди, вместе с хвостами флотации могут быть направлены на дополнительную переработку для извлечения железа.

Таким образом, результатами укрупненно-лабораторных опытов в трубчатой вращающейся печи непрерывного действия подтверждена возможность успешной переработки кеков автоклавного выщелачивания халькопиритного концентрата из руды месторождения Маднеули с использованием сегрегационного обжига.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН СССР

Поступило 3.II.1978

ბ. გაფრინდაშვილი, თ. გელეიშვილი, ა. ორლოვი, ი. პისაუნოვი, რ. ჩაბელიშვილი

ქალკობიტიის კონცენტრატის ავტოკლავური გამოტუტვის კვალების სავარაგაციული გამოწვა უწყვეტი ქმედების მილისებრ მბრუნავ ლუმელში

რ ე ზ ი უ მ ე

მადნეულის საბადოს ქალკობიტიული კონცენტრატის ავტოკლავური გამოტუტვის კეკების სეგრეგაციული გამოწვის გამსხვილებულმა ცდებმა, რომელიც ჩატარდა უწყვეტი ქმედების მილისებრ მბრუნავ ლუმელში, დაამტკიცა კეკების გადამუშავების შესაძლებლობა სეგრეგაციის პროცესის გამოყენებით.

რკინის კეკების წინასწარი დამყანგველი გამოწვის შემდეგ ექსპერიმენტები სეგრეგაციულ გამოწვაზე ჩატარდა 850°C-ზე, 1% ნატრიუმის ქლორიდისა და 1,5% ანტრაციტის დამატებით.

ჩატარებულა ცდების ორი სერია. ლუმელში კაზმის ჩატვირთვის სიჩქარე პირველ სერიაში იყო 0,7, ხოლო მეორეში — 1,4 კგ/სთ. კაზმის დაყოვნება სარეაქციო ზონაში შესაბამისად იყო 60 და 30 წთ.

ლუმელში კაზმის ჩატვირთვის სიჩქარის ორჯერ გაზრდას და კაზმის დაყოვნების ორჯერ შემცირებას სეგრეგაციის პროდუქტის ფლოტაციური გაყოფის შედეგებზე უარყოფითი გავლენა არ მოუხდენია.

დადგენილია, რომ 0,86% Cu, 32 გ/ტ Ag და 2 გ/ტ Au შემცველ ქალკობიტიული კონცენტრატის ავტოკლავური გამოტუტვის კეკების სეგრეგაციული გამოწვის პროდუქტის ფლოტაციური გამდიდრებით მიიღება პირველადი კონცენტრატი 21,7—23,5% Cu, 735—776 გ/ტ Ag და 27—37 გ/ტ Au შემცველობით. კონცენტრატის გამოსავალ ~4%-ს შეადგენს, ხოლო მასში აღნიშნული მეტალების ანალოგების ხარისხი შესაბამისად არის 80—85, 70—76 და 65—75%. ფლოტაციის კუდებში სპილენძის შემცველობა არის 0,14—0,18%, ხოლო მისი გამოსავალი ფლოტაციური გამდიდრების დარიბ თანამდებ პროდუქტებთან ერთად გამოწვის პროდუქტის 95—96% აღწევს.

SEGREGATION ROASTING OF CAKES OF AUTOCLAVE
LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE USING
A CONTINUOUS ENLARGED INSTALLATION

Summary

Enlarged-laboratory tests of segregation roasting of cakes of autoclave leaching of chalcopyrite concentrate from Madneuli mining concentrating mill, carried out in a rotating tube furnace of continuous functioning with an external electric heating confirmed the possibility of reprocessing of the considered raw material with the use of segregation roasting.

An oxidizing roasting of cakes followed segregation roasting at 850°C, consumption of sodium chloride 1% and anthracite 1.5% of the roasted piece weight. The rate of stock loading into the furnace was 0.7 and 1.4kg/h and the respective decrease of the time of the stock being in the furnace (twice) did not result in deterioration of the results of flotation separation of the segregation roasting product.

It was found that the original cakes contained 0.86% of copper, 32 g/t silver and 2g/t gold at the flotation separation of the segregation roasting product the first flotation concentrate was obtained with the content of copper 21.7—23.5%, silver 735—776g/t and gold 27—37g/t. Its yield is less than 4% of the roasting product and extraction of the above-mentioned metals from it is 80—85. 70—76, 65—74%, respectively. The content of copper in the flotation tails is 0.14—0.18% and their yield together with poor industrial products of flotation is 95—96% of the roasting product.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чагелишвили Р. Д., Орлов А. К., Пискунов И. Н. Гаприндашвили В. Н. Сообщения АН ГССР, 86, № 1, 125 (1977).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.135.6:66.916

Э. Г. ЖИЖИТАШВИЛИ

КОРРЕЛЯЦИЯ ПОТЕНЦИАЛА ТОНКОСЛОЙНОГО
ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ
РАСТВОРЕННОГО В ВИНМАТЕРИАЛАХ КИСЛОРОДА

В работе [1] показано, что тонкослойный платиновый электрод типа ЭТПП-1 (который до эксплуатации предварительно подвергался катодной поляризации) обладает электрокаталитическим свойством, позволяющим измерять потенциалы окислительно-восстановительных процессов, обусловленных количеством освоенного виноматериалом молекулярного кислорода, которое со своей стороны зависит от концентрации растворенного в вине кислорода. Представляло интерес более подробно изучить характер корреляции между величиной стационарного потенциала указанного электрода и концентрацией растворенного в виноматериале кислорода при разных температурных условиях.

Для исследования был использован виноматериал «портвейн белый». Исходное количество молекулярного кислорода в каждом исследуемом образце составляло 6—9 мг/л (технологическая разовая доза). Методика экспериментального исследования описана в работе [1].

Результаты математической обработки серии опытов показали, что вычисленные коэффициенты корреляции находятся в пределах 0,83—0,99 в интервале температур от 20 до 60°. Эти данные превышают наибольшие случайные значения коэффициентов корреляции 0,6—0,8 с уровнем значимости $\alpha=0,001$, взятым из табл. 8 [2]. Полученные значения коэффициентов линейной корреляции являются достоверными, так как они удовлетворяют условиям критерия Стьюдента о линейной зависимости. Все значения критерия, вычисленные по формуле [2], 36,47—5,36, превышают значения 3,66—4,14, взятые из таблицы VII [2]. На основании приведенных данных, корреляционную связь между концентрацией растворенного в исследуемых средах кислорода и значением потенциала тонкослойного платинового электрода можно выразить уравнением линии регрессии

$$E = a + b[O_2], \quad (1)$$

где E — значения стационарного потенциала электрода в мВ;

$[O_2]$ — концентрация растворенного кислорода в мг/л;

a и b — коэффициенты, которые вычисляются по методу наименьших квадратов [2, 3].

Корреляционная зависимость между значениями указанными параметрами графически изображена на рис. 1.

Расположение точек вокруг линий регрессии (рис. 1) свидетельствует о том, что колебания значений стационарного потенциала указанного электрода, вызванные различными побочными факторами, невелики и не затушевывают основную линейную зависимость между функцией (E) и аргументом (O₂) в виноматериале при температурах 20, 40, 60°C (линии 1, 2, 3). Все представленные на рис. 1 линии регрессии показывают, что с уменьшением концентрации растворенного в исследуемых средах кислорода стационарный потенциал на указанном электроде постепенно смещается в катодном направлении. Из этого вытекает, что скорость ионизации адсорбированного на электроде кислорода является линейной функцией концентрации растворенного в объеме виноматериала кислорода.

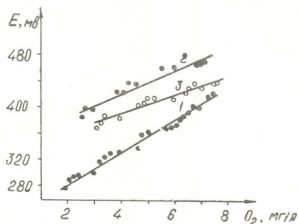


Рис. 1. Корреляция между стационарным потенциалом тонкослойного платинового электрода и содержанием кислорода в объеме виноматериала. 1— при 20°C, 2— при 40°C, 3— при 60°C

Подставляя в уравнение (1) значения коэффициентов линии и регрессии — а и б, вычисленные по экспериментальным данным, в случае взятого виноматериала получаем:

$$\text{при } 20^\circ\text{C} \quad E_1 = 224,47 + 27,87 (O_2), \quad (2)$$

$$\text{при } 40^\circ\text{C} \quad E_2 = 333,47 + 21,94 (O_2), \quad (3)$$

$$\text{при } 60^\circ\text{C} \quad E_3 = 339,6 + 14,6 (O_2). \quad (4)$$

Тут же надо отметить, что коэффициенты а и б уравнения (1) в разных виноматериалах (в зависимости от степени окисленности последних) принимают соответствующие числовые значения. Графически представленные экспериментальные данные (рис. 1) хорошо описываются соответствующими уравнениями (2)—(4). Приемлемость остаточного среднеквадратического отклонения σ для всех экспериментов проверялась по критерию Фишера и были получены следующие результаты:

Значения критерия Фишера	Для линии регрессии согласно рис 1		
	1	2	3
Вычисленные по формуле	1,06	1,02	2,41
Взятые из таблицы VII [2]	2,38	3,62	3,62

Как видно из приведенных данных, значения критерия Фишера, вычисленные по формуле [2, ст. 176], для всех проведенных экспериментов меньше значений, взятых с уровнем значимости 0,01 из таблицы VII[2]. Таким образом остаточные среднеквадратические отклонения являются ожидаемыми величинами, приемлемыми с метрологической точки зрения. Следовательно, в рассмотренных случаях, интересующая нас зависимость описывается найденными нами уравнениями (2) — (4).

Анализ экспериментальных данных дает возможность заключить, что в редокс-системах вина значения стационарного потенциала, измеряемого с помощью тонкослойного платинового электрода типа ЭТПП-1 (который до эксплуатации предварительно подвергался катодной поляризации), в каждый момент времени следует считать равным окислительно-восстановительному потенциалу исследуемого виноматериала.

Научно-исследовательский институт
автоматизации производственных
процессов в промышленности, г. Гори

Поступило 28.VII.1978

ბ. შიშილაშვილი

მოპლატინებული კლადინის ელექტროდის კორელაციის და ღვინომასალაში გახსნილი შანგაზის კონცენტრაციის შორის კორელაცია

რეზიუმე

პოტენციომეტრული მეთოდით შესწავლილია მოპლატინებული პლატინის ელექტროდის პოტენციალსა და ღვინომასალაში გახსნილი შანგაზის კონცენტრაციის შორის კორელაციის ხასიათი 20—60°C ტემპერატურის ინტერვალში. მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ აღნიშნულ პარამეტრებს შორის არსებული კორელაცია გამოისახება წრფივი განტოლებით. ამ განტოლებების კოეფიციენტები სხვადასხვა ღვინომასალებისთვის ღებულობენ სათანადო რიცხვით მნიშვნელობებს.

დადგენილია, რომ აღნიშნული ელექტროდის სტაციონარული პოტენციალი ნებისმიერ მომენტში შეესაბამება საკვლევი ღვინომასალის შანგაზ-აღდგენით პოტენციალს.

CORRELATION BETWEEN THE THIN LAYER PLATINUM
ELECTRODE POTENTIAL WITH THE CONCENTRATION OF
OXYGEN DISSOLVED IN DIFFERENT WINE MATERIALS

Summary

Potentiometric method was used to study the character of the correlation dependence between the value of the stationary potential of a thin layer platinum electrode and oxygen in wine materials over the temperature range from 20°C to 60°C. The obtained results show that there is a linear correlation dependence between the given above quantities. It is expressed by the equation of linear regression. The coefficients of this equation have numerical values corresponding to different wine materials.

It is found that the values of the stationary potential of the above-mentioned electrode correspond to oxidation-reduction potential of the studied wine material at each moment of time.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Жижилашвили Э. Г. Сообщения АН ГССР, Тбилиси, 92, 2, 1978.
2. Регина Шторм. Теория вероятностей статистики. М., 1970.
3. Лукомский Я. И. Теория корреляции и ее применение к анализу производства. М., 1961.

УДК 53.083.75

В. Р. МАЙСУРАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С целью подбора металлических конструкционных материалов в производстве электролитической двуокиси марганца нами ранее были проведены коррозионные испытания весовым методом некоторых марок нержавеющей стали в подкисленных серной кислотой растворах сульфата марганца [1].

В последние годы, как известно, в коррозионно-электрохимических исследованиях широкое распространение получил потенциостатический метод снятия анодных поляризационных кривых [2, 3].

Некоторыми авторами [4] были выполнены потенциостатические исследования сталей в растворах серной кислоты.

Например, в литературе [5] приводятся анодные потенциостатические кривые для стали ЭИ943 в 50%-ой серной кислоте при температуре 50—80°C.

Однако все эти работы выполнены в растворах серной кислоты и в среде инертного газа. Наши исследования были проведены ближе к реальным условиям производства электролитической двуокиси марганца в подкисленных серной кислотой растворах сульфата марганца при температуре 90—97°C.

Образцы исследуемых сплавов ЭИ943 и ЭП667 изготовлялись цилиндрической формы. Рабочая поверхность электродов составляла 0,1 см².

Поляризация осуществлялась с помощью потенциостата П-5827М.

Результаты исследования анодной поляризации исследуемых образцов потенциостатическим методом представлены в виде кривых в координатах φ -lg i на рисунках 1 и 2. Как видно из этих рисунков, все кривые данных сплавов начинаются участком активного растворения.

После участка активного растворения наступает торможение анодной реакции, и стали переходят в пассивное состояние. Для стали ЭИ943 потенциал пассивации $\varphi_{п}$ при кислотности 20—100 г/л H₂SO₄ имеет значение от 0,1 до 0 В, а ток пассивации $i_{п}$ меняется от 1 до 10 мА/см². Потенциал и ток полной пассивации $\varphi_{пн}$ и $i_{пн}$ соответственно 0,25—0,3 В и 0,1 и 0,4

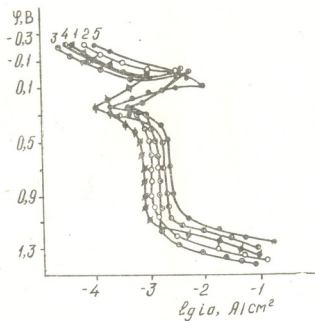


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые для стали ЭИ943 в растворе сульфата марганца (120 г/л) при температуре 95°С. Концентрация H_2SO_4 г/л: 1—20; 2—40; 3—60; 4—80; 5—100

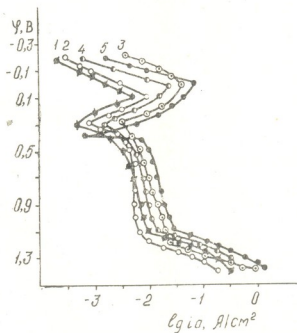


Рис. 2. Анодные потенциостатические кривые для стали ЭП667 в растворе сульфата марганца (120 г/л) при температуре 95°С. Концентрация H_2SO_4 , г/л: 1—20; 2—40; 3—60; 4—80; 5—100

მ/სმ². В случае стали ЭП667 φ_n имеет примерно такое же значение, что и для стали ЭИ943, однако i_n на порядок выше (10—90 мА/см²). $i_{\text{кр}}$ и $i_{\text{пн}}$ равны соответственно 0,3—0,35 В, и 0,5—20 мА/см². С увеличением концентрации электролита от 20 до 100 г/л i_n и $i_{\text{пн}}$ закономерно увеличиваются. Сталь ЭИ943 в интервале потенциалов 0,25—1,15 В находится в пассивном состоянии, а сталь ЭП667 находится в пассивном состоянии при потенциале 0,3—1,1 В.

При потенциалах 1,15 и 1,1 В для обеих сталей наступает процесс перепассивации — происходит значительный рост скорости растворения металла с увеличением потенциала. Эти значения потенциалов соответствуют началу процесса анодного выделения кислорода и растворения сплава [6]:



Некоторые авторы [6, 7] объясняют явление перепассивации тем, что при достаточном повышении анодного или окислительно-восстановительного потенциала среды изменяется характер анодного процесса — образуются ионы металла высшей валентности, дающие растворимые или неустойчивые соединения, что приводит к нарушению пассивного состояния и увеличению скорости растворения металла. Для железа и хрома такими ионами являются FeO_4^{2-} и CrO_4^{2-} . Ионы высшей валентности в растворе под влиянием восстановителей и электродных процессов на металле восстанавливаются затем до трехвалентных, т. е. переходят в более устойчивую форму [8].

В рабочем электролите для получения ЭДМ-2 при температуре 90—97°C исследуемые стали ЭИ943 и ЭП667 в довольно большом интервале потенциалов находятся в пассивном состоянии, характеризующемся низкими скоростями растворения.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 25.VIII. 1978

3. მანერაჲ

ზოგიერთი უახლესი ფოლადის ელექტროქიმიური გამოკვლევა

რეზიუმე

პოტენციოსტატური მეთოდით შესწავლილია მაღალღებრივული ფოლადების ЭИ943 და ЭП667 კოროზიული მედეგობა გოგირდმჟავათა შემცვებულ მანგანუმსულფატის ხსნარებში (95—96°).

მანგანუმსულფატის კონცენტრაცია ყველა ხსნარში შეადგენს 120 გ/ლ, ხოლო გოგირდმჟავას კონცენტრაცია იცვლება 20 გ/ლ-დან 100 გ/ლ-მდე.

გამოდის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ აღნიშნულ ხსნარებში ფოლადები ЭИ943 და ЭП667 კოროზიულად საკმაოდ მედეგია და შეიძლება მათი გამოყენება საკონსტრუქციო მასალად მანგანუმის ორჯანის წარმოებაში.

STUDIES OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SCME STAINLESS
 STEELS BY POTENTIOSTATIC METHOD

Summary

Corrosion resistance of high-doped steels EI943 and EP667 was studied using the potentiostatic method in solutions of manganic sulphate (120g/l) acidified with sulphuric acid at the temperature 95—96°C.

It was established that the EI943 steel in solutions containing 20—100g/l of sulphuric acid the temperature 95°C was in a passive state over the range from 0.15 to 1.15v, while the EP667 steel over the potential range from 0.3 to 1.1v. At these potentials the studied steels are characterized by low dissolving rates.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Майсурадзе В. Р., Чахунашвили Т. А., Джапаридзе Л. Н. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 2, № 3, 273, 1976.
2. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Коррозия и защита от коррозии. т. 4, М., 30, 1975.
3. Фрейман Л. И., Макаров И. Е., Бриксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Изд. „Химия“, Л. 58, 1972.
4. Бозин Н. А., Куртепов М. М. Журнал физич. химии, т. XXXV, I, 34 (1961).
5. Бабаков А. А., Приданцев М. В. Коррозионностойкие стали и сплавы. Изд. «Металлургия», М., 215, 1971.
6. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. Изд. «Наука», 206, 1965.
7. Эванс Ю. Р. Коррозия, пассивность и защита металлов. Metallurgizdat, М.-Л., 34, 1941.
8. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Изд. «Металлургия», М., 82, 1976.

УДК 547.655

А. И. ДВАЛИШВИЛИ, Р. Ш. КЛДНАШВИЛИ, М. Ш. ВАШАКИДZE,
Р. М. ЛАГИДZE

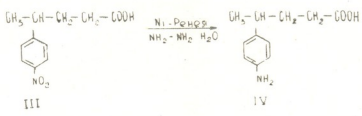
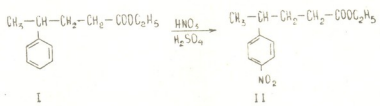
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ γ (*p*-АМИНОФЕНИЛ)- ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Благодаря успешному применению γ -аминомасляной кислоты в медицинской практике в качестве эффективного лекарственного средства «Гамалона» (аминолона) и ее разносторонней биологической активности, синтез различных аналогов этого ценного вещества и изучение их свойств в указанном направлении привлекает возрастающее внимание исследователей. В этом отношении значительный интерес представляет ее жирноароматический аналог с пара-аминофенильной группировкой в γ -положении валериановой кислоты. Ранее в целях получения соответствующего продукта поликонденсации способ синтеза γ (*p*-аминофенил)валериановой кислоты впервые был описан в работе [1]. Следует, однако, отметить, что получение самой γ -аминофенилвалериановой кислоты как по указанной методике, так и по другим способам, которые были предложены [2, 3] на основе труднодоступных исходных продуктов, связано со многими неудобствами. Особо следует подчеркнуть также, что при ее нитровании в условиях, рекомендованных в работе [1], образуется трудноразделяемая смесь *o*- и *p*-изомеров и выход γ (*p*-нитрофенил)валериановой кислоты не превышает 48%.

В отличие от рассмотренных способов синтеза γ (*p*-аминофенил)-валериановой кислоты мы осуществляли в следующей последовательности: исходные продукты — γ -фенилвалериановую кислоту и ее этиловый эфир получали на основе многотоннажного продукта промышленности основного органического синтеза 1,3-бутандиола в ранее описанных условиях [4, 5].

Нитрованием этилового эфира γ -фенилвалериановой кислоты нитрирующей смесью в CCl_4 при охлаждении ледяной водой, получен этиловый эфир γ (*p*-нитрофенил)валериановой кислоты с выходом 86%. Омыление последнего 33% соляной кислотой приводит к образованию γ (*p*-нитрофенил)валериановой кислоты с выходом 90%. Восстановлением соединения (III) гидразин-гидратом в присутствии Ni-Ренея [6] была получена γ (*p*-аминофенил)валериановая кислота с выходом 89%.

Восстановлением этилового эфира γ (*p*-нитрофенил)валериановой кислоты в указанных условиях был получен соответствующий аминоэфир, с выходом 80%, который в данной работе описан впервые.



Этиловый эфир γ -(*p*-нитрофенил) валериановой кислоты (II).

γ -фенилвалериановая кислота с т. кип. 150—151° (2,5 мм), n_D^{20} 1.5125 и ее этиловый эфир (I) с т. кип. 94—95° (1 мм), n_D^{20} 1.4910 получены в ранее описанных условиях [4, 5].

К раствору 17 г этилового эфира γ -фенилвалериановой кислоты в 10 мл CCl_4 при охлаждении ледяной водой и перемешивании добавляли малыми порциями нитрирующую смесь: 15 мл HNO_3 ($d=1,39$) и 25 мл H_2SO_4 ($d=1,84$) в течение 25 минут. Затем реакционную массу оставляли при комнатной температуре 3 часа. Кислотный слой отделяли в делительной воронке, продукт реакции разбавляли эфиром, эфирный раствор промывали водой до нейтральной реакции и сушили над Na_2SO_4 . Эфир отгоняли, и остаток фракционировали в вакууме, т. кип. 149—150 (1 мм), n_D^{20} 1.5201, d_4^{20} 1.1322, выход 86%. Найдено, %: С 62,50, 62,54; Н 7,01, 6,77; N 5,81, 5,84. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено, %: С 62,15; Н 6,77; N 5,57.

γ -(*p*-нитрофенил)валериановая кислота (III)

К 2,5 г этилового эфира (II) добавляли 20 мл 33% раствора соляной кислоты и смесь нагревали на водяной бане в течение 10 часов. Образовавшийся осадок несколько раз промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Дважды перекристаллизованный продукт имеет т. пл. 124—125°. Выход 90%. По литературным данным т. пл. 125° [1]. Найдено, %: С 59,21, 59,18; Н 5,81; 5,79; N 6,29, 6,27. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено, %: С 59,19; Н 5,83; N 6,27.

γ -(*a*-аминофенил)валериановая кислота (IV).

К раствору 4 г соединения (III) в 40 мл этанола добавляли небольшими порциями до I г катализатора Ni-Ренея в течение 2 часов. Затем смесь подогревали на водяной бане практически до прекращения выделения газов. Раствор отфильтровывали от катализатора и растворитель отгоняли. Остаток извлекали эфиром, эфир отгоняли. Оставшуюся белую порошкообразную массу несколько раз перекристаллизо-



вывали из водного этианола. Т. пл. 129—130°. Выход 89%. По литературным данным 129° [1]. Найдено, %: С 68,44, 68,19; Н 7,94, 7,96; N 7,30, 7,12. C₁₁H₁₅O₇N. Вычислено, %: С 68,39; Н 7,77; N 7,25.

Этиловый эфир γ -(*n*-аминофенил)-валериановой кислоты (V).

Восстановлением 10 г этилового эфира γ -(*n*-нитрофенил)валериановой кислоты (II) с т. кип. 149° (1 мм), n_D^{20} 1.5201, 10 мл гидразингидратом в присутствии катализатора Ni-Ренея в вышеописанных условиях получено соответствующее аминосоединение. Т. кип. 133—135° (1 мм). n_D^{20} 1.5295. Выход 80%. Найдено, %: С 70,85, 70,75; Н 8,60, 8,56; N 6,72, 6,80. C₁₃H₁₉O₂N. Вычислено, %: С 70,58; Н 8,56; N 6,33.

Хлоргидрат γ -(*n*-аминофенил)валериановой кислоты (VI) получен взаимодействием 1 г (IV) — γ -(*n*-аминофенил)валериановой кислоты с насыщенным раствором HCl в абсолютном эфире. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали сухим эфиром и перекристаллизовывали из смеси абсолютного этилового спирта и эфира (1:10). Т. пл. 200—201°. Выход 88%. Найдено, %: С 57,37, 57,19; Н 6,87, 6,80. Cl 15,23. C₁₁H₁₆O₂HCl. Вычислено, %: С 57,51; Н 6,96; Cl 15,47.

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

Поступило 16.V.1978

ა. ღვალიშვილი, რ. კლდიაშვილი, მ. ვასაკიძე, რ. ლაგიძე

γ -(*n*-ამინოფენილ) ვალერიანოვითი მჟავის ახალი მეთოდი

რეზიუმე

აღწერილია γ -(*n*-ამინოფენილ)-ვალერიანოვითი მჟავის ახალი მარტივი გზა. ნახევრები დასახელებული ნერთის ბიოლოგიური აქტივობის კვლევის ინტერესი, როგორც ცნობილი სამკურნალო საშუალების γ -ამინოვითი მჟავის სტრუქტურული ანალოგისა γ -ამინოფენილის ჯგუფის ვალერიანოვითი მჟავის γ -მდგომარეობაში.

A. J. DVALISHVILI, R. SH. KLDIASHVILI, M. SH. VASAKIDZE, R. M. LAGIDZE

A NEW METHOD FOR γ -(*n*-AMINOPHENYL)-VALERIANIC ACID OBTAINING

Summary

A new simple method for γ -(*n*-aminophenyl)-valerianic acid obtaining is described. A special attention is drawn to studies of biological activity of this compound as an analogue of well known medicinal substance γ -aminobutyric acid with an *n*-aminophenyl group in γ -position of valerianic acid.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Colonge J., Fiches E. Bull. Soc. Chim. France, 412—19 (1955).
2. Mosby N. J. Am. Chem. Soc., 74, 2564 (1952).
3. Nenitzescu K., Glatz A. M. Bull. Soc. Chim. France, 2, 218, (1961).
4. Лагидзе Д. Р., Саникидзе Н. С., Малакидзе Ю. Л. Сообщ. АН ГССР, 57, 2 (1970).
5. Лагидзе Д. Р., Талаквადзе Л. Я. Сообщ. АН ГССР, 72, I (1973).
6. Balcom D., Fursi A. J. Am. Chem. Soc., 75, 4334 (1953).

УДК541.121

В. Ю. МИНДИН, А. Ш. АВАЛИАНИ, Ц. Г. ЦИКЛАУРИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНОДНОГО ХЛОРА С МЕТАНОМ

В процессах электролиза расплавленных хлоридов с жидким катодом и нерастворимым — обычно графитовым — анодом, одной из причин, понижающих эффективность процесса, является выделение хлора на аноде, что приводит к сравнительно высокому значению анодного потенциала. Одним из возможных путей понижения этого потенциала является реализация на аноде химической реакции, результатом которой являлось бы более полное связывание выделяющегося хлора. Среди возможных деполаризаторов относительно доступным и экономически выгодным следует считать метан.

Очевидно, что в процессе взаимодействия метана с хлором следует добиваться выполнения двух условий — хлор должен быть связан возможно более полно при исключении возможности образования углеро-

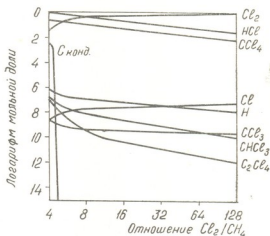


Рис. 1. Зависимость равновесного состава системы, полученной взаимодействием хлора с метаном, от соотношения хлор/метан при 600 К и 1 атм (по оси ординат — отрицательный логарифм мольной доли).

да в конденсированном состоянии. Последнее требование вызвано тем, что мелкодисперсный углерод будет загрязнять электролит и катодный металл (сплав).



В соответствии с вышеизложенными соображениями, в продолжение ранее проведенных работ по электролизу расплавов с жидкими многокомпонентными катодами [1] было предпринято исследование возможности сопряжения процесса получения катодного сплава и процесса деполаризации анода метаном.

Ниже излагаются результаты термодинамического анализа.

Термодинамический анализ процесса проводился методом минимизации энергии Гиббса системы по программам, разработанным для ЭВМ типа «Ирири» [2]. Всего в расчете учитывалось 27 компонентов, термодинамические параметры которых были заимствованы из [3].

Анализ полученных результатов для широкого спектра температур и соотношений хлор:метан показал, что при высоких температурах (1000 К) имеет место образование углерода в конденсированной форме уже при соотношениях хлор:метан=30:1, т. е. при значительном избытке хлора.

Понижение температуры до 600 К позволяет получать равновесную смесь, не содержащую углерода в конденсированном состоянии, при незначительном избытке хлора (отношение хлор:метан=4,5:1). Основными продуктами реакции в этих условиях являются четыреххлористый углерод (0,1819 мольн. доли), хлористый водород (0,7271 мольн. доли) и хлор (0,0910 мольн. доли).

Остальные компоненты присутствуют либо в следовых количествах (10⁻⁶ мольн. доли), либо практически отсутствуют (рис. 1).

Таким образом, на основе термодинамического анализа процесса взаимодействия метана с хлором в качестве рабочего режима можно рекомендовать проведение процесса при 600°К и отношении хлор:метан не менее 4,5:1.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР,
Грузинский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступило 14.VIII.1978

З. მიწლინი, ა. ავალიანი, ც. წიკლაშვი

ანოლური ქლორის მითანთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკური ანალიზი

რეზიუმე

გამღვალა ქლორიდების ელექტროლიზის დროს ანოდზე გამოყოფილი ქლორი განაპირობებს ანოდის პოტენციალის მაღალ მნიშვნელობას. ამ არასასურველი მოვლენის თავიდან აცილებისათვის მიზანშეწონილად არის ჩათვლილი ანოდური ქლორის შებოჭვა ქიმიური გზით.

დემოლარიზატორად რეკომენდებულია შედარებით ხელმისაწვდომი და იაფი ნაერთი მეთანი.

აღნიშნულთან დაკავშირებით ჩატარებულია "სისტემის — მეთანი — ქლორი" თერმოდინამიკური ანალიზი. სავარაუდოთ აღებული იყო 27 დასახელების კომპონენტი 600—1000 К ტემპერატურულ ინტერვალში.

დადგენილია, რომ წონასწორულ პირობებში ქლორის საკმაოდ სრული შებოჭვა, კონდენსირებული ნახშირბადის წარმოქმნის გარეშე ხდება შედარებით დაბალ (< 600К) ტემპერატურასა და ქლორის მაღალი (Cl₂:CH₄=4,5:1) საწყისი მოლარული კონცენტრაციის დროს.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE INTERACTION OF
ANODE CHLORINE WITH METHANE

Summary

A thermodynamic analysis of the interaction of chlorine with methane has been carried out in the wide range of chlorine: methane (in the temperature interval 600—1000K).

27 possible components are considered in the calculation.

It has been established that the formation of carbon in the condensed state is excluded at 600K and a high excess of chlorine (chlorine:methane =4,5:1).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Авалиани А. Ш., Шулая Л. Н. Сообщ. АН ГССР, 1972, 2.
 2. Миндин В. Ю. Известия АН ГССР, серия химическая, 3. 279 (1978).
 3. Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 2, изд. 2, М., Изд. АН СССР, 1962.
-

УДК 547.362.2

А. И. КАХНИАШВИЛИ, Э. Н. ЧИКОВАНИ, Д. С. ПАРДЖИКИЯ, К. В. ДОНДУА

ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ АЛКЕНИЛФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Феноксисукусные кислоты, получаемые при конденсации алкенил-фенолов с монохлоруксусной кислотой, являются биологически активными веществами и находят практическое применение в различных областях сельского хозяйства [1—6].

Исходя из вышесказанного, мы поставили перед собой задачу исследовать синтезированные нами некоторые арилоксикарбоновые кислоты на биологическую активность [7—9]. Испытание биологической активности проведено на кафедре физиологии растений Грузинского сельскохозяйственного института (в учебном хозяйстве Мухрани и Дигоми). Подвой обрабатывали 0,02% раствором стимуляторов, после чего прививки помещали в теплицу (в качестве подвоя был взят гибрид Рипария Х Берландиери, а в качестве привоя—сорт чинури). Кроме того, изучено действие основных продуктов алкенирования на грибковые заболевания пшеницы [8—10]. Испытание проводили в Грузинском филиале Всесоюзного научно-исследовательского института фитопатологии.

Таблица 1
 Выходы прививок виноградной лозы при использовании стимуляторов

№№ лп	0,02% водные растворы использованных стимуляторов	Кол-во прививок	Выходы прививок	
			Количество	%
I	1/4-карбоксиметоксифенил/-1-пентен	110	57	52
II	1/4-метоксикарбоксифенил/-1-метил-2-пентен	84	44	52,4
III	1/4-метоксикарбоксифенил/-2-гексен	110	62	56,4
IV	1/2-метил-4-метоксикарбоксифенил/-2-гексен	84	49	58
V	1/2-карбоксиметоксифенил/-1-метил-2-гексен	84	51	60,7
VI	1/4-карбоксиметоксифенил/-2-гептен	48	37	77,1
VII	5-метил-5-/3-метокси-4-карбоксиметоксифенил/1-гексен-3-ин	84	59	70
	Гетероауксин	68	30	45,6
	Контрольный вариант	91	32	35,1



Константы синтетических стиролинов

№№ п/п	Название вещества	T, кип. (P, мм)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					найдено	вычислено	C	H		C	H
I	метил-5-/3-метокси-4-окси- фенил/ 1-гексен-ани	126—128° (1)	1,0410	1,5348	66,60	63,94	77,91	7,52	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	77,78	7,40
II а, б	1/2-метил-4-оксифенил/ 2-гексен	124—125°	0,9771	1,5260	59,70	59,58	82,22	9,51	C ₁₂ H ₁₆ O	82,10	9,47
	1/3-метил-4-оксифенил/ 1-метил-2-пентен	(2)					82,18	9,39			
III а, б	1/3-метил-4-оксифенил/ 2-гексен	114—115°	0,9607	1,5270	61,60	59,58	81,75	9,75	C ₁₂ H ₁₆ O	82,06	9,47
	1/3-метил-4-оксифенил/ 1-метил-2-пентен	(2)					81,66	9,62			
IV а, б	1/4-оксифенил-2-гексен 1/4-оксифенил-1-метил-2- гексен	122—124° (2)	0,9614	1,5185	59,37	62,54	82,54	82,38	C ₁₂ H ₁₆ O	82,67	9,52
V а, б, в, г	1/3-метокси-4-оксифенил/ гексен-2	125—127° —(2)	1,0164	1,5230	61,74	61,88	75,53	8,57	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	75,70	8,78
	1/3-метокси-4-оксифе- нил-1-метил-2-пентен						75,65	8,78			
	1/4-метокси-3-оксифенил/ гексен-2										
	1/4-метокси-3-оксифенил/ 1-метил-2-пентен										



Из таблицы 1 видно, что все приведенные вещества значительно увеличивают скрастание и выход прививок виноградной лозы по сравнению с гетероауксином. Нами выявлена также связь между химическим строением и биологической активностью этих соединений. Так, например: а) феноксикарбоновые кислоты производных алкенилкрезолов более активны, чем феноксикарбоновые кислоты производных алкенилфенолов; б) увеличение алкенильного радикала усиливает биологическую активность этих кислот (I, IV, VI); в) продукты конденсации пара-замещенных алкенилфенолов с монохлоруксусной кислотой (II, VI) более эффективны, чем продукты конденсации ортозамещенных алкенилфенолов с монохлоруксусной кислотой.

В таблице 2 представлены алкенилфенолы, которые оказались эффективными против грибкового заболевания пшеницы (I, II-а, б, III-а, б, IV-а, б, V-а, б, г).

Исследования показали, что из вышеуказанных веществ в концентрации 0,1% 5-метил-5/3-метокси/4-оксифенил/-1-гексен-3-ин снижает развитие грибкового заболевания (мучнистая роса — пшеницы) на 75%, а алкенилфенолы II а, б, III а, б, IV а, б, V а, б, в, г, — на 56%.

Таким образом, показано, что продукты конденсации синтезированных алкенилфенолов с монохлоруксусной кислотой являются хорошими стимуляторами роста растений.

Тбилисский государственный университет

Поступило 14.VII.1978

ა. კახნიაშვილი, ე. ჩიქოვანი, დ. შარჯიკია, კ. დონდუა

ზოგიერთი ალკენილფენოლებისა და მათი ნაწარმების ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა

რეზიუმე

აღმოჩნდა, რომ ჩვენს მიერ სინთეზირებული ზოგიერთი არილოქსი-მარმეაეები ამჟღავნებენ ბიოლოგიურ აქტივობას. აღიერებენ მცნობის კომპონენტების შეზრდას და ვაზის ნამყენგამოსავლიანობას ჰეტეროაქსინთან შედარებით.

დადგენილია, რომ არილოქსიკარბონმეაეები მიღებული პარაჩანაცვლებული ალკენილკრეზოლებიდან უფრო აქტიურნი არიან, ვიდრე ორთოჩანაცვლებული ალკენილკრეზოლებიდან მიღებული არილოქსიკარბონმეაეები.

ალკენილფენოლების ზოგიერთი წარმომადგენლები ეფექტურნი აღმოჩნდნენ მარცვლეულ კულტურათა სოკოვანი დაავადების სამკურნალოდ.

A. I. KAKHNIASHVILI, E. M. CHIKOVANI, D. S. PARDZHIKIA,
K. V. DONDUA

STUDIES OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF SOME ALKENYL PHENOLS AND THEIR DERIVATIVES

Summary

It is shown that synthesized aryloxy-carboxylic acids cause a considerable increase of knitting and yield of graftings for vines in comparison with



heteroauxin. It is found that phenoxycarboxylic acids of alkenylkreozol derivatives in the concentration 0.02% are more active than phenoxycarboxylic acids of alkenylphenol derivatives, the activity of the former is higher by 10%.

In addition, the effect of alkenylphenols on wheat fungus disease is studied. It is shown that in the concentration 0.1% the most effective is 5-methyl-5/3-methoxy-4-oxyphenyl/1-hexan-3-in decreasing the infection by 75%.

The connection between the structure and biological activity of alkenylphenol is discussed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коберидзе А. В. Физиология растений, т. 5, М., 1958.
2. Калинин Ф. Л., Мережинский Ю. Г. Регуляторы роста растений, биохимия действия и применение. Киев, 1965.
3. Кахнашвили А. И., Бугианишвили Д. Я. ЖОРХ т. 1, вып. 1, 1043, 1965.
4. Кахнашвили А. И., Глonti Г. Ш. Труды ТГУ, т. 104, 272, 1964.
5. Кахнашвили А. И., Глonti Г. Ш. ЖОХ, т. 2, вып. 2, 98 (1966).
6. Кахнашвили А. И., Коберидзе А. В., Бендиашвили Н., Бушанишвили Д. Я. Сообщения АН ГССР, т. 57, 3 (1970)
7. Кахнашвили А. И., Чиковани Э. Н. Сообщения АН ГССР, т. 52, 2, (1968)
8. Кахнашвили А. И., Чиковани Э. Н. Сообщения АН ГССР, т. 53, 1 (1969)
9. Кахнашвили А. И., Чиковани Э. Н., Иорамашвили Д. Ш. Сообщения АН ГССР, т. 70, № 1 (1973)
10. Кахнашвили А. И., Чиковани Э. Н., Иорамашвили Д. Ш. Сообщения АН ГССР, т. 70, № 2 (1973)



УДК 661.871.16

Л. И. БАЦАНАДЗЕ, Э. Э. САРДЖВЕЛАДZE, Л. Д. ДОЛИДZE

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА (ЭДМ-2) ИЗ ОКИСНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД НИКОПОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Настоящее исследование проведено с целью уточнения возможности использования калийсодержащих окисных марганцевых руд Никопольского месторождения для производства ЭДМ-2.

Известно, что для получения ЭДМ-2, пригодной для применения в электротехнической промышленности, используются руды с ограниченным содержанием калия, так как присутствие последнего в электролите оказывает отрицательное влияние на качество получаемого продукта [1]. Содержание калия в окисной марганцевой руде Никопольского месторождения составляет $\approx 1,4\text{--}1,6\%$.

Анализ руды и полученного продукта проводился по известным в литературе методам [2]. Для определения калия и натрия был применен пламеннофотометрический метод.

Исходный электролит готовился выщелачиванием предварительно восстановленного концентрата окисной марганцевой руды, а отработанный электролит нейтрализовался выщелачиванием того же концентрата. Состав концентрата окисной марганцевой руды дается в табл. 1.

Таблица 1

Состав концентрата окисной руды I сорта Никопольского месторождения (%)

Mn ₂ O ₃	MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ti	CaO	MgO	BaO	Ni	Pb	C	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Влага
45,35	57,16	13,07	2,36	3,20	следы	0,40	1,072	0,044	0,14	0,01	следы	0,24	1,7	0,45	3,04

С целью восстановления измельченный и перемешанный концентрат руды вместе с углем (Mn:C=10:1) загружался в стальной цилиндр. Восстановление проводилось в течение одного часа в печи при температуре 800°. Степень восстановления по марганцу составляет 94,5%.

Для приготовления одного литра исходного электролита — сульфата марганца (100—120 г/л) 100 грамм восстановленного концентрата выщелачивались раствором серной кислоты (86,34 г/л) при температуре 80—90°. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Приготовленный таким образом электролит состава 116,8 г/л MnSO₄, 15 г/л H₂SO₄, 1,43 г/л K₂SO₄ подвергался электролизу. Продолжительность электролиза определялась по концентрации серной кислоты, образующейся в процессе электролиза. При достижении концентрации серной кислоты 30 г/л (через каждые семь часов) ванна от-

ключалась, обедненный по марганцу кислый электролит заменялся корректированным электролитом. Проведенные анализы растворов на содержание калия до и после электролиза показали, что при десятикратном выщелачивании концентрата отработанным электролитом концентрация ионов калия в растворе увеличивается от 0,016 моль/л до 0,02 моль/л.

Таблица 2
Электролит, полученный после выщелачивания концентрата серной кислотой

С о с т а в, г/л			Степень выщелачивания, %	
Mn ²⁺	K	Na	по Mn	по K
38,30	0,64	0,30	96,0	50,0

В табл. 3 приведены показатели электролиза при получении ЭДМ-2 из окисных марганцевых руд Никопольского месторождения.

Как видно из табл. 3, содержание калия в ЭДМ-2 не превышает 0,14% и полученная двуокись марганца представляет собой γ -модификацию.

Таблица 3
Показатели электролиза при получении ЭДМ-2 из окисных марганцевых руд Никопольского месторождения

Продолжительность электролиза, ч	Количество ЭДМ-2, г	Напряжение, В	Поверхность электродов, м ²	Выход MnO ₂ по току, %	Состав MnO ₂ , %					Модификация MnO ₂
					Mn _{общ}	Mn	K	Na	Влага	
71	296	1,8 ÷ 2,0	0,144	92	58,44	89,43	0,14	0,03	2,68	γ

Емкость элементов 336, изготовленных на основе ЭДМ, полученной из вышеуказанного электролита и испытанных при разряде на сопротивление 1170 м, составляет 1,27 Ач, что соответствует требованиям ТУ на ЭДМ-2 и совпадает с данными исследований, проведенных в ВНИИПодоброме [3].

Полученные нами результаты дают возможность заключить, что несмотря на повышенное содержание в руде калия марганцевый концентрат 1 сорта Никопольского месторождения может быть использован для получения ЭДМ-2.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН СССР

Поступило 26.VI.1978

რეზიუმე

დადგენილია, რომ ნიკოპოლის კალიუმშემცველი მადნების გამოტუტვის შედეგად მიღებული მანგანუმის ელექტროლიზური ორმანის მისაღები ხსნარი შეიცავს 0,64 გ/ლ კალიუმის იონებს. ათჯერადი გამოტუტვის შედეგად კალიუმის იონების რაოდენობა არ აღემატება 0,78 გ/ლ.

ამ ხსნარებიდან ელექტროლიზური ხერხით გამოლევილი მანგანუმის ორმანი არის γ -მოდულიკაციისა და შეიცავს 0,14% კალიუმს. პროდუქტის ელექტროქიმიური აქტიურობა აკმაყოფილებს მანგანუმის ელექტროლიზურ ორმანზე ტექნიკური პირობებით გათვალისწინებულ მოთხოვნებს.

L. I. BATSANADZE, E. E. SARDZHVELADZE, L. D. DOLIDZE

ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE (EDM-2) OBTAINING
FROM OXIDE MANGANESE ORES FROM NIKCPCL DEPCISIT

Summary

It was found that the solution for electrolyte manganese dioxide obtaining, received as a result of leaching of Nikopol ores containing potassium has 0.64g/l of potassium ions. As a result of ten fold leaching of the ore the amount of potassium ions does not exceed 0.78g/l.

Manganese dioxide obtained from these solutions contains 0.14% of potassium and is a γ -modification. By its electrochemical activity the product satisfies the requirements corresponding to the technical conditions for electrolytic manganese dioxide.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. K o s a w a A. and S o s a k i. J. Electrochem. Soc., Japan, 22, 569 (1954).
2. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, Ленинград, 1959.
3. М а р к о в а В. М., Б о г д а н о в а И. Ф., К о с а т у р о в В. Е. Сб. «Химия и технология соединений марганца», ГИПХ (1977).



УДК 546.681.3:32'185

Н. Н. ЧУДИНОВА, М. А. АВАЛИАНИ, И. В. ТАНАНАЕР

О НЕКОТОРЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТАХ ГАЛЛИЯ

Перспективность использования конденсированных фосфатов редких элементов в новейшей технике и квантовой электронике несомненна.

В работах [1—4] описаны синтезированные нами двойные конденсированные фосфаты калия—галлия.

В настоящей работе исследована система $M_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ (где $M = Li, Cs$) в интервале температур $100\text{—}500^\circ\text{C}$. Молярное отношение исходных компонентов в смеси составляло — $M_2O : Ga_2O_3 = 2,5; 5; 7,5; 10$, а отношение $P_2O_5 : Ga_2O_3$ оставалось неизменным, равным 15.

Методика эксперимента подробно описана в работе [2].

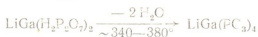
В литиевой системе при низких температурах ($150\text{—}175^\circ$) на всех четырех разрезах получены двойные кислые пирофосфаты лития-галлия $LiGa(H_2P_2O_7)_2$. По данным рентгенофазового анализа кислый пирофосфат лития-галлия выделяется на разрезах с $p = Li_2O : Ga_2O_3 = 2,5$ и 5 с примесью $GaH_2P_3O_{10} \cdot H_2O$, а с $p = 7,5$ и 10 — как чистая безпримесная фаза.

В высокотемпературной области ($275\text{—}340^\circ$) кристаллизуется двойной метафосфат $LiGa(PO_3)_4$ (разрезы с $p = 5$ и $7,5$, табл. 1). Здесь можно говорить об определенной аналогии с калиевой системой [1, 2]. На разрезе с $p = 10^*$, $LiGa(PO_3)_4$ кристаллизуется с примесью $Ga(PO_3)_3$ и область его образования смещается к более высоким температурам ($370\text{—}450^\circ$).

Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию на всех разрезах высокотемпературного полифосфата $Ga(PO_3)_3$, изоморфного $Al(PO_3)_3$ формы «С».

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий $LiGa(iH_2P_2O_7)_2$ и $LiGa(PO_3)_4$ приведены в табл. 1. Сравнение диффрактограмм, полученных для $KGa(iH_2P_2O_7)_2$, $KGa(PC_3)_4$ [2] и аналогичных соединений лития-галлия, показало, что эти соединения не изоморфны.

Термографическое исследование соединений, выделенных в литиевой системе, показало, что $LiGa(iH_2P_2O_7)_2$ при $340\text{—}380^\circ$ отщепляет конституционную воду, что приводит к конденсации аниона и образованию двойного метафосфата $LiGa(PC_3)_4$ по схеме:



Образование этого соединения подтверждено данными рентгенофазового анализа. Оно плавится около 655°C .

* В смесях с $p = 7,5$ и 10 (а в литиевой системе также с $p = 5$) выше 210° наряду с основной фазой кристаллизовалась и примесная — метафосфат щелочного металла MPO_3 , который отделяли от двойных конденсированных фосфатов галлия избирательным растворением (при слабом нагревании) в соляной кислоте (1:2).

В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ образуется двойной кислый триполифосфат двух модификаций— $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}-\text{I}$ и $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}-\text{II}$

Таблица 1

Рентгенометрические характеристики выделенных соединений

$\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$		$\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$		$\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}-\text{I}$		$\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}-\text{II}$	
J, %	$d_a, \text{Å}$	J, %	$d_a, \text{Å}$	J, %	$d_a, \text{Å}$	J, %	$d_a, \text{Å}$
100	7,08	3	7,90	34	5,98	29	7,76
46	6,46	100	6,81	33	4,77	13	5,43
16	6,06	13	6,28	24	4,36	18	4,67
18	4,59	31	5,37	100	4,11	100	3,83
35	4,14	4	5,21	55	3,45	31	3,64
20	3,88	4	4,54	47	3,20	10	3,37
15	3,81	21	4,39	85	2,98	75	3,22
18	3,74	8	4,12	47	2,54	26	2,75
22	3,50	22	3,73	14	2,86	23	2,60
33	3,45	20	3,63	20	2,83	10	2,54
32	3,30	81	3,58	48	2,78	6	2,52
95	3,22	16	3,43	36	2,74	8	2,48
26	3,05	35	3,21	15	2,46	11	2,40
18	2,98	3	2,91	15	2,42	6	2,34
9	2,88	16	2,87	10	2,37	6	2,14
23	2,74	22	2,77	15	2,21	6	2,11
10	2,66	26	2,57	10	2,13	13	2,08
12	2,49	16	2,42	20	2,10	14	1,95
8	2,37	16	2,39	10	2,03	13	1,91
9	2,21	22	2,30	22	1,99	13	1,81
15	2,14	6	2,22	20	1,93		
7	1,98	20	2,19	11	1,85		
13	1,93	4	2,08	14	1,84		
17	1,88	10	2,05	20	1,73		
9	1,85	7	2,00	9	1,70		
		7	1,92	9	1,60		
				11	1,53		
				11	1,50		
				9	1,47		

кристаллизации этого соединения несравненно шире, чем $\text{KGaHP}_3\text{O}_{10}$ [1,2]—от 150 до 380—390°C. При этом представляет определенный интерес то, что низкотемпературный кислый триполифосфат цезия—галлия (~ до 295° имеет диффрактограмму, изотипную диффрактограмме $\text{KGaHP}_3\text{O}_{10}$ —в отличие от кислых двойных триполифосфатов цезия—галлия, полученных при сравнительно высокой температуре (310—318° и выше).

На разрезе с отношением $\text{Cs}_2\text{O}:\text{Ga}_2\text{O}_3=10$ в температурной области 385—450° кристаллизуется $\text{Cs}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$ — двойной триполифосфат цезия-галлия. (Следует отметить, что в интервале 385—410°C двойной триполифосфат кристаллизуется с небольшой примесью $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}-\text{II}$).

Рентгенометрические данные для $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}-\text{I}$ и $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}-\text{II}$ приведены в табл. 1.

Из вышеизложенного можно заключить, что с увеличением ионного радиуса катиона щелочного металла при переходе от лития к цезию стабилизируется решетка кислых триполифосфатов. Это, вероятно, объясняется тем, что для данного структурного типа оптимальное сочетание трехвалентного катиона галлия с малым значением ионного радиуса 0,65 Å с крупным одновалентным катионом Cs^+ ($r_{\text{Cs}^+} + = 1,65 \text{ Å}$) что обуславливает стабильность триполифосфатов в данном температурном интервале.



Термографическое исследование показало, что кислый триполифосфат $CsGaHP_3O_{10}$ —I отщепляет конституционную воду при 560° и 600° . Продукт дегидратации плавится при 820 — 840° без потери веса.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курналова АН СССР,
Институт неорганической химии и электрохимии АН СССР

Поступило 18.VII.1978

ბ. ჩუდინოვა, მ. ავალიანი, ი. ტანანაევი

ბალეუმის ზოგადი კონდენსირებული ფოსფატის შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია ურთიერთქმედება სისტემაში $M_2O-Ga_2O_3-P_2O_5-H_2O$ (სადაც $M=Li, Cs$) $150^\circ-500^\circ$ ტემპერატურულ ინტერვალში, გამოსავალ კომპონენტთა თანფარდობის დროს: $P_2O_5: M_2O: Ga_2O_3 = 15:2,5:1; 15:5:1; 15:7,5:1; 15:10:1$.

დადგენილია ლითიუმ-გალიუმის მკევა პიროფოსფატის $LiGa(H_2P_2O_7)_2$, ლითიუმ-გალიუმის ორმაგი მეტაფოსფატის $LiGa(PO_3)_4$, ცეზიუმ-გალიუმის მკევა ტრიპოლიფოსფატის ორი მოდიფიკაციის $CsGaHP_3O_{10}$ —I და $CsGaHP_3O_{10}$ —II-ის წარმოქმნა.

ჩატარებულია მიღებულ ნერთთა ქიმიური, რენტგენოგრაფული და დიფერენციალურ-თერმული ანალიზები.

N. N. CHUDINOVA, M. A. AVALIANI, I. V. TANANAEV

ON SOME CONDENSED PHOSPHATES OF GALLIUM

Summary

Interaction has been investigated in the system $M_2O-Ga_2O_3-P_2O_5-H_2O$ (where $M=Li$ and Cs) in the temperature range $150-500^\circ C$ when the interrelation of initial components is $P_2O_5: M_2O: Ga_2O_3 = 15:2,5:1; 15:5:1; 15:7,5:1; 15:10:1$.

Production of the following complexes has been stated: acid pyrophosphate $LiGa(H_2P_2O_7)_2$, double metaphosphate $LiGa(PO_3)_4$, acid tripolyphosphate of cesium-gallium of two modifications $CsGaHP_3O_{10}$ —I and $CsGaHP_3O_{10}$ —II.

Chemical, X-ray and differential temperature analyses of produced complexes are given.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чудинова Н. Н., Тананаев И. В., Авалиани М. А. Ж. неорганические материалы, т. 13, 2234 (1977).
2. Чудинова Н. Н., Авалиани М. А., Гузеева Л. С., Тананаев И. В. Ж. неорганические материалы, т. 14, 2054 (1978).
3. Чудинова Н. Н., Авалиани М. А., Гузеева Л. С. Ж. неорганические материалы, т. 13, 2229 (1977).
4. Палкина К. К., Максимова С. И., Кузнецов В. Г., Чудинова Н. Н. Доклады АН СССР, т. 245, № 6, 1386 (1979).

УДК 541.8:678.021.172:678.049.12

Ш. В. ПИЧХАДЗЕ, Н. Р. ПАПАЛАШВИЛИ, С. М. СОШИНА

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ГЛИКОЛЕЙ

Натриевая соль альгиновой кислоты — альгинат натрия находит широкое применение в различных областях техники и, особенно, в текстильной промышленности в качестве загустителя печатных красок [1].

Настоящая работа проводилась с целью изучения деформирования водных растворов альгината натрия. Свойства их оценивались по реологическим характеристикам, которые во многом определяются специфическими свойствами самого полимера, а также добавляемых гликолей, в присутствии которых проводились эксперименты.

Растворы готовились из 2,5%-го альгината натрия, производства английской фирмы Ай-Си-Ай под торговым названием Манутекс RS, с добавлением этилен—(ЭГ), диэтилен—(ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ) в одинаковых концентрациях 100 г/л, что исключало возрастание или уменьшение структурирующего действия этих добавок на растворы альгината натрия.

Изучение реологических свойств систем проводилось при комнатной температуре ($22^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}$) на приборе Реотест-2 в интервале скоростей сдвига $3-1312 \text{ сек}^{-1}$.

У применяемых добавок (ЭГ, ДЭГ, ТЭГ) гибкость цепи молекул уменьшается с увеличением молекулярной массы.

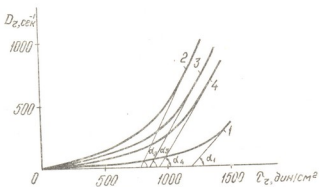


Рис. 1. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига 2,5%-ного раствора альгината натрия с различными добавками. 1. Раствор альгината натрия; 2. Раствор альгината натрия + 100 г/л ЭГ; 3. Раствор альгината натрия + 100 г/л ДЭГ; 4. Раствор альгината натрия + 100 г/л ТЭГ

Из данных рисунка 1 следует, что при одинаковых градиентах скоростей сдвига \dot{D}_r с повышением гибкости цепи молекул гликолей



напряжение сдвига системы уменьшается. Такого рода уменьшение напряжения сдвига свидетельствует о большей затрате энергии на передвижения молекул самого высокомолекулярного соединения в случае добавления вещества с менее гибкой структурой.

Для оценки степени структурированности альгината натрия по комплексной диаграмме зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига с помощью величины углов наклона кривых течения (рис. 1. α_1 ; α_2 ; α_3 ; α_4) были рассчитаны показатели динамической устойчивости структуры (ДУС) [2] как в присутствии гликолей, так и без них. Измерения показали, что чем меньше величина ДУС, тем более хрупка структура системы.

Анализ проведенных экспериментов, данные которых сведены в таблице 1, показал, что введение в раствор альгината натрия различных гликолей вызывает уменьшение динамической устойчивости структуры системы. И это уменьшение тем больше, чем меньше молекулярная масса вводимого гликоля.

Таблица 1
Реологические характеристики водных растворов альгината натрия с различными добавками

Наименование системы	ДУС	Вязкость, сп
2,5% раствор альгината натрия	8	944
2,5% раствор альгината натрия с добавлением этиленгликоля	5,4	737
2,5% раствор альгината натрия с добавлением диэтиленгликоля	5,6	752
2,5% раствор альгината натрия с добавлением триэтиленгликоля	6,0	794

Предполагается, что такого рода уменьшение величины ДУС для бинарного раствора базируется на устойчивости входящих в бинарную смесь компонентов (альгинат натрия и гликоли) и в какой-то мере зависит от гибкости структуры вводимого вещества.

Для перемещения всей макромолекулы полимера необходимо кооперированное перемещение многих сегментов. Это значит, что сопротивление, оказываемое макромолекулой в потоке, должно зависеть от ее молекулярной массы.

Вязкость систем «альгинат натрия — гликоль» (таблица 1) увеличивается по мере снижения гибкости цепи гликолей или с увеличением молекулярной массы добавляемого вещества.

Институт текстильной промышленности

Поступило 24.VII.1978

შ. ფიჩხაძე, ნ. კაკალაშვილი, ს. სომინა

ნატრიუმის ალგინატის წყალხსნარების დეფორმირების შესწავლისათვის ეთილენ-, დიეთილენ- და ტრიეთილენგლიკოლის თანამყოფობისას

რეზიუმე

ნატრიუმის ალგინატის წყალხსნარების დეფორმირების შესწავლისათვის ეთილენ-, დიეთილენ- და ტრიეთილენგლიკოლის თანამყოფობისას დადგენი-



ლია, რომ ერთი და იგივე გადაადგილების სიჩქარის გრადიენტის შემთხვევაში, გლიკოლების მოლეკულების ჯაჭვის დრეკადობის გაზრდით, გადაადგილების დაძაბულობა, სიბლანტე და სისტემის დინამიკური მდგრადობა მცირდება, რაც მოწმობს ენერჯის მეტი ხარჯის დროს მაღალმოლეკულური ნაერთის მოლეკულების გადაადგილების შემთხვევაში ნაკლებად დრეკადი სტრუქტურის მქონე ნივთიერების დამატებისას.

SH. V. PICHKHADZE, N. P. PAPALASHILI, O. M. SOSHINA

STUDIES OF RHEOLOGIC PROPERTIES OF SODIUM ALGINATES
IN THE PRESENCE OF GLYCOLS

Summary

While studying deformation of aqueous solutions of sodium alginate in the presence of ethylene-, diethylene- and triethylene glycols, it has been found that at the same gradients of shift velocity the shift strain, viscosity and dynamic stability of the structure of solutions are decreased with increasing flexibility of chains of glycol molecules showing greater energy consumption for moving molecules of most high molecular compound in case of addition of substance with less flexible structure,

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Степанов А. С. Загустители и печатные краски, Изд. «Легкая индустрия», М., 1969.
2. Садов Ф. И., Вильдт Е. О., Сафронова Л. И., Сенахова Р. В. Текстильная промышленность, 4, 59 (1967).





УДК 669.334

Р. П. ГОГОРИШВИЛИ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА ПРИ АВТОКЛАВНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МЕДНО-СУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА МАДНЕУЛИ

Селен и теллур не образуют собственных месторождений и являются спутниками. Минералы селена и теллура—это в основном селениды и теллуриды, а также самородный селен. Извлекаются они в основном при переработке серы и руд тяжелых цветных металлов.

При промышленной переработке Маднеульских медно-колчеданных руд наряду с основными продуктами получают железистые шламы, содержащие редкие элементы — селен и теллур. С целью комплексного использования этих руд необходимо изучить поведение указанных элементов при переработке медно-сульфидных концентратов.

В 1958 г. [1] впервые были проведены опыты по окислению селенидов и теллуридов меди кислородом под давлением в водных растворах щелочей.

Изучение влияния различных факторов (рН раствора, температуры, давления, времени, соотношения Т:Ж) на процесс окисления селенидов и теллуридов в кислых средах под давлением кислорода нами проведено ранее [2].

Целью данной работы является выяснение распределения селена и теллура в продуктах автоклавной переработки медно-сульфидных концентратов месторождения Маднеули.

В медно-сульфидных рудах селен и теллур находятся в виде селенидов и теллуридов меди (Cu_2Se , Cu_2Te). Известно, что селениды по своим общим характеристикам аналогичны сульфидам и теллуридам. Радиус иона Se^{2-} больше, чем S^{2-} и меньше, чем Te^{2-} , поэтому селениды быстрее окисляются кислородом воздуха, чем сульфиды, но медленнее, чем теллуриды [3]. Селениды и теллуриды плохо растворяются в серной кислоте. Видимо, этим можно объяснить то обстоятельство, что при низких давлениях в автоклаве в железистой пульпе селениды и теллуриды меди не окисляются, а при высоких давлениях (15—25 атм) и они разлагаются, и некоторая часть селена подвергается сублимации и осаждается в верхней части автоклава в элементарном виде, что было подтверждено химическим анализом. Следует отметить, что на верхних частях стенок автоклава нами была замечена осевшая черная дисперсная масса, по внешнему виду очень схожая с селенидом меди.

В таблицах 1 и 2 даны результаты рентгенографического и химического анализов вышеупомянутого соединения.

Известно, что взаимодействие селенида меди с серной кислотой при температурах до 100°C и нормальном давлении термодинамически вероятно с одновременным образованием двуокиси селена. При температуре выше 100°C и соответствующем избытке серной кислоты и давления кислорода, что сходно с нашими вышеописанными условия-

ми, возможно протекание реакции с образованием и элементарного селена [4].

Наши предположения, что селен как аналог серы будет окисляться кислородом под давлением в растворе серной кислоты до селенитов, селенатов или двуокиси селена и перейдет в раствор, не оправдались. Как показали анализы, селен перешел в раствор в незначительном количестве, а теллур полностью остался в железистой пульпе.

Таблица 1

Рентгенографический анализ автоклавной черной дисперсной массы
Рентгенограммы сняты в излучении FeK α . Образцы № 1 и № 2 дали одинаковые дебаграммы, типичные для берцелианита

№№ пп	J	V	d
1	c _p	17,2	3,27
2	с. сл.	18	3,13
3	сл.	20,2	2,8
4	с. сл.	25,5	2,25
5	с. сл.	28,7	2,01
6	сл.	30,6	1,90
7	сл.	32,2	1,82
8	сл.	33	1,78
9	сл.	34	1,73
10	c _p	45,2	1,43
11	c _p	47,2	1,32
12	сл.	55,5	1,17

Ниже приводятся данные о распределении селена и теллура в продуктах автоклавной переработки.

Таблица 2

Анализ автоклавной черной дисперсной массы

Компоненты	Найдено, %	Рассчитано на Cu ₂ Se, %
медь	61,58	61,68
селен	38,26	38,31

Халькспиритный концентрат: Se — 0,007%, Te — 0,0025%

Автоклавный кеk: Se — 0,01%, Te — 0,0042%

Автоклавный раствор: Se — 0,001%

Определение селена и теллура в пробах проводили фотоколориметрическим методом.

Как видно из анализов, основная часть селена и теллура находится в автоклавном кеке; в раствор переходит незначительная часть селена, а теллур остается в железистом кеке.

При извлечении Se и Te из железистых автоклавных кеков, в которых селен и теллур находятся в виде легко растворимых в воде, кислотах или щелочах соединений, в частности, SeO₂ и TeO₂, их разделение и выделение в элементарном виде уже не представляет больших затруднений.

Получение селена и теллура из железистых автоклавных кеков будет одним из этапов комплексной переработки медно-сульфидных концентратов Маднеули.

1. Бондин С. М. Автоклавные методы переработки минерального сырья, «Наука», М.—Л., 1964.
2. Гогорishვილი Р. П., Плаксин И. Н. Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии. Изд. «Мецниереბა», Тбилиси, 245, 1970.
3. Синдеева О. А. Минералогия, тип, месторождение и основные черты селена и теллура. Изд. АН СССР, М., 1959.
4. Цецкин В. Н., Ящук. ЖПХ, т. 35, вып. II, 2546—48 (1962).
5. Чижигов Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. Изд. «Наука», М., 1964.

6. ზოგორიშვილი

სელენისა და ტელურის განაწილება მადნეულის სპილენძის სულფიდური მადნის ავტოკლავური გადამუშავების პროდუქტებში

რეზიუმე

განოცხლებულია მადნეულის სპილენძის სულფიდური მადნის ავტოკლავური გადამუშავების პროდუქტებში სელენისა და ტელურის განაწილება. დადგენილია, რომ სელენისა და ტელურის ძირითადი მასა გროვდება რკინის კვებებში, რაც ქმნის აღნიშნულ კვებებიდან სპილენძ სულფიდური კონცენტრატის კომპლექსურ გადამუშავების სასურველ პირობას.

R. P. GOGORISHVILI

SELENIUM AND TELLURIUM BEHAVIOUR AT AUTOCLAVE LEACHING OF MADNEULI COPPER SULPHIDE CONCENTRATE

Summary

The distribution of selenium and tellurium in iron cakes after autoclave processing of Madneuli copper sulphide concentrate has been studied.

It is established that main mass of selenium and tellurium piles up in the slime of autoclave which in its turn improves complex retreatment of Madneuli copper sulphide ore.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абашидзе Э. И. № 1, 87
 Абусаматова А. № 2, 191
 Абулядзе М. К. № 3, 238
 Авалиани М. А. № 4, 373
 Агладзе Р. И. № 1 72; № 2, 270
 Авалиани А. Ш. № 4, 363
 Азатян В. В. № 1, 49; № 2, 175
 Азза Азиз Мухамед № 3, 205
 Андроникашвили Т. Г. № 2, 147; № 3, 225;
 № 3, 225; № 3, 267; № 4, 315
 Аразашвили А. И. № 4, 307
 Арешидзе Х. И. № 2, 111; № 2, 171

Б

- Баратов А. Н. № 3, 283
 Барабадзе Ш. Ш. № 2, 128
 Башкатова Н. Ф. № 3, 247
 Бацанадзе Л. И. № 4, 370
 Башкенадзе И. А. № 2, 103
 Бичинашвили А. И. № 4, 340
 Броучек Ф. И. № 1, 89
 Бугнианишвили Д. Я. № 4, 302

В

- Вашиков А. В. № 2, 135
 Вардашвили М. А. № 3, 270
 Вашакидзе М. Ш. № 4, 360

Г

- Габададзе Т. Г. № 2, 183
 Габуния К. Е. № 1, 81
 Гаджиев М. К. № 2, 128; № 2, 171
 Гавриндашвили В. Н. № 3, 280; № 4, 346
 Гвахария В. Г. № 2, 169
 Гвердцители И. М. № 2, 135; № 3, 210
 Гвилава М. Н. № 4, 327
 Гелешвили Т. П. № 4, 346
 Гиголашвили Н. Г. № 4, 322
 Гиоргадзе Н. А. № 2, 164
 Гогоршвили П. В. № 1, 13; № 1, 79; № 2,
 103, 199; № 4, 379
 Гогоршвили Р. П. № 4, 295

- Гогитидзе Н. М. № 4, 315
 Гоггадзе Д. Н. № 4, 340
 Гургенидзе З. И. № 2, 157

Д

- Далакишвили Н. З. № 3, 231
 Двалишвили А. И. № 4, 360
 Деканосидзе Г. Е. № 4, 307
 Джапаридзе Л. И. № 1, 87
 Джапаридзе К. Г. № 1, 34
 Джапаридзе Л. Н. № 2, 186
 Джанибеков Н. Ф. № 4, 334
 Джашиашвили Т. К. № 1, 27
 Джидженшвили Ш. И. № 3, 247
 Джмухадзе В. А. № 2, 124
 Джинчарадзе М. А. № 2, 141
 Дзоенидзе З. Г. № 1, 49; № 3, 238
 Доксопуло Т. П. № 2, 135
 Долидзе Л. Д. № 4, 370
 Дондуа К. В. № 4, 366
 Дубинин М. М. № 2, 186

Е

- Егназаров А. С. № 3, 247
 Еремеева Г. И. № 3, 280

Ж

- Жигарниковский Б. М. № 1, 7
 Жижилашвили Э. Г. № 4, 352
 Жоржолани Н. Б. № 4, 295

З

- Зеньковский С. М. № 2, 111
 Зурабашвили З. А. № 1, 44

И

- Иашвили И. И. № 4, 327
 Иоселиани К. Б. № 4, 334
 Иосава И. Г. № 3, 277
 Ипполитов Е. Г. № 1, 7
 Истрикян А. А. № 2, 141

К

- Кадыров Х. А. № 2, 191
 Какурня Л. Ш. № 1, 87
 Каминский В. А. № 2, 164
 Канделаки Р. К. № 3, 277
 Карумидзе З. А. № 1, 87
 Каркарашвили М. В. № 1, 79; № 2, 103
 Качибая Э. И. № 2, 186
 Кахиашвили А. И. № 4, 366
 Кашакашвили Л. Л. № 2, 152
 Кванталиани Л. К. № 4, 322
 Квирикашвили В. Л. № 3, 274
 Кемертелидзе Э. П. № 4, 307
 Кереселидзе М. К. № 1, 27
 Кипаренко Т. Н. № 2, 191
 Кипиани Р. Я. № 2, 157
 Кипиани Л. Г. № 3, 210
 Квдиашвили Р. Ш. № 4, 360
 Кобаладзе Е. В. № 2, 1694
 Коршак В. В. № 1, 27; № 3, 210
 Кокочашвили Т. В. № 1, 49
 Кордзахия Н. М. № 2, 179
 Кордзахия Т. Н. № 3 267
 Коридзе З. И. № 2, 147
 Кочиашвили Л. Ш. № 1, 89
 Крупеникова А. Ю. № 4, 322
 Курашвили М. И. № 1, 72, № 2, 175
 Курцхалия Ц. С. № 3, 262
 Кутателадзе Т. Г. № 1, 81

Л

- Лабарткава Э. К. № 4, 340
 Лагидзе Р. М. № 4, 360
 Лафер Л. И. № 4, 327
 Лекае Т. В. № 1, 27; № 3, 210
 Литвиненко В. И. № 2, 118
 Лозе У. № 3, 213
 Ломидзе Н. Г. № 4, 302
 Люстгартен Е. И. № 4, 315

И

- Майсурадзе Г. В. № 2, 169
 Майсурадзе В. Р. № 4, 356
 Мадашхия М. В. № 3, 280
 Макашвили М. А. № 3, 262
 Махарадзе Л. В. № 1, 39
 Мачарашвили Е. А. № 1, 81
 Мачхошвили Р. И. № 1, 79, № 4, 295
 Мдивнишвили О. М. № 1, 39
 Мегель Н. Ф. № 3, 225
 Меладзе С. М. № 4, 302
 Меликадзе Л. Д. № 1, 63; № 2, 157
 Мелуа М. С. № 1, 81; № 2, 135
 Мжаванадзе И. А. № 1, 34

- Миндин В. Ю. № 3, 284; № 4, 363
 Мирский Я. В. № 3, 225
 Морозов А. М. № 3, 284
 Мортиков Е. С. № 2, 111
 Мусеридзе М. Д. № 1, 49

Н

- Надирадзе А. А. № 1, 56; № 3, 254
 Нанобашвили Е. М. № 3, 231
 Наморадзе М. А. № 1, 49; № 3, 238
 Небиеридзе Н. М. № 2, 171
 Ногандели Л. И. № 4, 302

О

- Ознашвили Е. Д. № 1, 20; № 3, 247
 Оболадзе М. Д. № 4, 340
 Омиадзе И. С. № 1, 56; № 3, 254
 Орлова О. В. № 3, 270
 Орлов А. К. № 4, 346
 Осипова Н. А. № 3, 225

П

- Панчвидзе М. В. № 3, 231
 Панина Л. И. № 4, 314
 Парджikia Д. С. № 4, 302; № 4, 366
 Парцвания Д. А. № 3, 262
 Папава Г. Ш. № 3, 277
 Папалашвили Н. Р. № 4, 376
 Пашин В. Н. № 2, 186
 Пискунов И. Н. № 4, 346
 Пичхадзе Ш. В. № 4, 376
 Пхендзе Т. А. № 4, 311
 Плиева Л. X. № 1, 27

Р

- Ракчеев А. Д. № 2, 186
 Рамишвили Ц. М. № 3, 274
 Русанов А. Л. № 1, 27; № 3, 210

С

- Сабашвили И. Г. № 1, 34
 Сабелашвили Ш. Д. № 2, 147; № 3, 22;
 № 3, 267
 Сәрджавеладзе Э. Э. № 4, 370
 Сакварелидзе Т. Н. № 1, 79
 Сакодынский К. И. № 1, 44; № 4, 315
 Сидамонидзе Ш. И. № 4, 327
 Сиракания Н. М. № 1, 20
 Сошина С. М. № 4, 376
 Суладзе И. Ш. № 2, 183
 Сунозова Е. В. № 1, 44
 Стрелец Б. X. № 3, 280
 Стоматели Ю. И. № 2, 183

Т

- Табидзе Д. М. № 2, 135
Табидзе Р. С. № 3, 210
Таварткиладзе Я. Н. № 2, 179
Тамм Х. № 3, 217
Тананаев И. В. № 4, 373
Топуридзе Л. Ф. № 1, 63
Трипольская Т. А. № 1, 7
Трубников В. И. № 1, 44
Тугуши Д. С. № 3, 210

Х

- Хитири Г. Ш. № 1, 63

Ц

- Цагарейшвили Д. Ш. № 1, 56, № 3, 254
Цакадзе Д. М. № 2, 191
Цвеннашвили В. Ш. № 3, 280
Циклаური Ц. Г. № 1, 7; № 4, 363
Циклаური Г. Ч. № 2, 118
Циргვაва Г. А. № 3, 262
Цискаришвили П. Д. № 3, 277
Цицишвили Г. В. № 2, 147; № 3, 267; № 4, 327
Цкитишвили М. Г. № 1, 13; № 3, 199; № 4, 295
Цулукидзе Л. А. № 2, 124

Ч

- Чагелишвили Р. Д. № 4, 346
Чахунашвили Т. А. № 1, 87
Чивадзе Г. О. № 2, 111
Чиковани Э. Н. № 4, 366
Чрелашвили М. В. № 1, 13; № 3, 199
Чубабрия М. Я. № 1, 34
Чудинова Н. Н. № 4, 373
Чхендзе Г. С. № 2, 111

Ш

- Шавошвили И. Г. № 1, 72; № 2, 175
Шалашвили А. Г. № 1, 118
Швангирадзе А. В. № 3, 262
Шведов И. В. № 2, 124
Швелашвили А. Е. № 1, 13
Ширмер В. № 3, 217
Штах Х. № 3, 217

Э

- Эдилашвили И. Л. № 2, 157; № 4, 334
Эристави М. К. № 2, 179
Эристави В. Д. № 2, 152; № 3, 205
Эсакия К. Е. № 1, 20

Я

- Якерсон В. И. № 4, 327

658/4

Цена 70 коп.

