

784-f  
1980

ISSN 0135-351X  
საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE GEORGIAN SSR

ЭПАПП  
СЕРИЯ  
ХИМИЧЕСКАЯ

1980 N 2 • თბილისი - TBILISI - გვერდი - VOL.

6



# გიანის სახის СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 6, № 2  
Том

ფურნალი დარჩეული 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამავალი „მეცნიერება“ თბილისი  
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1980

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

სარჩევაბლიო პოლიგონი

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიქაშვილი (რედაქტორის მოადგილი), ქ. არეშეძე, ფ. ბრუცექი (სწავლული მდივანი), უ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. უირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ჭუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ციცქარიშვილი, ქ. ჭავჭარიძე (რედაქტორის მოადგილი).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. ზუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ.

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андronиқашвили (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. Чискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor).  
Kh. I. Areshidze, F. I. Bruchek (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

უკრნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

ପ୍ରକାଶକ

3. a. ලුණිනිස දාමාලුගේත් 110 ප්‍රාථමිකවාසාදුම්  
3. b. ලුණිනිස දා සංක්‍රාන්ත මුළුරුනුගේත් තීව්‍යිතාවය

ଏକାଗ୍ରହିତାଙ୍କ ଓ ପରିପାଳନା କାର୍ଯ୍ୟ ଶବ୍ଦରେ ମଧ୍ୟ ପରିଚାଳନା କରିବାକୁ ପାଇଁ



ମେଲାର୍ଯ୍ୟାନ୍ ପରୀକ୍ଷା



ଓଡ଼ିଆ କୋର୍ପ୍ସ



ଶ୍ରୀମଦ୍ଭଗବତ



ଓন্টেক্স ফারমিল

## СОДЕРЖАНИЕ

К 110-летию со дня рождения В. И. Ленина

В. И. Ленин и химизация народного хозяйства

103

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Мамулия С. Г., Пятницкий И. В., Григалашвили К. И. Экстракция разнолигандного комплекса цинк-дифенил-гуанидин-N,N'-ди(2-оксифенил)-С-цианформазана

Хинтибидзе Л. С., Супаташвили Г. Д. Гравиметрическое и турбидиметрическое определение ртути с помощью производных динитиопиримидина

119

116

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Коршак В. В., Русланов А. Л., Тугуши Д. С., Кипиани Л. Г., Джапаридзе З. Ш., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М. Восстановительная полигетероциклизация — новый общий метод синтеза полибензолов

Иорамашвили Д. Ш. Препартивное и кинетическое исследование закономерностей реакций гидрометаллования аллилового эфира гвайакола

Гвердцители И. М., Доксопуло Т. П., Горелашивили Н. П. Действие 1,4-бис[метил(фенил)силил] бензола на третичные и вторичные ацетиленовые карбинолы

122

129

136

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Иашвили И. И., Ладлер Л. И., Якерсон Б. И., Гвилава М. Н. Исследование формирования водородной формы цеолита Ω по данным ИК-спектроскопии

Андроникашвили Т. Г., Мирский Я. В., Эприкашвили Л. Г., Мегеди Н. Ф., Шумовский А. В. Цезит — как адсорбент в газовой хроматографии

Кварацхелия Р. К., Габриадзе-Мачавариани Т. Ш. О «рН-эффекте» при электровосстановлении нитрат-иона в смешанных растворителях

Одилавадзе Л. Н., Кашия Л. Д., Шишниашвили М. Е., Костромина Н. А. Применение метода протонного магнитного резонанса для исследования арабоновой, галактоновой кислот и комплекса арабоновой кислоты с железом (III)

Тарлаков Ю. П., Пронкин А. А., Кекелия Д. И., Верулашивили Р. Д., Коган В. Е. ИК-спектроскопическое исследование и некоторые физико-химические свойства стекол системы CdO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>

142

147

153

159

166

### ТЕХНОЛОГИЯ

Чайшвили Р. В., Цхададзе О. Г., Носов М. П., Кутинина Л. В.

Разрушение капроновых волокон от действия света и погоды

Папуашвили Н. А. Исследование влияния катиона-модификатора на фоточromные свойства щелочноборатных стекол

172

179

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Долидзе А. В., Коданашвили М. В., Аршидзе Х. И. Окислительное дегидрирование циклогексана на алюмосиликатах

Павлиашвили В. М., Уротадзе С. Л., Малкин Л. Ш. Применение клиноптилолита для очистки и осушки фреоновых холодильных установок

183

188

## CONTENTS

### To the 110<sup>th</sup> Anniversary of Lenin's Birth

Lenin and chemization of National Industry

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Mamuliya S. G., Pyatnitskiy I. V., Grigalashvili K. I. Extraction of different ligand complex: zinc-diphenylguanidine- N, N'-di(2-oxyphenyl)-C-cyanformazane . . . . .  
 Khintibidze L. S., Supatashvili G. D. Gravimetric and turbidimetric determination of mercury by derivatives of diantipirylmethane . . . . .

114

120

### ORGANIC CHEMISTRY

- Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S., Kipiani L. G., Japaridze Z. Sh., Shubashvili A. S., Gverdtsiteli I. M. Reducing polyheterocyclization as a new general method for the synthesis of polybenzazoles . . . . .  
 Ioramashvili D. Sh. Preparative and kinetic studies of regularities of reactions of hydrometallization of allyl alcohol gwayacola . . . . .  
 Gverdtsiteli I. M., Dokso-pulo T. P., Gorelashvili N. P. Action of 1,4-bis [methyl(phenyl)silil] benzene on tertiary and secondary acetylene carbinols . . . . .

127

135

141

### PHYSICAL CHEMISTRY

- Sidamonidze Sh. I., Tsitsishvili G. V., Iashvili I. I., Lafer L. I., Yakerson V. I., Gvilava M. N. Studies of formation of a hydrogen form of zeolite using the data of IR-spectroscopy . . . . .  
 Andronikashvili T. G., Mirskiy Ya. V., Eprikashvili L. G., Meged N. F., Shumovskiy A. V. Cesite as an adsorbent is gas chromatography . . . . .  
 Kvaratskhelia R. K., Gabriadze-Machavariani T. Sh. On pH-effects at electroreduction of nitrate-ion in mixed solvents . . . . .  
 Odil'avadze L. N., Kashiya L. D., Shishniashvili M. E., Kostromina N. A. Using the method of proton magnetic resonance for studies of arabonic, galactonic acids and a complex of arabonic acid with iron (III)  
 Tarlakov U. P., Pronkin A. A., Kekelia D. I., Verulashvili R. D., Kogan V. E. IR-spectroscopic studies and some physico-chemical properties of glasses of the system CdO=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=SiO<sub>2</sub> . . . . .

145

151

157

165

170

### TECHNOLOGY

- Cheishvili R. V., Tskhadadze O. G., Nosov M. P., Kutynina L. V. Destruction of capron fibers caused by the action of light and weather . . .  
 Papunashvili N. A. Studies of the influence of a cation-modificator on photochromic properties of alkali borate glasses . . . . .

177

182

### SHORT COMMUNICATIONS

- Dolidze A. V., Kodanashvili M. V., Are shidze Kh. I. Oxidizing dehydrogenation of cyclohexane on aluminium silicates . . . . .  
 Pavliashvili V. M., Urotadze S. L., Malkin I. Sh. Utilization of clinoptilolites for cleaning and drying of freon refrigerating units . . . . .

187

190

## К 110-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ЛЕНИНА

«...Чтобы строить коммунизм, надо взять и технику, и науку и пустить ее в ход для более широких кругов...».

В. И. Ленин.

### В. И. ЛЕНИН И ХИМИЗАЦИЯ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Прогресс химической науки и промышленности всегда являлся предметом пристального внимания В. И. Ленина. Еще в ранней его работе «Развитие капитализма в России» прозорливо подчеркивалось исключительное значение химической промышленности. В последующие годы во время работы над гениальным творением «Материализм и эмпириокритицизм» В. И. Ленин досконально знакомился с новейшими достижениями физики и химии. Им проведено обобщение работ основоположников современного естествознания. Знаменательно, что именно В. И. Ленин первый среди философов заострил внимание на явлении радиоактивности, в частности, на большом значении превращения одного элемента в другой для познания природы.

Что же касается взаимосвязи физических и химических явлений, то об этом В. И. Ленин указывал еще в 1908 году, т. е. за восемь лет до создания электронной теории.

Известно, с каким исключительным вниманием следил В. И. Ленин за каждым новым открытием в естествознании, с какой прозорливостью обобщил он суть этих открытий для правильных политических и философских заключений.

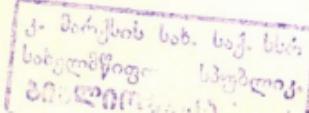
В этом отношении весьма примечательной является его статья, написанная специально для «Правды», в которой предложение Д. И. Менделеева и У. Рамзая о подземной газификации углей расценивается, как «гигантская техническая революция», которая «...избавит миллионы рабочих от дыма, пыли и грязи, ускорит превращение грязных отвратительных мастерских в чистые, светлые, достойные человека лаборатории»<sup>1</sup>.

В первые годы существования Советского государства, в условиях голода и глубокой хозяйственной разрухи, ожесточенной Гражданской войны и иностранной интервенции В. И. Ленин научно разработал и обосновал план построения социализма в нашей стране.

Определяя пути и средства укрепления первого в мире Советского государства, В. И. Ленин указал политические, экономические и культурные задачи строительства нового общества.

Решающим условием для возрождения и укрепления народного хозяйства, для победы социализма и коммунизма В. И. Ленин считал индустриализацию страны, подчеркивая, что без тяжелой промышленности Советское государство не сможет существовать самостоятельно. Гениальная Ленинская формула — «Коммунизм — это есть Советская

<sup>1</sup> В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 23, стр. 94.



власть плюс электрификация всей страны» — стала руководящей во всей хозяйственной жизни нашего государства.

В. И. Ленин неустанно учил Коммунистическую партию смотреть вперед и направлять творческую активность советских людей с помощью перспективных народнохозяйственных планов. В апреле 1918 г. Совет Народных Комиссаров обратился к Академии наук с предложением привлечь ученых к изучению естественных производительных сил страны. Составляя в связи с этим в апреле 1918 г. план научно-технических работ, В. И. Ленин предлагал образовать из специалистов несколько комиссий для быстрого составления плана реорганизации промышленности и экономического подъема страны. В этот план, по его мнению, должно было входить «...рациональное размещение промышленности в России с точки зрения близости и возможности наименьшей потери труда при переходе от обработки сырья ко всем последовательным стадиям обработки полуфабрикатов вплоть до получения готового продукта»<sup>2</sup>.

Огромное значение для широкого развития химической науки и технологии имело создание многих научно-исследовательских институтов и лабораторий, из которых больше половины занимались различными проблемами химии.

Уже в 1918 г. были организованы три института: Физико-химический, Физико-химического анализа и Платины (два последних впоследствии объединились в Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР).

В следующем, 1919 г. были основаны Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгисидам (НИУИФ) и Институт химических реактивов (ИРЕА), в 1920 г. — Государственный институт прикладной химии (ГИПХ), а в 1922 г. — Радиевый институт.

За последующее десятилетие было создано множество академических и отраслевых институтов химического профиля, которые внесли немалый вклад как в теоретические основы химии, так и в дело разработки и внедрения новых технологических решений. Был организован и ряд институтов по проектированию предприятий химической и металлургической промышленности. Расширилась сеть центральных заводских лабораторий. Институты химического профиля были организованы и в союзных республиках.

В январе 1920 г. В. И. Ленин предлагает составить единый, рассчитанный на ближайшую историческую эпоху, перспективный план развития всего народного хозяйства страны.

Этот план, названный В. И. Лениным «второй программой партии», VIII Всероссийский съезд Советов оценил как «первый шаг великого хозяйственного начинания». План ГОЭЛРО явился важнейшей частью, сердцевиной Ленинской программы строительства социализма в нашей стране.

Построение коммунизма В. И. Ленин непременно связывал с резким повышением производительности труда на базе самой современной техники и неуклонным внедрением в производство всех достижений науки и техники. «Подъем производительности труда требует, — пишет В. И. Ленин в своей статье «Очередные задачи Советской власти», — прежде всего, обеспечения материальной основы крупной индустрии: развития производства топлива, железа, машиностроения, химической промышленности»<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 36, стр. 228.

<sup>3</sup> В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 36, стр. 188.

Не было почти ни одного начинания в Советской России тех лет в области научно-технических работ, которое прошло бы мимо В. Ильи Ленина.

Он интересовался достижениями науки и техники в самых различных областях. Академик Г. М. Кржижановский, соратник и помощник В. И. Ленина отмечал: «В немногие минуты отдыха, которыми располагал В. И. Ленин для простой беседы, я знал, не было лучшего средства отвлечь его от тяжелых забот, как рассказать ему о новостях науки и в особенности, об очередных завоеваниях техники»<sup>4</sup>.

В. И. Ленин исключительное внимание уделял добывче угля, нефти, состоянию металлургии, бумажной промышленности, обезвоживанию и переработке торфа, перегонке сланца, замене пищевого сырья, переработке хлора, замене металла цементом, производству удобрений, красителей, восстановлению разрушенных заводов, использованию природных ресурсов Кара-Богаза, Урала, Закавказья, Курской магнитной аномалии, Волжско-Камского района и другим вопросам, столь важным для химической промышленности.

Внимательно и настойчиво В. И. Ленин подбирает кадры ученых, химиков, инженеров-технологов для быстрейшего восстановления разрушенной промышленности и осуществления намеченных планов.

В. И. Ленин неоднократно подчеркивает важность тщательных геологических поисков и применения наиболее прогрессивных методов для добычи и переработки сырья.

«...Разработка этих естественных богатств приемами новейшей техники даст основу невиданного прогресса производительных сил»<sup>5</sup>.

В. И. Ленин следит за созданной в Академии наук Комиссией по изучению естественных производительных сил России (КЕПС), подчеркивая особую необходимость самостоятельно снабдить народное хозяйство основными видами отечественного сырья.

Ленинские указания сыграли важную роль. В 1918 г. был создан комитет по Кара-Богазу, а в 1921 г. началась работа комплексной научной экспедиции под руководством виднейшего химика академика Н. С. Курнакова.

При поддержке В. И. Ленина производилась разведка нефти, освоение новых нефтеносных районов, изучались новые методы добычи.

Он пишет письмо в Главтоп и Главнефть, в котором требует «...установить постоянное «наблюдение» за тем, что делается в Баку и чем мы помогаем»<sup>6</sup>.

Не случайно И. М. Губкин подчеркивает: «О том внимании, которое уделял Владимир Ильич различным вопросам нефтяной промышленности, можно написать целые томы»<sup>7</sup>.

Огромную помощь и неизменную поддержку оказывал Владимир Ильич сланцевому и торфяному делу.

«Дело архиважное. Поручаю Вам следить за исполнением и докладывать мне 2 раза в месяц» — пишет он Н. П. Горбунову<sup>8</sup>.

В. И. Ленин неоднократно указывал на необходимость поисков сырья для удобрений. Так, еще в годы Гражданской войны были установлены запасы фосфоритов в Вятско-Камском районе и около Актюбинска. По его указанию в марте 1920 г. образована научно-промышленная комиссия для исследования богатств Севера. Под руководством академика А. Е. Ферсмана было предпринято детальное геологическое

<sup>4</sup> Г. М. Кржижановский, Избранное, Госсплитиздат, 1957, стр. 503.

<sup>5</sup> В. И. Ленин, Полн. собр. соч., т. 36, стр. 188.

<sup>6</sup> В. И. Ленин, Полн. собр. соч., т. 52, стр. 217.

<sup>7</sup> Люди русской науки, т. I, ОГИЗ, 1948, стр. 490.

<sup>8</sup> В. И. Ленин, Полн. собр. соч., т. 53, стр. 184.

изучение Кольского полуострова, в результате которого обнаружены мощные залежи хибинских апатитов. На их основе затем был создан «Союз Апатитов»<sup>9</sup> — важный центр по добыче апатито-нефелинового сырья.

В тяжелые годы гражданской войны по настоянию В. И. Ленина было проведено всестороннее исследование Курской магнитной аномалии.

С какой прозорливостью В. И. Ленин предвидел значение Курской магнитной аномалии, говорит его указание: «Обращаю внимание на исключительную важность работ по обследованию Курской магнитной аномалии... мы имеем здесь почти наверное невиданное в мире богатство, которое способно перевернуть все дело металлургии»<sup>10</sup>.

Еще в декабре 1917 г. в ВСНХ был создан специальный отдел химической промышленности, во главе которого был поставлен старый большевик, видный инженер-химик Л. Я. Карпов. 13 апреля 1918 г. В. И. Ленин подписал декрет о передаче в собственность Российской Республики фабрично-заводских химических и химико-фармацевтических предприятий, организованных Всероссийским союзом земств и городов по снабжению армии. Затем, начиная с середины 1918 г., Совет Народных Комиссаров выносит большое число постановлений по химической промышленности.

Вскоре в составе химического отдела организуется Главный комитет туковых удобрений, которому Совнарком 5 августа 1918 г. отпускает около 170 тыс. руб. на разработку фосфоритов.

В мае 1919 г. за подпись В. И. Ленина был опубликован декрет «О перевозке удобрений по железным дорогам», в котором говорилось: «Все удобрения приравниваются, в отношении перевозки, к хлебу и вывозятся спешно по назначению как грузы самой первой категории»<sup>11</sup>.

В 1921 г. при химическом отделе ВСНХ организуется отдел новых производств. В октябре того же года Совет труда и обороны выносит постановление, подписанное В. И. Лениным, о строительстве Петуховского содового завода в Кулундинской степи на Алтае. Причем в этом постановлении было указано, что все заказы для этого первенца сибирской химии приравниваются к военным «со всей вытекающей отсюда ответственностью за срочность и доброкачественность выполнения их»<sup>12</sup>.

Большое количество различных записок и пометок свидетельствует о непрестанном интересе и заботе В. И. Ленина об ускоренном развитии химии и быстрейшем внедрении в народное хозяйство новейших достижений отечественной и зарубежной техники. 4 марта 1921 г. он подписывает постановление Совнаркома, устанавливающее «научный минимум, обязательный для преподавания во всех высших школах РСФСР», по которому химия вводится в курс обучения во всех вузах.

Неуклонно следя гениальным ленинским предначертаниям, Коммунистическая партия и Советское правительство неустанно заботились о развитии химической науки и химической промышленности. В директивах по первому пятилетнему плану в декабре 1927 г. на XV съезде ВКП(б) отмечалось: «В области новых производств должны быть развиты или поставлены заново: производство искусственного волокна, добыча редких элементов, производство алюминия, ферромарганца, цинка, связанного азота, калия...»<sup>13</sup>.

<sup>9</sup> В. И. Ленин, Полн. собр. соч., т. 54, стр. 226.

<sup>10</sup> Известия, 21 января 1964.

<sup>11</sup> «Правда», 18 января 1964.

<sup>12</sup> КПСС в резолюциях и решениях, ч. II, Госполитиздат, 1954, стр. 458.



В марте 1928 г. виднейшие химики страны академики А. Н. Бах<sup>13</sup>, Н. Д. Зелинский, Н. С. Курнаков, А. Е. Фаворский, А. Е. Ферсман<sup>14</sup> и другие обратились к Советскому правительству с заявлением о необходимости внедрения достижений химии во все отрасли народного хозяйства и о своей готовности принять активное участие в подъеме отечественной промышленности. В апреле 1928 г. Совнарком создает Комитет по химизации народного хозяйства.

В принятом постановлении отмечалось, что современная химия, преобразующая основы промышленного производства, открывая новыи источники и виды дешевого сырья, создающая крупнейшие материальные ценности из наиболее простых и распространенных элементов, является непосредственным орудием социалистического преобразования сельского хозяйства и вправе выдвигаться вперед, как один из решающих факторов индустриализации народного хозяйства.

В августе 1929 г. ЦК ВКП(б) принял решение «О деятельности Северного химического треста», в котором было записано: «Ряд важнейших научных открытий в области химии сделал ее одним из основных факторов развития производительных сил народного хозяйства и источником новых средств материальной культуры, что ставит перед пролетарским государством задачу форсирования развития химизации страны и развития химической промышленности».

XVI съезд ВКП(б) и XVII партийная конференция подчеркивали необходимость неуклонного и последовательного проведения химизации во всех отраслях народного хозяйства, обратив особое внимание на производство удобрений. «...для чего обеспечить переоборудование заводов и всемерное развертывание нового строительства»<sup>15</sup>.

Состоявшийся в 1934 г. XVII съезд выдвинул задачу «...добриться решающих сдвигов в развитии химической промышленности, обеспечивающих широкую химизацию всех отраслей народного хозяйства и укрепление обороноспособности страны»<sup>16</sup>.

XVIII съезд ВКП(б) вынес решение (1939 г.) о превращении химической промышленности «...в одну из ведущих отраслей промышленности, полностью удовлетворяющих потребности народного хозяйства и обороны страны»<sup>17</sup>. С этой целью съезд предложил: «Обеспечить во всех отраслях химической промышленности твердый технологический режим и неуклонное внедрение достижений: интенсификация химического производства, переход с периодического процесса на непрерывный, использование высоких давлений, развитие электрохимических методов. Механизировать трудоемкие работы в химической промышленности, развить автоматизацию производства». Съезд провозгласил: «Третья пятилетка — пятилетка химии»<sup>18</sup>.

Таким образом, были четко определены задачи и место химической промышленности в народном хозяйстве и благодаря энергии партии и народа была создана мощная химическая промышленность, сыгравшая важную роль в обеспечении победы в ходе Великой Отечественной войны. Так, в 1940 г. выпуск таких важнейших химических продуктов, как серная кислота, увеличился по сравнению с 1913 г. в 11 раз, в красителей — в 3,8 раза. Накануне второй мировой войны в стране выпускалось химической продукции в 15 раз больше, чем в 1928 г.

К концу первой пятилетки в стране было впервые в мире организовано в крупном масштабе производство синтетического каучука по

<sup>13</sup> КПСС в резолюциях и решениях, ч. III, Госполитиздат, 1954, стр. 152.

<sup>14</sup> Там же, стр. 207.

<sup>15</sup> КПСС в резолюциях и решениях, ч. III, Госполитиздат, 1954, стр. 346.

<sup>16</sup> Там же, стр. 346.

методу С. В. Лебедева. Были созданы химические предприятия самого различного профиля и организована подготовка для них высококвалифицированных кадров. Примерно за 10 лет, начиная с 1929 г., было введено в строй около 70 крупных химических заводов и комбинатов.

Интересно привести и следующее сравнение: в 1913 г. химиками России было опубликовано менее 150 научных работ, а в 1940 г. советские химики напечатали 2531 работу, т. е. почти в 17 раз больше.

Сразу же после победоносного окончания войны советский народ положил много сил и средств для восстановления и дальнейшего развития химической индустрии. В результате уже в 1957 г. объем валовой продукции химической промышленности по сравнению с 1940 г. вырос в 5 раз, а по сравнению с 1913 г. — в 112 раз.

ХХ съезд КПСС признал необходимым развивать химическую промышленность еще более быстрыми темпами. На основе этих указаний ЦК КПСС разработал широкую программу ускоренного развития химии. Эта программа, принятая майским (1958 г.) Пленумом ЦК КПСС, была положена в основу утвержденных внеочередным ХХI съездом КПСС заданий в области химии.

В резолюциях и постановлениях ХХI съезда КПСС было предусмотрено увеличение общего объема производства химической продукции в 3 раза, а наиболее ценных синтетических волокон в 12—13 раз.

В декабре 1963 г. Пленум ЦК КПСС принял постановление об ускоренном развитии химической промышленности — важнейшем условии подъема сельскохозяйственного производства и роста благосостояния народа.

ХХII съезд КПСС определил, что крупнейшей задачей является всенародное развитие химической промышленности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможности роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления.

В юбилейном 1967 году валовая продукция всей промышленности СССР увеличилась по сравнению с 1913 г. в 66 раз, а химической промышленности — в 294 раза.

Директивами ХХIII и ХХIV съездов КПСС по соответствующим пятилетним планам развития народного хозяйства СССР были предусмотрены высокие темпы развития химической и нефтехимической промышленности, удвоение выпуска химической продукции.

Грандиозные задачи были поставлены перед химиками нашей страны ХХV съездом КПСС, предусматривающие увеличение производства продукции химической и нефтехимической промышленности на 60—65%, осуществление мероприятий по улучшению внутриотраслевых пропорций и более полного использования мощностей, доведение в 1980 г. производства, в частности минеральных удобрений до 143 млн. т, значительное расширение выпуска и ассортимента химических средств защиты.

Победа Советской власти в Грузии создала реальные предпосылки для развития химической науки и промышленности и в нашей республике.

Основополагающим при этом следует считать письмо В. И. Ленина от 14 апреля 1921 г. — «Товарищам коммунистам Азербайджана, Грузии, Армении, Дагестана, горской республики»<sup>17</sup>. В письме особое внимание обращается на необходимость использования местных полезных ископаемых — «нефть, марганец, уголь (ткварчельские копи),

<sup>17</sup> Письмо опубликовано в газ. «Правда Грузии», № 55, 8 мая 1921.

медь — таков далеко не полный перечень горных богатств» — указы  
вает В. И. Ленин.

И далее: «Всеми силами разить... производительные силы <sup>бога</sup> <sub>этого</sub> края, белый уголь, орошение»<sup>18</sup>.

I съезд Коммунистической партии Грузии (1922 г.) наметил конкретные мероприятия для претворения в жизнь указаний В. И. Ленина. Главной задачей ближайших лет было намечено воспитание технических кадров и создание энергетической базы, что с успехом претворилось в жизнь. Были организованы учебные (политехнический, сельскохозяйственный, химико-технологический) и научно-исследовательские институты (геологический, химический, минерального сырья, фармацевтический). Последующее десятилетие (1930—1940 гг.), стало десятилетием бурного строительства химических промышленных объектов. Достаточно назвать Батумский нефтеперерабатывающий, Каспийский цементный, Рачинский горно-металлургический, Зестафонский ферросплавный, Батумский кофеиновый, Махарадзевский бентонитовых глин, Тбилисский фармацевтический, Кутаисский литопонный и др. заводы.

Особо широкое развитие получили в Республике химия и химическая технология в послевоенный период. Были развернуты научно-исследовательские работы в области неорганической, органической и силикатной химии и технологии, аналитической и физической химии, электрохимии, фармацевтической, нефтехимии, химии высоких энергий, сорбционных процессов, химической термодинамики, катализа, электротермии, химии координационных соединений и др. Созданы новые мощные химические, горнохимические и металлургические производства, фармацевтические, нефтехимические и др. предприятия. Особо следует отметить Руставский химический завод (1955 г.), ставший флагманом химической промышленности республики. Там же были построены заводы: капролактама, синтетического волокна, цементный, из года в год наращивающие мощности.

ЦК КП Грузии и Совет Министров республики уделяют большое внимание дальнейшему развитию химии и химической промышленности. Согласно решениям XXV съезда КП Грузии химизация является одним из главных направлений развития народного хозяйства республики.

Претворяя в жизнь мудрые ленинские предначертания, химики страны Советов, ученые и производственные, весь трудовой народ под руководством Коммунистической партии и Советского правительства добились грандиозных успехов в деле невиданного подъема экономики, процветания науки и культуры, благосостояния трудающихся.

Химизация народного хозяйства страны, проводимая в соответствии с историческими решениями Коммунистической партии, в огромной степени способствует неуклонному и быстрому росту производительности труда. А это как предвидел В. И. Ленин, в конечном счете самое важное, самое главное для победы коммунизма.

Политбюро ЦК КПСС во главе с Генеральным секретарем ЦК КПСС товарищем Л. И. Брежневым отдают все свои силы, свой опыт и способности великому делу построения коммунизма, выполняя заветы Ленина.

<sup>18</sup> В. И. Ленин, Полное собр. соч., т. 43, стр. 198 (1963).

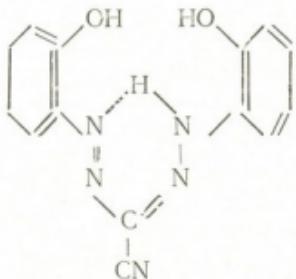
## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. МАМУЛИЯ, И. В. ПЯТНИЦКИЙ, К. И. ГРИГАЛАШВИЛИ

### ЭКСТРАКЦИЯ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ЦИНК-ДИФЕНИЛ-ГУАНИДИН-N,N'-ДИ(2-ОКСИФЕНИЛ)- С-ЦИАНФОРМАЗАНА

Формазаны рекомендованы в качестве реагентов для фотометрического определения галлия, германия, циркония и ряда других элементов [1—5]. Наибольший интерес представляют формазаны, имеющие в о-положении к тетрагруппе карбоксильные или гидроксильные группы, так как они образуют с ионами металлов комплексные соединения с пяти- или шестичленными циклами. Способность формазанов давать окрашенные комплексные соединения с металлами еще недостаточно используется в аналитической химии. В частности, мало изучено взаимодействие формазанов с металлами в присутствии органических оснований.

Цинк образует с формазанами окрашенные комплексные соединения различного состава [6,7]. В настоящей работе изучена экстракция разнолигандного комплекса цинка с N, N'-ди(2-оксифенил)-С-цианформаном (далее формазан-2) и дифенилгуанидином (далее ДФГ). Формазан-2 представляет фиолетово-черные с зеленым оттенком кристаллы, хорошо растворимые в спирте, ацетоне, хлороформе, бензоле, эфире, четыреххлористом углероде [4]. Состав формазана-2 выражается следующей формулой



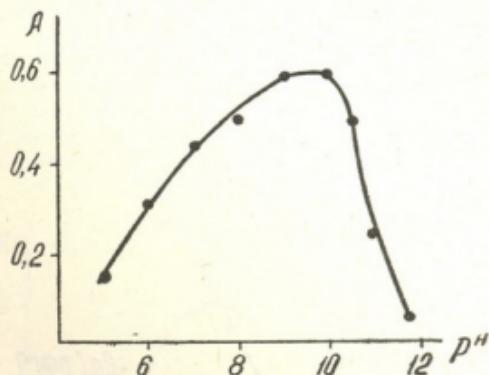
Предварительными опытами было установлено, что цинк образует с формазаном-2 и ДФГ комплексные соединения, хорошо извлекающиеся хлороформом.

Реагенты и аппаратура. Исходный раствор хлорида цинка готовили из навески металлического цинка, растворяя ее в концентрированной соляной кислоте. Применили  $4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л солянокислый раствор ДФГ и  $8,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствор формазана-2 в этаноле. ДФГ предварительно очищали по методике [8]. Нужную величину pH раствора перед экстракцией создавали прибавлением раствора соляной кислоты или гидрооксида натрия. Объемы фаз перед экстракцией состав-

ляли по 10 мл. В работе использовали рН-метр ЛПУ-01 со стеклянным электродом, фотоэлектроколориметр ФЭК-56М и спектрофотометр СФ-4А.



Рис. 1. Зависимость оптической плотности хлороформного экстракта комплекса цинка от pH  
 $C_{\text{Zn}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л;  $C_{\text{фор.}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{\text{ДФГ}} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л; ФЭК-56М, светофильтр № 8, кювета 20 см. Объемы фаз по 10 мл



**Влияние pH на экстракцию.** Комплекс цинка с формазаном-2 не экстрагируется хлороформом. Введение ДФГ способствует экстракции. На рис. 1 показана зависимость оптической плотности экстракта разнолигандного комплекса от pH водной фазы, содержащей все три компонента — цинк, ДФГ и формазан-2. В пределах pH 9,0—10,0 комплекс извлекается полностью.

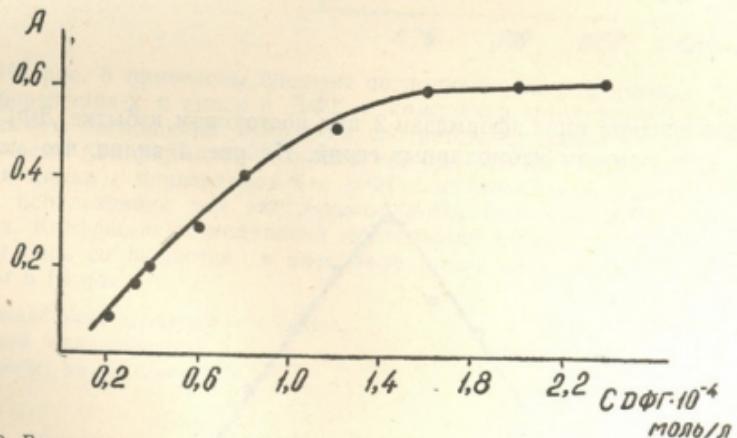


Рис. 2. Влияние концентрации ДФГ на экстракцию комплекса хлороформом. Объемы фаз по 10 мл.  $C_{\text{Zn}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л;  $C_{\text{фор.}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$  моль/л; ФЭК 56М, светофильтр № 8, кювета 2,0 см, pH=10

**Зависимость экстракции от концентрации реагирующих веществ и состав комплекса.** На рис. 2 показана зависимость оптической плотности хлороформного экстракта комплекса от концентрации ДФГ при постоянных концентрациях цинка и формазана-2 при pH 10,0. Горизонтальный участок кривой соответствует практически полному переходу всего цинка в фазу хлороформа. Видно, что полная экстракция происходит при более чем десятикратном избытке ДФГ по сравнению с концентрацией цинка. В отсутствии же ДФГ цинк

не извлекается. Для определения соотношения цинк : ДФГ в комплексе экспериментальные данные рис. 2 были обработаны по методу равновесия. Из рис. 3 видно, что тангенс угла наклона прямой в координатах  $-\lg \frac{A}{A_0 - A}$ ,  $-\lg [ДФГ]$  равен двум, т. е. в экстрагированном комплексе каждый ион цинка координирует две молекулы ДФГ.

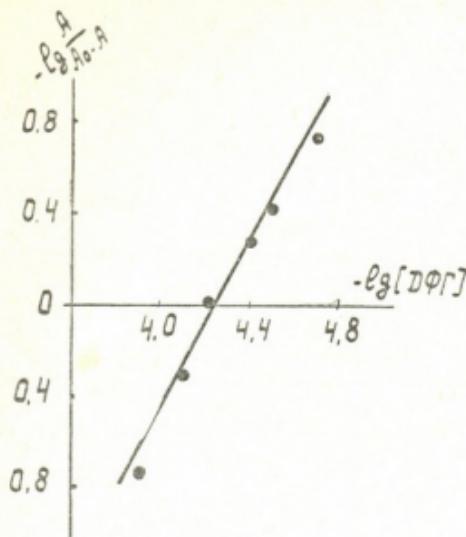


Рис. 3. Зависимость  $-\lg \frac{A}{A_0 - A}$  от  $-\lg [ДФГ]$  при экстракции комплекса хлороформом  $C_{Zn} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{фор} = 1,76 \cdot 10^{-5}$  моль/л; светофильтр № 8, кювета 2,0 см,  $pH = 10$ . Объемы фаз по 10 мл

Соотношение цинк : формазан-2 при постоянном избытке ДФГ было найдено методом изомолярных серий. На рис. 4 видно, что макси-

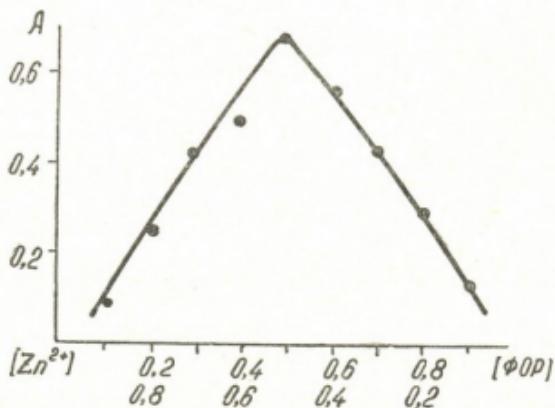


Рис. 4. Изомолярная серия хлороформных экстрактов в системе  $Zn$  — формазан-2.  $C_{ДФГ} = 4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{Zn} + C_{фор} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $pH = 10$ . Объемы фаз по 10 мл. СФ-4А, кювета 1 см,  $\lambda = 620$  нм

мум кривой оптической плотности экстракта соответствует молярному отношению цинк : формазан-2, равному единице. Сопоставляя при-

веденные данные, можно заключить, что в извлекающемся окрашенном соединении молярное отношение компонентов цинк : ДФГ : форма-  
зан-2 равно 1:2:1.

По данным литературы [1, 4] формазан-2 находится в водном растворе при pH 5–10 и при pH 10,0 соответственно в форме одно- и двухзарядных анионов  $\text{H}_2\text{F}^-$  и  $\text{HF}^{2-}$ , образующихся в результате отщепления ионов водорода от оксигрупп реагента. С другой стороны, ДФГ при pH 10,0 находится практически полностью в виде свободного основания. Принимая это во внимание, следует предполагать, что комплекс образуется за счет замещения двух атомов водорода оксигруппы реагента ионами цинка и координирования последним двух молекул ДФГ.

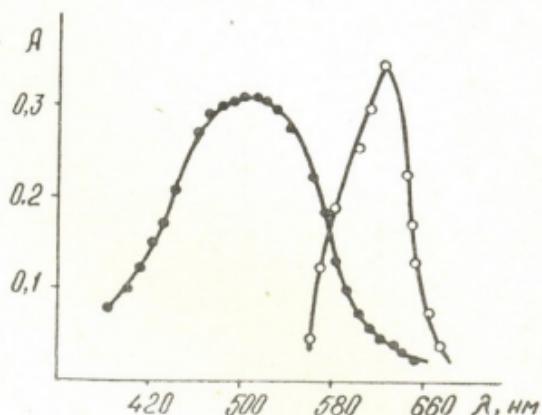


Рис. 5. Спектры поглощения хлороформных экстрактов комплекса цинка (1) и ДФГ+формазан-2 (2). Объемы фаз по 10 мл.  $C_{\text{Zn}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{ДФГ}} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  $C_{\text{фор.}} = 1.76 \cdot 10^{-3}$  моль/л, СФ—4А,  $l=1$  см,  $\text{pH}=10$ .

На рис. 5 приведены спектры поглощения хлороформных экстрактов формазана-2· в смеси с ДФГ и комплекса цинк-формазан-2-ДФГ. Максимум поглощения комплекса соответствует длине волны 620 нм, в то время как формазан-2· поглощает при 510 нм. Таким образом, реакция цинка с формазаном-2 и ДФГ достаточно контрастна и может быть использована для экстракционно-фотометрического определения цинка. Коэффициент молярного поглощения комплекса равен  $2.3 \cdot 10^4$ . Закон Бера соблюдается в интервале концентрации цинка от 1 до 15 мкг в 10 мл.

Тбилисский государственный университет,  
Киевский государственный  
университет им. Т. Шевченко

Поступило 18 V 1978

6. ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ Հ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ 4 ՀՅԵՆՎԱՐԱՎՈՐՈՒՄ

ତୁମରେ-କୋଣରେବେଳେ କାହାରେବେଳେ । N.N'-ରେ (୧-ଟାଇଲୋଫୋନୋଲ୍) - C-ପୋଲେଫୋନୋଲ୍ କ୍ଷେତ୍ରରେ କାହାରେବେଳେ ।

Հայոց Յա

თუთია ფორმაზანებთან წარმოქმნის სხვადასხვა შეღვენილობის შეფერილ კომპლექსნაერთებს, რომლებიც ნაკლებ სელექტიურობის გამო ფართო გამოყენებას უერ პოულობენ თუთის ფორმომეტრული განსაზღვრის პრაქტიკაში. ორგანული ფორმების დამატებით წარმოიქმნება სხვადასხვალიანობა

კომპლექსები, რომლებიც კარგად ექსტრაქტირდებიან ორგანული გამხსნეულ-ბით, რაც საშუალებას იძლევა გავზარდოთ კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების მექანიზმით და სელექტიურობა. ამათან დაკავშირდებით ჩვენს მიერ შესწავლილია თუთის ფორმაზანულ კომპლექსთა ექსტრაქცია ორგანული ფურ-ების გამოყენებით.

თუთის სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსი  $N,N'$ -დი(2-ოქსიფენილ)-ციანორმაზანთან(ფორმაზან-2) და ლიუცილგუანიდინთან (ДФГ) კარგად იწვლილება ქლოროფორმით. ექსტრაქტირებულ კომპლექსში კომპლექსტო მოლერი თანაფარდობა დადგნილია როგორც ჭონასწორობის გადანაცვლების, ისე იზომოლური სერიების მეთოდით, საიდანაც ჩანს, რომ გვაქვს თანაფარდობა  $Zn : ფორმაზან-2 : \text{ДФГ} = 1 : 1 : 2$ .

კომპლექსის სრული ექსტრაქცია ხდება  $pH$  9,0—10,0 ფარგლებში. ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებისა და ლიტერატურული მონაცემების საფუძველზე მოწოდებულია კომპლექსწარმოქმნის სავარაულო მექანიზმი, რომელიც მიმდინარეობს რეაგენტის ოქსიგვაფუფებში ორი ატომი წყალბადის თუთით ჩანაცვლების ხარჯზე და 2 მოლეკულა დიფენილგუანიდინთან კოორდინირებით. გამოთვლილია კომპლექსის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი  $\varepsilon = 2,3 \cdot 10^4$ . ბერის კანონი დაცულია ზღვრებში  $1 - 15$  მგ  $Zn/10$  მლ.  $Zn$  — ფორმაზან-2-ДФГ კომპლექსისა და ფორმაზან-2-ДФГ ნარევის შთანთქმის სპექტრები გვიჩვენებს, რომ კომპლექსისათვის შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს  $\lambda = 620$  ნმ ტალლის სიგრძეზე, ხოლო ნარევისათვის  $\lambda = 510$  ნმ.

ამრიგად სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსის  $Zn$ -ფორმაზან-2-ДФГ შარმოქმნის რეაქცია საქმიან კონტრასტულია და შეიძლება გამოყენებულ იქნას თუთის ექსტრაქციული ფორმეტრული განხაზღვრისათვის.

S. G. MAMULIYA, I. V. PYATNITSKIY, K. I. GRIGALASHVILI

## EXTRACTION OF DIFFERENT LIGAND COMPLEX: ZINC-DIPHENYLGUANIDINE-N,N'-DI(2-OXYPHENYL)-C-CYANFORMAZANE

### Summary

Zinc forms with formazanes coloured complex compounds of different composition which do not find wide application due to their low selectivity. Introduction of organic bases promotes formation of different ligand complexes, well extracted by organic solvents, permitting to increase selectivity and sensitivity of the complexation reaction.

With this purpose we have studied the extraction of the complex of zinc with formazanes in the presence of organic bases. The complex of zinc with  $N,N'$ -di (2-oxyphenyl)-C-cyanformazane(formazane-2) and diphenylguandine (DPG) is well extracted by chloroform. The molar ratio of the components in the extracting complex, established by the method of equilibrium shift and isomolar series, shows that the following ratio  $Zn:formazane-2:DPG = 1 : 1 : 2$  holds. The complex is extracted completely within pH 9.0—10.0.

As a result of experimental studies and the literature data a probable mechanism of complexation is proposed. It proceeds by substitution of two

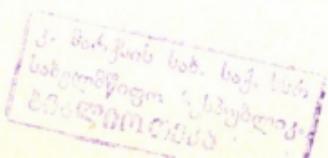
hydrogen atoms by zinc in the oxygroups of the reagent and coordination of the latter with two molecules of DPG.

The molar absorption coefficient of the complex equals  $\epsilon = 223 \text{ лмоль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \times 10^4$ . The Beers law holds in the concentration range 1—15  $\mu\text{g}/10\text{ml}$  of zinc. It is seen from the absorption spectra of Zn-formazane-2-DPG and formazane-2-DPG that the maximum of the complex light absorption corresponds to the wavelength  $\lambda = 620 \text{ nm}$ , and for the mixture formazane-2 and DPG  $\lambda = 510 \text{ nm}$ .

Thus, the reaction of zinc with formazane-2 and DPG is a sufficiently contrast reaction and can be used for extraction — photometric determination of zinc.

#### ЛІТЕРАТУРА — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ермакова М. И., Васильева Н. Л., Постовский И. Я. Ж. анал. х., 16, I, 814 (1961).
2. Васильева Н. Л., Ермакова М. И. Ж. анал. х., 18, 4, 545 (1963).
3. Возисова В. Ф., Подчайнова В. Г. Ж. анал. х., 25, 7, 1361 (1970).
4. Васильева Н. Л., Ермакова М. И. Ж. анал. х., 18, 1, 43 (1963).
5. Возисова В. Ф., Подчайнова В. Н. Ж. анал. х., 19, 5, 640 (1964).
6. Живописцев В. П., Селезисва Е. Л. Аналитическая химия цинка. Изд. «Наука», 1975.
7. Органические реагенты в аналитической химии, ч. 1. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции. Изд. «Наукова думка», 14, 33 (1976).
8. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. Изд. «Наука», 106, 1968.



УДК 543.412.2;543.436;546.49

Л. С. ХИНТИБИДЗЕ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

**ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ  
 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С ПОМОЩЬЮ ПРОИЗВОДНЫХ  
 ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА**

Диантитирилметан и его производные нашли широкое применение в аналитической химии ртути [1, 2]. Методы определения основаны на образовании прочных комплексных соединений ртути с диантитирилметаном, метилдиантитирилметаном, пропилдиантитирилметаном и фенилдиантитирилметаном в присутствии бромид- или иодид-ионов [2]. Состав полученных соединений выражается общей формулой  $RH_2[HgX_4]$ , где X — Br<sup>-</sup> или J<sup>-</sup>. Разработанные гравиметрические и фотометрические методы применены для определения содержания ртути в природных объектах [2].

С целью расширения ассортимента органических реагентов на ртуть нами изучена возможность гравиметрического и турбидиметрического определения миллиграммовых и микрограммовых количеств ртути с помощью диантитирил- $\alpha$ -фурилметана (ДАФМ) и диантитирилортоксифенилметана (ДАОФМ). Реагенты были нами синтезированы по методике, описанной в работе [3].

Предварительные опыты показали, что в сернокислой среде в присутствии бромидов или иодидов ДАФМ и ДАОФМ количественно осаждают ртуть. Было установлено, что оптимальное значение кислотности равно 0,1—1,0 и по H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а концентрации KBr (или KJ) — 0,008—0,01 и. ДАФМ применяли в виде свежеприготовленного 2%-го водного раствора, в ДАОФМ — 1%-го раствора в 0,5 и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Таблица 1  
 Химический состав бромидных и иодидных комплексов ртути с диантитирил- $\alpha$ -фурилметаном и диантитирилортоксифенилметаном

Реагент	Осадок	M	$H^{2+}$ M	Темп плав., °C	Рассчитано, %		Найдено, %	
					Hg <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup> или J <sup>-</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup> или J <sup>-</sup>
ДАФМ	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> H <sub>2</sub> HgBr <sub>4</sub>	939,7	0,2135	160	21,35	34,01	21,89	34,60
ДАФМ	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> H <sub>2</sub> HgJ <sub>4</sub>	1127,7	0,1779	149	17,79	45,01	17,60	45,70
ДАОФМ	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> HgBr <sub>4</sub>	1002,8	0,2000	166	20,00	31,87	19,75	32,05
ДАОФМ	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> HgJ <sub>4</sub>	1190,8	0,1684	157	16,84	42,63	16,60	42,81

Некоторые данные о составе и свойствах полученных осадков приведены в таблице 1. Методика определения ртути в ртутьорганических



соединениях заключалась в разложении навески в горячей концентрированной  $H_2SO_4$  в присутствии  $KMnO_4$  и титрованием ртути 0,01 н  $NH_4SCN$  после восстановления перманганата 5%  $H_2C_2O_4$ . Для определения  $Vg^-$  или  $J^-$  навеску (100—200 мг) полученных соединений растворяют в минимальном количестве ацетона, разбавляют равным объемом воды, добавляют около 1 г  $K_2CO_3$ , перемешивают и выпаривают на водяной бане. Остаток осторожно нагревают в муфельной печи до 550—600 °C, охлаждают, растворяют в дистиллированной воде и после нейтрализации щелочи 1 н  $HNO_3$  в аликовте содержание галогенов определяют меркуриметрическим методом [4].

Таблица 2

Результаты гравиметрического определения ртути в виде комплексов  $[HgJ_4]^{2-}$  с ДАФМ и ДАООФМ

Взято $Hg^{2+}$ , мг	ДАФМ			DAOOFM		
	Найдено $Hg^{2+}$ , мг	Ошибка		Найдено $Hg^{2+}$ , мг	Ошибка	
		мг	%		мг	%
3,0	2,8	0,2	6,7	3,1	0,1	3,3
5,0	4,8	0,2	4,0	5,3	0,3	6,0
10,0	9,9	0,1	1,0	10,3	0,3	3,0
15,0	14,8	0,2	1,3	15,4	0,4	2,7
20,0	19,6	0,4	2,0	20,5	0,5	2,5
25,0	24,3	0,7	2,8	26,0	1,0	4,0
30,0	29,2	0,8	2,7	30,3	0,3	1,0
40,0	39,4	0,6	1,5	40,8	0,8	2,0
60,0	60,1	0,1	0,2	60,6	0,6	1,0

Предлагаемые комплексы ртути имеют большие молекулярные веса. Весовые формы осадков получаются путем высушивания при 105—110 °C. Соотношение  $Hg^{2+}$  : ДАФМ или  $Hg^{2+}$  : DAOOFM в осадках стабильное и равно 1:1 (табл. 1).

Таблица 3

Результаты гравиметрического определения ртути в виде комплексов  $[HgBr_4]^{2-}$  с ДАФМ и DAOOFM

Взято $Hg^{2+}$ , мг	ДАФМ			DAOOFM		
	Найдено $Hg^{2+}$ , мг	Ошибка		Найдено $Hg^{2+}$ , мг	Ошибка	
		мг	%		мг	%
2,0	1,8	0,2	10,0	2,3	0,3	15,0
5,0	4,9	0,1	2,0	5,2	0,2	4,0
10,0	9,8	0,2	2,0	9,9	0,1	1,0
15,0	15,4	0,4	2,7	16,0	1,0	6,7
20,0	19,9	0,1	0,5	19,4	0,6	3,0
25,0	24,7	0,3	1,2	24,6	0,4	1,6
30,0	29,6	0,4	1,3	29,7	0,3	1,0
35,0	34,8	0,2	0,6	34,9	0,1	0,3
40,0	39,4	0,6	1,5	39,6	0,4	1,0
50,0	49,9	0,1	0,2	48,8	1,2	2,4

Важнейшим аналитическим параметром форм осаждения является растворимость. Для ее определения к 300—500 мг хорошо промытого дистиллированной водой осадка добавляли 500 мл дистиллированной воды, 20 мл 5 н  $H_2SO_4$  (для создания кислотности, аналогичной



при осаждении) и взвешивали в течение 3—4 часов. В фильтрате, после концентрирования выпариванием, содержание ртути определяли турбидиметрическим методом (методика описана ниже). Полученные результаты показали, что ртуть осаждается количественно. Так, в насыщенному растворе меркурятетрайодиддианатирилфурилметана содержание  $Hg^{2+}$  составляет 0,04 мг/л. Растворимость других форм осаждения также  $\leq 0,1$  мг/л. Все же, для устранения потери ртути при обработке осадка целесообразно сначала осадок промывать промывной жидкостью, которую готовят насыщением дистиллированной воды соответствующей формой осаждения ртути.

Таблица 4

Результаты статистической обработки данных гравиметрического определения ртути

Реагент	n	$\bar{x}$ , мг	s	v	Sr
ДАФМ	7	20,2	0,23	0,053	0,011
ДАОФМ	7	20,1	0,57	0,325	0,028

Гравиметрические определения ртути в стандартных растворах в виде комплексов ДАФМ и ДАОФМ с  $[HgBr_4]^{2-}$  или  $[HgJ_4]^{2-}$ , дали хорошие результаты (табл. 2 и 3). Средняя относительная ошибка определения 10—60 мг  $Hg^{2+}$  ДАФМ составляет 1,3—1,6%. С целью статистической оценки результатов анализа в модельных растворах проведены параллельные определения ртути ( $n=7$ ,  $Hg^{2+}=20$  мг, табл. 4). Результаты показывают, что в качестве осадителя предпочтительнее ДАФМ.

Определению ртути с помощью производных дианатирилметана мешает ряд элементов ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ), групповое маскирование которых осуществить нам не удалось. Количественное отделение  $Hg^{2+}$  от мешающих ионов достигается пропусканием сернокислого анализируемого раствора через слой катионита КУ-2 в  $H^+$ -форме в присутствии избытка КJ [2]. Ртуть в виде аниона  $[HgJ_4]^{2-}$ , в отличие от мешающих ионов, катионитом не поглощается. Полнота отделения мешающих ионов от ртути была проверена на модельных растворах, в которые кроме ртути вносили по 10 мг  $Sn^{2+}$  и  $Bi^{3+}$ ; 30 мг  $Sb^{3+}$ ; 120 мг  $As^{3+}$  и по 150 мг  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ . Среднее относительное отклонение полученных результатов от заданного количества ртути (при  $Hg^{2+} > 5$  мг) для ДАФМ и ДАОФМ составляет соответственно 1,5 и 2,2% (табл. 5).

На основе проведенной работы для гравиметрического определения ртути в природных объектах, ртуть содержащих органических соединений и др. предложена следующая методика: тонкоизмельченная навеска помещается в плоскодонную колбу емкостью 50 мл с притертым обратным холодильником. Навеска берется с таким расчетом, чтобы масса не превышала 1,5—2 г и содержала 5—60 мг  $Hg^{2+}$ . К пробе добавляют 6 мл  $H_2SO_4$  ( $d=1,82$ ), 0,1 г  $KMnO_4$ , перемешивают, быстро присоединяют к холодильнику и кипятят до разложения пробы. К горячему раствору по каплям до обесцвечивания к  $MnO_4^-$  добавляют 5%  $(NH_4)_2C_2O_4$  и после охлаждения доводят pH гидроксидом аммония до 1. При большом содержании ртути объем раствора предварительно доводят до 100—250 мл и для анализа берут аликвотную часть. К ра-

створу добавляют 4—5 мл 0,1 н КJ и со скоростью фильтрации 3—5 мл/мин пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в  $H^+$  форме (высота и диаметр слоя катионита соответственно 5—7 и 1 см). Колонку 2—3 раза промывают по 5 мл 0,1 н  $H_2SO_4$  и в объединенных фильтратах осаждают ртуть 2% свежеприготовленным раствором ДАФМ. Реагент добавляют по каплям до прекращения образования осадка. Через 30—40 минут осадок фильтруют через стеклянный фильтр (№ 3 или 4), 5—6 раз промывают промывной жидкостью, а в конце — 3—4 раза малыми порциями дистиллированной воды. Осадок высушивают в термостате (105—110 °C) до постоянной массы и взвешивают. Коэффициент пересчета — 0,1779.

Таблица 5

Результаты гравиметрического определения ртути в присутствии мешающих ионов

Взято $Hg^{2+}$ , мг	ДАФМ			ДАОФМ		
	Получено $Hg^{2+}$ , мг	Ошибка		Получено $Hg^{2+}$ , мг	Ошибка	
		мг	%		мг	%
1,0	1,1	0,1	10,0	1,1	0,1	10,0
5,0	5,3	0,3	6,0	5,5	0,5	10,0
8,0	7,9	0,1	1,3	8,1	0,1	1,3
10,0	9,9	0,1	1,0	10,3	0,3	3,0
15,0	14,6	0,4	2,7	14,6	0,4	2,7
20,0	19,7	0,3	1,5	19,6	0,4	2,0
25,0	24,6	0,4	1,6	24,3	0,7	2,8
30,0	29,9	0,1	0,3	28,9	1,1	3,7
40,0	39,3	0,7	1,8	39,5	0,5	1,3
50,0	49,3	0,7	1,4	49,6	0,4	0,8

Можно взамен КJ брать КBr, а в качестве осаждающего реагента применять 1% раствор ДАОФМ в 0,5 н  $H_2SO_4$ .

По предложенной методике содержание ртути было определено в образцах киновари и порfirита с киноварью. Параллельные контрольные определения проведены роданидным методом [5]. Расхождения между полученными результатами не превышают 0,04% (табл. 6).

Таблица 6

Результаты гравиметрического определения содержания ртути (%) в образцах киновари

По [5]	Реагент		По [5]	Реагент	
	ДАФМ	ДАОФМ		ДАФМ	ДАОФМ
0,13	0,10	0,12	0,44	0,46	0,46
0,16	0,18	0,17	0,44	0,40	0,46
0,17	0,18	0,20	0,53	0,53	0,56
0,24	0,27	0,21	0,81	0,80	0,83
0,26	0,23	0,22	1,76	1,72	1,80

Способность ионов ртути давать малорастворимые соединения с ДАФМ и ДАОФМ можно использовать для турбидиметрического определения микроколичеств  $Hg^{2+}$ . В результате изучения влияния различных факторов (концентрации  $Hg^{2+}$ , КJ,  $H_2SO_4$ , ДАФМ, ДАОФМ, продолжительность созревания суспензии и др.) на оптическую плотность

сусpenзии была разработана следующая методика определения микроКоличеств ртути: к 5,0 мл раствора, содержащего 1—80 мкг  $Hg^{2+}$ , добавляют 1,0 мл 5 н  $H_2SO_4$ , 2,0 мл 0,1 н KJ и 2,0 мл 2% водного раствора ДАФМ. Через 15—20 минут измеряют оптическую плотность суспензии на ФЭК-56 М (светофильтр № 3, рабочая длина кюветы 2 см). Содержание ртути отсчитывают на калибровочной графике, ДАФМ можно заменить равным объемом 1%-ного раствора DAOOPM в 0,5 н  $H_2SO_4$ . Мешающее влияние ряда катионов устраняется с помощью катионита КУ-2 по вышеописанной методике.

Тбилисский государственный университет

Поступило 24.V.1978

Л. С. ХИНТИБИДЗЕ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

ЗАВЕДЕНИЕ СЕВЕРНОЙ ГРУЗИИ И АЧХОГИЛСКОГО РЕГИОНА  
ДОБЫЧА ОРСИЛЛОВАТОГО

КАРБОНАТА

Методика хроматографии  $Hg^{2+}$  гравиметрическим способом определяется с использованием катионита КУ-2. Для этого в растворе  $Hg^{2+}$  добавляют 1,0 мл 5 н  $H_2SO_4$ , 2,0 мл 0,1 н KJ и 2,0 мл 2% водного раствора ДАФМ. Через 15—20 минут измеряют оптическую плотность суспензии на ФЭК-56 М (светофильтр № 3, рабочая длина кюветы 2 см). Содержание ртути отсчитывают на калибровочной графике, ДАФМ можно заменить равным объемом 1%-ного раствора DAOOPM в 0,5 н  $H_2SO_4$ . Мешающее влияние ряда катионов устраняется с помощью катионита КУ-2 по вышеописанной методике.

0,1—1,0 N гравиметрическим способом определяется ацетатом KJ и KBr-ом титрометрическим методом. Для этого в растворе  $Hg^{2+}$  добавляют 1,0 мл 5 н  $H_2SO_4$ , 2,0 мл 0,1 н KJ и 2,0 мл 2% водного раствора DAOOPM. Через 15—20 минут измеряют оптическую плотность суспензии на ФЭК-56 М (светофильтр № 3, рабочая длина кюветы 2 см). Содержание ртути отсчитывают на калибровочной графике, DAOOPM можно заменить равным объемом 1%-ного раствора ДАФМ в 0,5 н  $H_2SO_4$ .

Для определения сульфидных соединений в воде используют методику хроматографии сульфидом. Для этого в растворе  $Hg^{2+}$  добавляют 1,0 мл 5 н  $H_2SO_4$ , 2,0 мл 0,1 н KJ и 2,0 мл 2% водного раствора DAOOPM. Через 15—20 минут измеряют оптическую плотность суспензии на ФЭК-56 М (светофильтр № 3, рабочая длина кюветы 2 см). Содержание ртути отсчитывают на калибровочной графике, DAOOPM можно заменить равным объемом 1%-ного раствора ДАФМ в 0,5 н  $H_2SO_4$ .

Для определения сульфидных соединений в воде используют методику хроматографии сульфидом. Для этого в растворе  $Hg^{2+}$  добавляют 1,0 мл 5 н  $H_2SO_4$ , 2,0 мл 0,1 н KJ и 2,0 мл 2% водного раствора DAOOPM. Через 15—20 минут измеряют оптическую плотность суспензии на ФЭК-56 М (светофильтр № 3, рабочая длина кюветы 2 см). Содержание ртути отсчитывают на калибровочной графике, DAOOPM можно заменить равным объемом 1%-ного раствора ДАФМ в 0,5 н  $H_2SO_4$ .

Для определения сульфидных соединений в воде используют методику хроматографии сульфидом. Для этого в растворе  $Hg^{2+}$  добавляют 1,0 мл 5 н  $H_2SO_4$ , 2,0 мл 0,1 н KJ и 2,0 мл 2% водного раствора DAOOPM. Через 15—20 минут измеряют оптическую плотность суспензии на ФЭК-56 М (светофильтр № 3, рабочая длина кюветы 2 см). Содержание ртути отсчитывают на калибровочной графике, DAOOPM можно заменить равным объемом 1%-ного раствора ДАФМ в 0,5 н  $H_2SO_4$ .

L. S. KHINTIBIDZE, G. D. SUPATASHVILI

## GRAVIMETRIC AND TURBIDIMETRIC DETERMINATION OF MERCURY BY DERIVATIVES OF DIANTIPIRYL METHANE

### Summary

The derivatives of diantipirylmethane-diantipiryl- $\alpha$ -furilmethane (DAFM) and dirantipirylortho-oxi-phenyl methane (DAOOPM) were used for gravimetric and turbidimetric determination of mercury.

In 0.1—1.0 N sulphuric acidic medium, in the presence of KJ or KBr,  $\text{Hg}^{2+}$  gives with DAFM or DAOOPM practically insoluble precipitates. The obtained compounds can be used as forms of precipitation and suspension at gravimetric determination of mercury. Turbidimetric determination of microgram amounts of mercury can be carried out by measurements of optical density of the obtained compounds.

The composition and the optimum conditions for formation of precipitates and suspensions were established. On the basis of the obtained data gravimetric and turbidimetric methods of determination of 5—60 mg and 1—80  $\mu\text{g}$  of  $\text{Hg}^{2+}$  (with the use of DAFM and DAOOPM) were developed. The interfering influence of some ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  is eliminated by passing sulphuric acidic solutions through a layer of cationite KY-2 in the  $\text{H}^+$ -form in the presence of an excess of KJ.

Determination of  $\text{Hg}^{2+}$  content in model solutions and natural objects DAFM, DAOOPM and also the rhodanide method give similar results.

#### ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. Изд. «Наука», 1974.
2. Бусев А. И., Хинтибидзе Л. С. Ученые записки Пермского госуниверситета, 324, 1974.
3. Бусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. Изд. МГУ, 1972.
4. Хухия В., Хинтибидзе Л. Труды Тбилисского госуниверситета, т. 80, 1961. §. Анализ минерального сырья. Ред. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Госнаучтехиздат, Л., 1959.

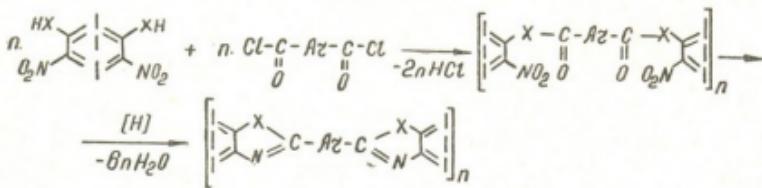


## ОРГАНІЧЕСКАЯ ХІМІЯ

УДК 678.675

В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ, Д. С. ТУГУШІ, Л. Г. КИПІАНІ,  
З. Ш. ДЖАПАРИДЗЕ, А. С. ШУБАШВІЛИ, И. М. ГВЕРДЦІТЕЛИВОССТАНОВІЛЬНА ПОЛІГЕТЕРОЦІКЛІЗАЦІЯ —  
НОВЫЙ ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛІБЕНЗОЛОВ

Полибеназолы, являющиеся продуктами взаимодействия о,о'-дизамещенных ароматических диаминов-бис-(о-фенилендиамидов), бис-(о-аминофенолов), бис-(о-аминотифенолов) и т. д. — с ароматическими дикарбоновыми кислотами или их производными, обладают комплексом высоких термических и деформационно-прочностных свойств [1]. Широкому практическому использованию этих полимеров в значительной степени препятствует необходимость использования в качестве мономеров о,о'-дизамещенных ароматических диаминов, характеризующихся относительно малой доступностью и высокой окисляемостью. С целью устранения этого недостатка нами был разработан новый общий метод синтеза полибензазолов, основанный на получении линейных гетероцепных полимеров, содержащих о-нитрозаместители, с последующими полимераналогичными реакциями восстановления и циклизации указанных полимеров [2—4]. Применительно к синтезу полибензимидазолов [2] и полибензоксазолов [3] эта реакция, названная нами восстановительной полигетероциклизацией, может быть представлена в следующем общем виде:



К восстановительной полигетероциклизации относятся процессы, при которых восстановление о-нитрозаместителей сопровождается циклизацией образующихся о-аминозамещенных фрагментов, т. е. циклизация легко протекает в условиях восстановления.

Очевидными преимуществами восстановительной полигетероциклизации перед традиционными методами синтеза полибензазолов [1] являются: 1) использование о,о'-динитрозамещенных бифункциональных соединений вместо о,о'-дизамещенных ароматических диаминов. Являясь промежуточными продуктами при получении последних, о,о'-динитрозамещенные бифункциональные соединения доступнее и дешевле о,о'-дизамещенных ароматических диаминов и, кроме того, значительно превосходят их по устойчивости к окислению; 2) возможность осуществления первой стадии процесса-синтеза о-нитрозамещенных

полиамидов и полиэфиров — без протекания конкурирующих реакций ацилирования по двум соседним группам, что позволяет избежать гелевообразования, существенно затрудняющего многие реакции синтеза полигетероариленов на основе тетрафункциональных мономеров [5, 6].

Влияние о-нитрозаместителей на реакционную способность мономеров неоднозначно: с одной стороны, нитрогруппы, являясь сильнейшими электроноакцепторными заместителями, существенно понижают основность и, как следствие, нуклеофильность используемых диаминов, что препятствует достижению высоких молекулярных весов при синтезе поли-(*o*-нитро)амидов; с другой стороны, нитрогруппы существенно увеличивают кислотность бис-фенолов, что в ряде случаев приводит к значительному увеличению скорости полизетерификации [7], и таким образом, способствует получению высокомолекулярных поли-(*o*-нитро)эфиров.

Очевидным недостатком процесса восстановительной полигетероциклизации может считаться неполное восстановление о-нитрозаместителей в полимерных цепях и вытекающие отсюда разновненность цлевых полигетероариленов [8], а также автокоисление этих полимеров остаточными нитрогруппами.

Достижение высоких степеней завершенности реакций полимераналогичных превращений требует проведения реакций восстановительной полигетероциклизации в условиях, отличных от модельных реакций синтеза бензимидазолов из о-нитроанилинов [9] и бензоксазолов из о-нитрофенолов [10]. В частности, весьма существенным является проведение возможно большего количества стадий процесса в растворе; как следствие, в качестве реакционной среды был выбран N-метил-2-пирролидон (МП), являющийся хорошим растворителем для ряда гетероцепных и гетероциклических полимеров.

Восстановление о-нитрозаместителей полимеров осуществлялось металлическим железом и хлористым водородом, который, к тому же, является катализатором образования бензимидазольного и бензоксазольного циклов [11]. Последнее обстоятельство позволяет проводить завершающую стадию процесса при температуре, не превышающей 150°C, что в свою очередь, определяет селективность процесса циклизации и возможность получения полимеров, свободных от гель-фракции и нацело растворимых в органических растворителях.

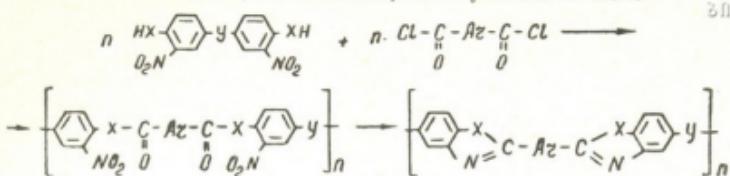
Успешное протекание процессов во многом зависит от природы используемых мономеров; так, наилучшие полибензимидазолы были получены на основе 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметана — наиболее основных из использованных бис-(*o*-нитроанилинов) — и дихлорангидридов изофталевой и 4,4'-дифенилоксидикарбоновых кислот. Наиболее широко применимыми для получения полибензоксазолов бис-(*o*-нитрофенолами) являются 3,3'-динитро-4,4'-диоксидифенилпропан и 3,3'-динитро-4,4'-диоксидифенилметан.

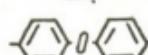
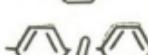
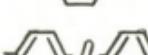
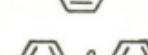
Полибензимидазолы и полибензоксазолы, полученные в этих условиях, практически (по данным ИК-спектроскопии) свободны от «чужих» звеньев и по основным свойствам идентичны полимерам аналогичного строения, полученным традиционными методами [1]. В то же время, полибензазолы, полученные восстановительной полигетероциклизацией, обладают несколько лучшей растворимостью в органических растворителях и более светлой окраской по сравнению с полимерами на основе о,о'-дизамещенных ароматических диаминов, что, по-видимому, объясняется мягкими условиями каталитической циклизации. Основные характеристики синтезированных полимеров приведены в таблице 1.

Распространение рассматриваемых процессов на синтез поли(1,2-дизамещенных) бензимидазолов потребовало некоторой модификации

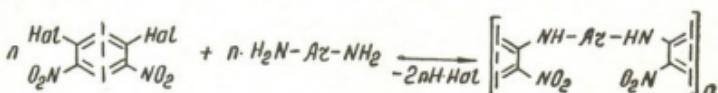
### Таблица I

### Основные характеристики полимеров, получаемых по схеме:



—X—	—Y—	—Ar—	Числов. Фор- мальность		Растворимость			МП Температура погр. 10% ве- са по индекса- ла, °С (ПА, воду)
			Поли- мера в МП, д.л./г	Поли- бензозола в МП, д.л./г	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	TXЭ : фенол	
—NH—	—O—		0,42	0,52	+	+	+	400
"	"		0,57	0,48	+	+	+	410
"	—CH <sub>2</sub> —		0,59	0,51	+	+	+	415
"	"		0,48	0,41	+	+	+	400
—O—	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —		0,98*	0,48*	+	+	+	380
"	"		1,05*	0,52*	+	+	+	410
"	"		1,32*	0,66*	+	+	+	400
"	—CH <sub>2</sub> —		—	0,71*	+	+	+	400
"	"		—	0,62*	+	+	+	420
"	"		—	0,82*	+	+	+	405

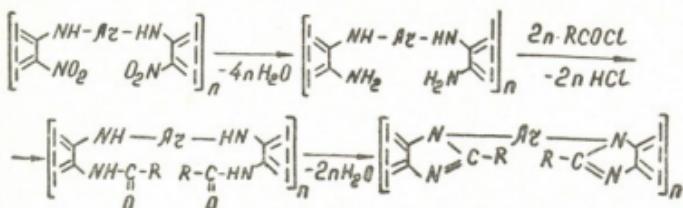
процесса восстановительной полигетероциклизации. Синтез  $\alpha$ -нитро-замещенных гетероцепных полимеров был осуществлен взаимодействием активированных бис-( $\alpha$ -нитрогалоидариленов) с ароматическими диаминами:



\* — Вязкость 0,5%-ного раствора полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3:1) при 25°C.

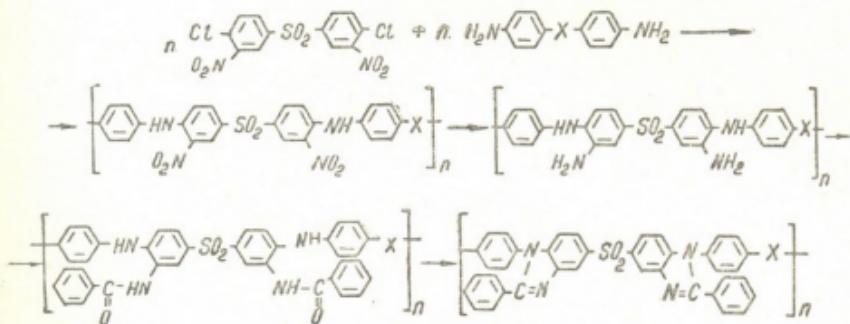
+ — растворим на холода; — не растворим.

Типичный вариант восстановительной полигетероциклизации мог бы реализоваться путем ацилирования вторичных аминогрупп с последующими восстановлением/циклизацией продуктов ацилирования в вышеописанных условиях, однако ацилирование аминогрупп хлорангидридами монокарбоновых кислот осуществить не удалось, что связано с низкой нуклеофильностью этих реакционных центров. Как следствие, поли-(*o*-нитро) амины были сперва восстановлены до поли-(*o*-аминогрупп), которые затем были ацилированы по *o*-аминозаместителям хлорангидридами монокарбоновых кислот, после чего зациклизированы при нагревании в присутствии кислотных катализаторов:



Подобно вышеуказанным процессам, весь синтез был осуществлен в гомогенном растворе МП при температуре циклизации, не превышающей 180°C.

Основные характеристики полимеров, получаемых по схеме:



— X —	Вязкость 0,5% раствора полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1)				Температура потери 10% веса полибензимидазола, °C (TGA, воздух)
	Типрив- поли (о-нитро)- аминов, дл/г	Типрив- поли(о-амино)- аминов, дл/г	Типрив- поли(о-бензамидо)- аминов, дл/г	Типрив- поли- бензимидазо- ла, дл/г	
— 0 —	0,79	0,75	1,56	1,27	450
—CH <sub>2</sub> —	0,82	0,75	1,58	1,51	435

Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве бис-(*о*-нитрогалоидариленов) двухядерных соединений, содержащих электроноакцепторные «мостиковые» группы — например, 3,3'-динитро-4,4'-дихлордифенилсульфона, а в качестве диаминов — наиболее нуклеофильных из двухядерных арилендиаминов, т. е. 4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилметана. Основные характеристи-

Разработанный нами процесс восстановительной полигетероарил-  
лизации не ограничивается приведенными примерами и может быть  
использован для получения ряда других классов полигетероариленов.

**Исходные вещества.** Бис-(o-нитроанилины): бис-(3-нитро-4-амино-  
фенил)оксид — т. пл. 178—179°C (по данным литературы т. пл. 178,5—  
179,5°C) [12], бис-(3-нитро-4-аминофенил)метан — т. пл. 231—232°C  
(по данным литературы т. пл. 230—231°C) [12]; бис-(o-нитрофенолы):  
бис-(3-нитро-4-оксифенил)-2,2-пропан — т. пл. 135—136°C (по данным  
литературы т. пл. 133°C) [12], бис-(3-нитро-4-оксифенил)метан —  
т. пл. 220—221°C (по данным литературы т. пл. 218—221°C) [12]; бис-  
анилины: бис-(4-аминофенил)оксид — т. пл. 190—191°C (по данным ли-  
тературы т. пл. 186—187°C) [13], бис-(4-аминофенил)метан — т. пл.  
91—92°C (по данным литературы т. пл. 90—92°C) [13]; дихлорангидриды  
ароматических дикарбоновых кислот: изофталонилхлорид — т. пл.  
43—44°C (по данным литературы т. пл. 42—43°C) [14], терефталоил-  
хлорид — т. пл. 83—84°C (по данным литературы т. пл. 81—82°) [14],  
дихлорангидрид бис-(4-карбоксифенил)оксида — т. пл. 90—91°C (по  
данным литературы т. пл. 90—91°C) [15]; бис-(3-нитро-4-хлорфенил)  
сульфон — т. пл. 202—203°C (по данным литературы т. пл. 202°C) [16].

МП и ТЭА очищали в соответствии с [17].

**Полимеры.** Синтез полибензимидазолов был осуществлен по сле-  
дующей общей методике: в четырехгорлую колбу емкостью 100 мл,  
снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа, термомет-  
ром и загрузочной воронкой, помещали 0,01 мол бис-(o-нитроанилина)  
и 12 мл МП. К полученному раствору при 20°C при интенсивном пе-  
ремешивании за один прием прибавляли 0,01 мол дихлорангидрида дикарбоновой кислоты и полученную массу перемешивали в течение 6  
часов. Затем в раствор прибавляли 13 мл МП, тщательно перемеши-  
вали и извлекали 5 мл и переносили в 50 мл дистиллированной воды.  
Высажденный поли-(o-нитроамид) отфильтровывали, промывали водой,  
экстрагировали этанолом и сушили в вакууме при 80°C до постоянного  
веса. В оставшиеся 20 мл раствора вводили барботер, добавляли 5,0 г  
восстановленного железа и заменяли загрузочную воронку обратным  
холодильником. В реакционную смесь наряду с сильным током азота  
барботировали хлористый водород, одновременно повышая температу-  
ру (в течение 1 часа) до 170—180°C, нагревали при этой температуре в  
течение 1 часа, затем охлаждали до 100°C, отфильтровывали через стек-  
лянный фильтр, а фильтрат выливали в 200 мл воды. Выделившийся  
полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, экстрагирова-  
ли ацетоном и сушили в вакууме при 100°C до постоянного веса.

Полибензоксазолы были получены аналогично вышеупомянутой  
методике с той разницей, что вместо 0,01 мол бис-(o-нитроанилина)  
брали 0,01 мол бис-(o-нитрофенола) и первую стадию процесса — син-  
тез поли-(o-нитро)эфиров — осуществляли при температуре 40—50°C  
в присутствии 0,02 мол триэтиламина в течение 2 часов.

Поли-(1,2-диарил)-бензимидазолы и соответствующие форполи-  
меры были синтезированы аналогично методике, описанной в работе  
[4].



აღმართის პოლიმერული კომისიასთან თანამდებობის როგორც აღმართის სინამდვივეს  
ახალი საერთო მიმოწვდის

### რეზიუმე

აღდგენითი პოლიპეტეროციკლიზაციის რეაქციის პირობებში არომატული დიკარბონმეთების დიქლორინგის და ურთიერთქმედებით ბის(ო-ნიტრო-ანილინებთან) მიღებულია არომატული პოლიპეტიმიდაზოლები, ხოლო ბის(ო-ნიტროფენოლებთან) კი არომატული პოლიპენზოქსაზოლები.

როგორც პოლიპენზომიდაზოლების, ისე პოლიპენზოქსაზოლების სინთეზი განხორციელებული იყო საწყისი ნაერთების ურთიერთქმედებით დაბალ-ტემპერატურული პოლიკონდენსაციის რეაქციის პირობებში N-მეთილ-2-პიროლინონის არეში და წარმოქმნილი ო-ნიტროფენულების შემცველი ჰეტეროფა-კეტალი პოლიმერების აღდგენა/ციკლიზაციით აღდგენილი რკინისა და ქლორწყალბალის თანაბისას 150—180°C-ზე.

აღდგენითი პოლიპეტეროციკლიზაციის მოდიფიცირებული მეთოდით 3,3'-დინიტრო-4,4'-დიქლორდიფენილსულფონისა და მალალი ფურქოსის შემცველების შემცველი არომატული დიამინების საფურქველზე სინთეზირებულია მალალმოლუკულური პოლი(1,2-დიფენილ)ბენზომიდაზოლები.

პოლი(1,2-დიფენილ)ბენზომიდაზოლების სინთეზი განხორციელებული იყო საწყისი ნაერთების ურთიერთქმედების შედეგად მალალტემპერატურული რეაქციის პირობებში N-მეთილ-2-პიროლინონის არეში წარმოქმნილი პოლი(ო-ნიტრო)ამინების აღდგენით პოლი(ო-ამინო)ამინებამდე (აღდგენილი რკინისა და ქლორწყალბალის თანაბისას 150—160°C-ზე), მათი ბენზოილირებითა და შემდეგი კატალიზური პოლიციკლოდეპიდრატაციით ქლორწყალბალის თანაბისას 160—180°C-ზე.

სინთეზირებული ბენზაზოლები ხასიათდებიან მალალი სსნადობით ორგანულ გამხსნელებში.

მათი იგებულება დაღვენილია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

V. V. KORSHAK, A. L. RUSANOV, D. S. TUGUSHI, L. G. KIPIANI,  
Z. SH. JAPARIDZE, A. S. SHUBASHVILI, I. M. GVERDTSITELI

### REDUCING POLYHETEROCYCLIZATION AS A NEW GENERAL METHOD FOR THE SYNTHESIS OF POLYBENZAZOLES

#### Summary

A new general method for the synthesis of polybenzazoles has been developed. It is reducing polyheterocyclization based on an interaction of bis-(o-nitroanilines) and bis-(o-nitrophenols) with dichloro-anhydrides of aromatic dicarboxylic acids and the following reduction/cyclization of the formed o-nitro substituted heterochain polymers: poly-(o-nitro) amides and poly-(o-nitro)ethers, respectively. The process has been used for the synthesis of polybenzimidazoles and polybenzoxiazoles.

Poly-(o-nitro) amides and poly-(o-nitro) ethers were synthesized by an interaction of equimolar amounts of the original compounds under the conditions of low-temperature polycondensation in the medium: N-methyl-2-pyrrolidone (MP) poly-(o-nitro) amides at  $-15 \div -20^\circ\text{C}$ , and poly-(o-nitro) ethers at  $30 \div 40^\circ\text{C}$  in the presence of triethylamine (TEA).

Polybenzimidazoles and polybenzoxazoles were obtained by means of treatment of the reaction solutions of the corresponding copolymers by a mixture of the reduced iron and hydrogen chloride at  $160 \div 180^\circ\text{C}$ .

A modified variant of reducing polyheterocyclization was used to obtain poly-(1,2-diaryl)-benzimidazoles. This method is realized in the form of many stage process and consists in an interaction of bis-(o-nitrohaloarylenes) with aromatic diamines under the conditions of high temperature polycondensation in the medium of MP in the presence of TEA, reduction of the obtained poly-(o-nitro) amines by means of treatment of their reaction solutions by a mixture of the reduced iron with hydrogen chloride at  $150 \div 160^\circ\text{C}$ , benzylation of the obtained poly-(o-amino) amines to poly-(o-benzamido)-amines and the cyclization of the latter at  $160 \div 180^\circ\text{C}$  in the presence of hydrogen chloride.

The structure of all synthesized, intermediate and final polymeric products has been confirmed by the data of IR-spectroscopy and elemental analyses.

All synthesized polyheteroarylenes are characterized by a high solubility in organic solvents.

#### ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Терlyаков М. М. I. Macromol. Sci.—Revs c5(2), 409 (1971).
2. Коршак В. В., Русланов А. Л., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Берлинн А. М., Тугуши Д. С., Лекаев Т. В. ДАН ССР, 237, 1370 (1977).
3. Коршак В. В., Русланов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Цейтлин Г. М., Чернихов А. Я. ДАН ССР, 240, 873, (1978).
4. Коршак В. В., Русланов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. ДАН ССР, 240, 346 (1978).
5. Коршак В. В., Русланов А. Л. Изв. АН ССР, сер. хим., 3, 289 (1970).
6. Коршак В. В., Русланов А. Л. Polimery, 8, 400 (1970).
7. Васин В. А. Докторская диссертация. ИНЭОС АН ССР, М., (1975).
8. Коршак В. В. Разновозненные полимеры. Изд. «Наука», 1977.
9. Новегкер F., Вег., 5, 920 (1872).
10. Ladenburg A., Вег., 9, 1524 (1876).
11. Пат. США, № 3, 518, 234, (1970).
12. Стилл Дж. Фрибургер М., Олстон У., Майнен Е. Тетрафункциональные мономеры. Гл. 10 в книге «Мономеры для поликонденсации». Изд. «Мир», 1976.
13. Престон Дж., Бах Х., Клементс Дж. Ароматические диамины. Гл. 7. в книге «Мономеры для поликонденсации», Изд. «Мир», М., 1976.
14. Билл У., Бейкер Ж., «Ароматические дикарбоновые кислоты, их эфиры и хлорангидриды». Гл. 6 в книге «Мономеры для поликонденсации». Изд. «Мир», М., 1976.
15. Borger F., Ewins R. J. Chem soc., 97, 292 (1910).
16. Ullman F., Korselt I. Вег., 40, 641 (1907).
17. Русланов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М. Коршак В. В., Высокомолек. соедин. XXIA, № 8, 1873 (1979).

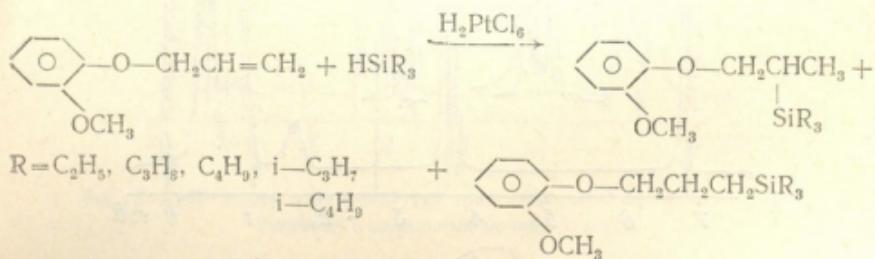
УДК 547.345+547.346

Д. Ш. ИОРАМАШВИЛИ

**ПРЕПАРАТИВНОЕ И КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ГИДРОМЕТАЛЛИРОВАНИЯ  
АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА ГВАЯКОЛА**

Несмотря на широкие исследования в области гидрометаллирования непредельных соединений, до настоящего времени в литературе сведения о гидросилилировании и гидрогермиллировании аллилового эфира гвяякола отсутствуют. Данная работа посвящена изучению реакций взаимодействия триалкилэлементогидридов ( $R=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, i-C_3H_7, i-C_4H_9; \text{Э}=Si, R=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9; \text{Э}=Ge$ ) с аллиловым эфиром гвяякола как методом непрерывного прямого наблюдения химических реакций в спектральной аппаратуре [1], так и препаративно.

При препаративном исследовании гидросилилирования аллилового эфира гвяякола реакции проводили при эквимолярном соотношении реагентов в присутствии  $H_2PtCl_6$ . Возможно было образование как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -изомеров:



Сравнение ИК-спектров аллилового эфира гвяякола и продуктов его гидросилилирования показало уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний  $C-H$  винильных и фенильных групп ( $\nu 3010-3090 \text{ см}^{-1}$ ) за счет участия винильных групп, и повышение интенсивности полос поглощения валентных колебаний  $C-H$  алкильных групп ( $\nu 2980-2800 \text{ см}^{-1}$ ) за счет внедрения в молекулу аллилового эфира гвяякола триалкилсилильных группировок. В спектрах продуктов гидросилилирования, в отличие от исходного эфира исчезает поглощение при  $1665 \text{ см}^{-1}$ , характерное для валентных колебаний  $C=C$  винильной группы. Полосы валентных колебаний  $C=C$  ароматического ядра ( $1600, 1510, 1460 \text{ см}^{-1}$ ) сохраняются.

Как элементный анализ, так и ИК-спектры аддуктов указывают на присоединение гидридов кремния к двойной связи с образованием предельных кремнийорганических соединений (физико-химические константы приведены в таблице 1).

Направление присоединения кремнийгидридов к аллиловому эфиру гвяколя установлено ПМР-спектральным анализом полученных продуктов. В ПМР-спектрах продуктов гидросилилирования (рис. 1) при 6.70 м. д. выявляется нерасщепленный сигнал, соответствующий протоном 1,2-замещенного ароматического ядра. При 3,72 м. д. имеется синглетный сигнал протонов метоксильной группы. Мультиплетные сигналы от протонов алкильных заместителей наблюдаются в области 0,3—1,2 м. д. В области 1,2—6,7 м. д. кроме сигнала метоксильной группы наблюдается триплетный сигнал при 3,78 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия 6 Гц. Наличие данного триплета и отсутствие других сигналов в этой области однозначно свидетельствуют об образовании исключительно  $\beta$ -изомера.

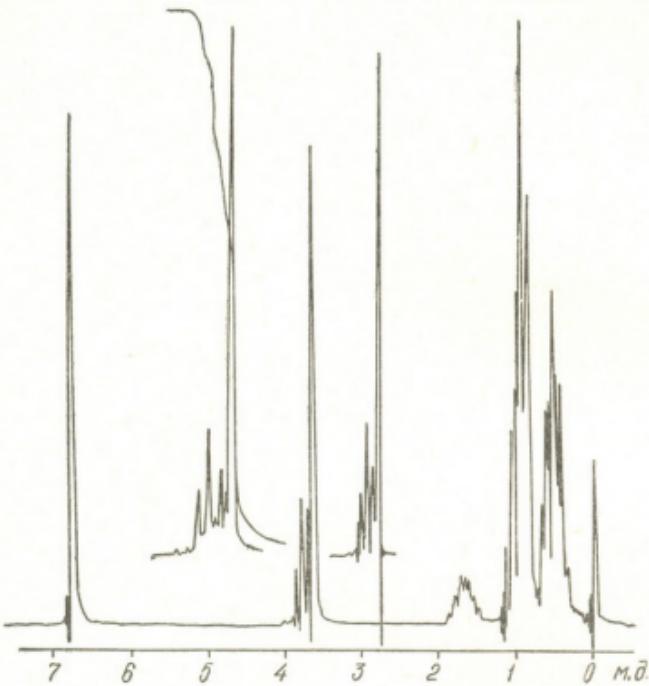


Рис. 1. ПМР-спектр

Дальнейшее наше исследование касается изучения закономерностей реакций гидросилилирования и гидрогермиирования аллилового эфира гвяколя. Для получения количественных данных мы применили метод непрерывного прямого наблюдения химических реакций непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра [2—5] с регистрацией панорамных ПМР-спектров (кинетических ПМР-портретов) как формы документации реакций. Этот метод дает возможность количественно исследовать реакции органической и элементоорганической химии непосредственно в датчике спектрометра в максимально приближенных к органическому синтезу условиях, так как ампулы ЯМР-спектрометра стеклянные, похожи на ампулу микросинтеза, их вращение во время

съемки способствует перемешиванию реагентов. Температурный блок спектрометра позволяет проводить реакции в широком температурном интервале.

Реакции триалкилсиланов и триалкилгерманов изучались при смешивании по 0,001 г-моль реагентов и 0,0035 г 0,1N раствора  $H_2PtCl_6$  в абсолютном изопропиловом спирте, в модифицированных ЯМР-ампулах [5] непосредственно во время записи спектра. Конверсию реагентов определяли по изменению относительных интегральных интенсивностей сигналов магнитнонезквивалентных протонов индикаторных групп в ходе реакции.

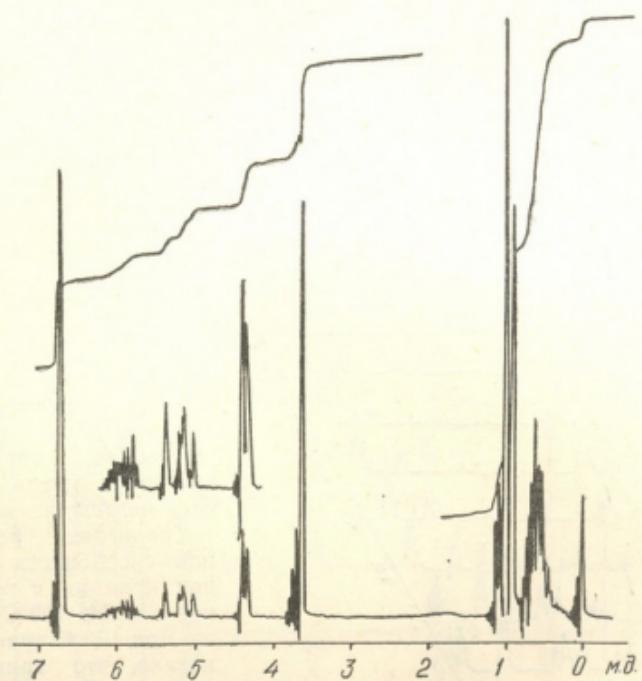
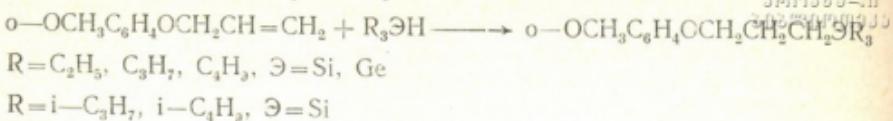


Рис. 2. ПМР-спектр взаимодействия триэтилсилана с аллиловым эфиrom гваяяка в начальный момент реакции

В ПМР-спектре катализата в начальный момент реакции (рис. 2) наблюдаются нерасщепленный сигнал протонов 1,2 замещенного ароматического ядра (6.67 м. д.), сложные мультиплеты ABC трехпротонной системы винильной группы (5,00—6,17 м. д.), дублет с константой спин-спинового взаимодействия 5 Гц метиленовой группы, связанной с кислородным атомом в исходном соединении (4,20 м. д.), сигнал протонов метоксильной группы (3,62 м. д.), мультиплет гидридного протона при 3,6—3,8 м. д. (для триизопропилсилана синглет при 4,1 м. д.) и сложные мультиплеты протонов алкильных радикалов.

В ходе реакции (рис. 3) сохраняются неизменными сигналы протонов ароматического ядра, метоксильной группы и алкильных заместителей. Уменьшается и исчезает мультиплетный сигнал винильной группы, дублетный сигнал метиленовой группы. На месте мульти-

плета гидридного протона появляется тройной спектр с константой спин-спинового взаимодействия 6 Гц (3,78 м. д.), который однозначно характеризует образование  $\beta$ -изомера:



Вышеописанным методом изучено влияние температуры, порядка смешивания реагентов и катализатора на скорость присоединения. Сравнена реакционная способность гидридов кремния и германия различного строения.

Гидросилирование и гидротермическое аллилового эфира гвайакола при 25, 34, 100 и 150°C показало, что триэтилсиликат и триэтилгерман вступают в реакцию с высокими скоростями уже при 25 и 34°C. Трипропил- и трибутилсиликат реагируют при 100°C, причем реакция заканчивается за 10 минут. Для завершения реакции триизопропил- и триизобутилсиликата, трипропил-, трибутилгермана требуется нагревание до 150°C.

Сравнение реакционной способности гидридов кремния и германия при 25, 34, 150°C, а также при 100°C (рис. 4) показало, что триэтилгерман и гидриды кремния нормального строения обладают высокой реакционной способностью.

Влияние порядка смешивания реагентов и катализаторов при 34°C

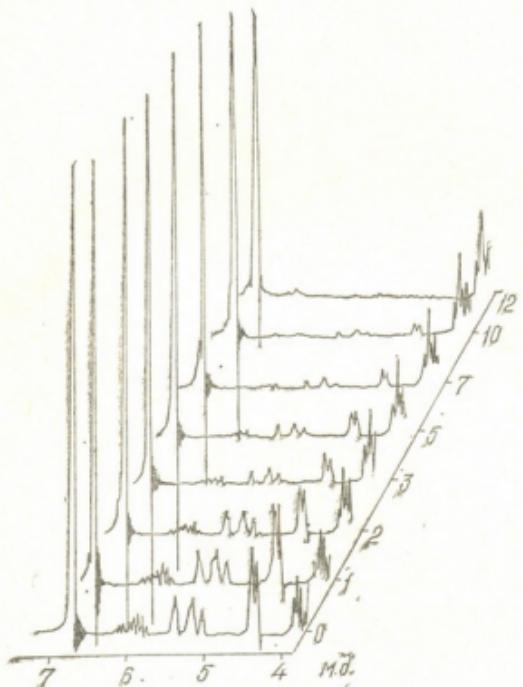


Рис. 3. Панорамный ПМР-спектр реакции (кинетический ПМР-портрет) взаимодействия триэтилсиликата с аллиловым эфиром гвайакола при 34°C

на примере взаимодействия аллилового эфира гвайакола с триэтилгерманом и триэтилсиликатом изучено в вышеуказанных концентрациях. Установлено, что для триэтилгермана реакция заканчивается моментально, с саморазогреванием, при любом порядке смешивания. Что касается триэтилсиликата, порядок смешивания существенно влияет на скорость процесса. Так, гидросилирование аллилового эфира гвайакола при следующей последовательности: эфир-катализатор-триэтилсиликат достигает 90% конверсии за 30 мин, тогда как в других случаях реакция протекает значительно медленнее (рис. 5). Аналогичная закономерность наблюдается и для других гидридов. Полученные результаты указывают на то, что гидрометаллирование аллилового эфира гвайакола в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  протекает через образование промежуточных катализитических активных платинаолефиновых соединений.

Физико-химические константы продуктов гидросилилирования аллилового эфира глюкозы

№	Соединение	Т кип. (р. мм) °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	МР		Найдено, %			Формула	СТАНДАРТНЫЕ ВЫСОКОПРЕЦИСИОННЫЕ			
					Най- дено	Вычис- лено	С	Н	Si		С	Н	Si	
I		100—165 (3)	0.9654	1.506	86.17	85.77	69.20 68.90	10.74 10.29	9.52 9.73	$C_{12}H_{14}O_2Si$	68.57	10.00	9.60	
II		183—185 (3)	0.9487	1.4906	99.76	99.72	70.33 70.52	10.48 10.65	8.50 8.67	$C_{13}H_{16}O_2Si$	70.81	10.56	8.69	
III		199—201 (3)	0.9320	1.4944	113.78	113.66	72.72 72.85	11.04 11.11	7.27 7.39	$C_{12}H_{14}O_2Si_2$	72.53	10.99	7.09	
IV		197—201 (3)	2.969	1.563	98.74	99.72	70.56	10.24	8.87	$C_{13}H_{16}O_2Si$	70.81	10.56	8.69	
V		150—195 (3)	0.9435	1.497	112.84	113.66	72.61	11.17	7.19	$C_{12}H_{14}O_2Si$	72.53	10.99	7.69	

## 1. Препаративное гидросилилирование аллилового эфира гвайакола

В четырехгорную колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром помещали 0,1 г-моль аллилового эфира гвайакола и добавляли 1 мл 0,1N раствора  $H_2PtCl_6$  в абсолютном изопропиловом спирте. Смесь нагревали при 100°C и прибавляли по каплям 0,1 г-моль триэтилсилана. После добавления всего количества гидрида смесь перемешивали еще 30 минут и после охлаждения до комнатной температуры перегоняли в вакууме, в атмосфере азота. Получена бесцветная, подвижная жидкость с характерным эфирным запахом.

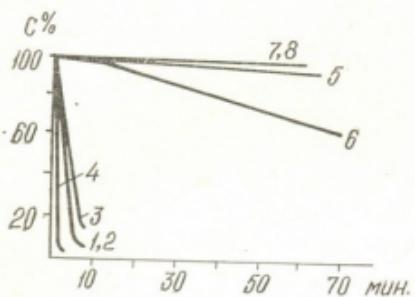


Рис. 4. Кинетические кривые конверсии аллилового эфира гвайакола при взаимодействии с  $(C_2H_5)_3SiH$ —1,  $(C_3H_7)_3SiH$ —2,  $(C_6H_9)_3SiH$ —3,  $(C_2H_5)_3GeH$ —4,  $(C_3H_7)_3GeH$ —5,  $(C_6H_9)_3GeH$ —6,  $(i-C_3H_7)_3SiH$ —7,  $(i-C_6H_9)_3SiH$ —8 при 100°C

Аналогично проведены реакции с другими гидридсиланами. Физико-химические константы полученных кремнийорганических соединений приведены в таблице 1.

### 2. Кинетическое исследование гидросилилирования и гидрогермирования аллилового эфира гвайакола.

Реакции изучали в модифицированных ампулах ЯМР-спектрометра, позволяющих смешивать реагенты и катализатор во время записей спектра. Исследование проводили в ЯМР-спектрометрах высокого разрешения „Perkin-Elmer R-20“ и „Perkin-Elmer R-32“ при эквимолярных соотношениях реагентов и  $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л катализатора при разных порядках смешивания и разном температурном режиме. Реакции исследовали при прямом наблюдении по осциллографу с непрерывной регистрацией спектра и с записью панорамных ПМР-спектров (кинетических ПМР-портретов) реакций в условиях вертикального и горизонтального сдвига во время записи спектра.

Тбилисский государственный университет

Поступило 25.V.1978

©. 000000000000

გვაიაკოლის ალილის მოერს პიროვნებალინების ხეაციათა  
კანონების მიხედვით განვარაბიული და კინეტიკური უსურავნა

რ ე ზ ე ზ ე

შესწავლითი ტრიეთილ-, ტრიპროპილ-, ტრიბუთილსილანებისა და გერმანების, გარეთვე ტრიიზოპროპილ- და ტრიიზობუთილსილანების ურთიერთ-

ქმედება გვაიაკოლის ალილის ეთერთან პლატინაქლორწყალბადმეავს თანამდებობით. გამოყოფილი სილიციუმიორგანული ეთერების აგებულება დაფინანსდება ლია ი. წ. და პ. მ. ჩ. სპექტროსკოპით. აღმოჩნდა, რომ მიერთება წარმოშოგებული მარკოვნიკოვის წესის საჭინააღმდევეოდ მხოლოდ ჩ-იზომერის წარმოქმნათ.

გვაიაკოლის ალილის ეთერის ჰიდროსილილირებისა და ჰიდროგერმილირების კინეტიკა და კანონებომიერებანი შესწავლილი უშუალოდ პ. მ. ჩ. სპექტრომეტრის სამუშაო უჯრედში რეაქციის პ. მ. ჩ. სპექტრის უწყვეტი გადაღებით და მათი რეგისტრაციით პანორამული პ. მ. ჩ. სპექტრების ფორმით. შესწავლილია ტემპერატურისა და რეაგენტების ან კატალიზატორის შერევის მიმდევრობის გავლენა. შედარებულია სილიციუმისა და გერმანიუმის ჰიდრიდთა რეაქციების უნარიანობა.

D. SH. IORAMASHVILI

PREPARATIVE AND KINETIC STUDIES OF REGULARITIES OF REACTIONS OF HYDROMETALLIZATION OF ALLYL ALCOHOL GVAYACOLA

S u m m a r y

Interaction of trialkylelementohydrides: triethyl-, tripropyl-, tributyl-silanes and germans and also triisopropyl-triisobutylsilanes with allyl ester of gvayacol in the presence of platinic hydrochloric acid was studied both preparatively and by the method of a continuous direct observation of chemical reactions in spectral equipment with recording of panorama spectrum as a form of registration and documentation of chemical reactions.

Addition products obtained at interaction of trialkylsiliconhydrides with allyl ester of gvayacol were isolated and characterized. IR-and PMR-spectral analysis established formation of  $\beta$ -isomer.

Regularities of the reactions of triallylsilicon-and trialkylgermanium-hydrides with allyl ester of gvayacola were studied in modified NMR-ampoules, permitting to mix the reagents and catalyst directly in spectrometer after their preliminary thermostating in the device transducer.

Influence of temperature, order of mixing of reagents and catalyst on the rate of addition was studied. The order of mixing of reagents and catalyst does not influence the addition rate in the case of triethylgerman. For other hydrides there is observed a dependence of the reaction rate on the order of mixing.

Comparison of reactivity of silicon and germanium hydrides showed that triethylgerman and silicon hydrides of the normal structure have high reactivity.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. ქახნაშვილი ა. ი., იორამაშვილი დ. შ. მათერიალы III- Всесоюзной конференции по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 79 (1971).
2. იორამაშვილი დ. შ. თეზисы докладов V Всесоюзной конференции по химии ацетилена, Тбилиси, «Механиереба», 169 (1975).
3. იორამაშვილი დ. შ. Abstracts of VIII-th International Conference on organometallic chemistry, Kyoto, Japan, 5A, 13 (1977).
4. იორამაშვილი დ. შ., შудра ი. ს. Сообщения АН ГССР, 94, 2, 81 (1979).
5. იორამაშვილი დ. შ. თეზисы докладов Всесоюзной конференции «Современные достижения ЯМР - спектроскопии высокого разрешения», Ташкент, 125 (1979).

УДК 547,245+547,372

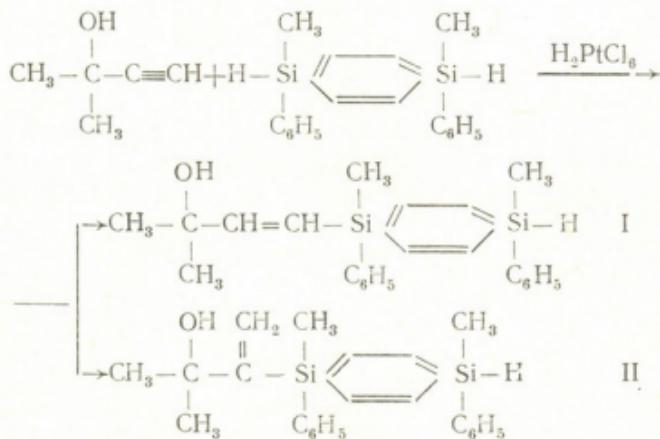
И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Т. П. ДОКСОПУЛО, Н. П. ГОРЕЛАШВИЛИ

## ДЕЙСТВИЕ 1,4-БИС[МЕТИЛ(ФЕНИЛ)СИЛИЛ]БЕНЗОЛА НА ТРЕТИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КАРБИНОЛЫ

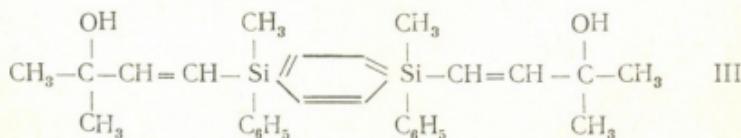
Ранее нами было изучено действие 1,4-бис(диметилсилил)-бензола на диметил-, метилфенил и метил — и фенилацетиленовые карбинолы в присутствии катализатора Спейера [1, 2].

Представлялось интересным исследовать действие 1,4-бис-[метил(фенил)силил]бензола на те же ацетиленовые карбинолы.

При взаимодействии силандигидрида с диметилэтинилкарбинолом оказалось, что на направление реакции существенно влияют молярные соотношения исходных веществ. При соотношении диметилэтинилкарбинола к 1,4-бис[метил(фенил)силил]бензолу 2:1, в основном происходит моноприсоединение как по правилу Фармера, так и вопреки этому правилу:

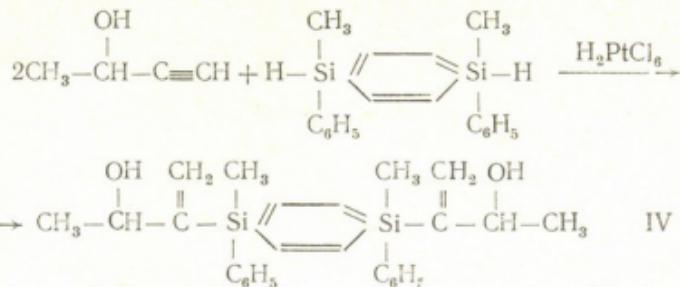


При избытке карбинола (4:1) наряду с продуктами моноприсоединения образуется продукт диприсоединения по правилу Фармера:

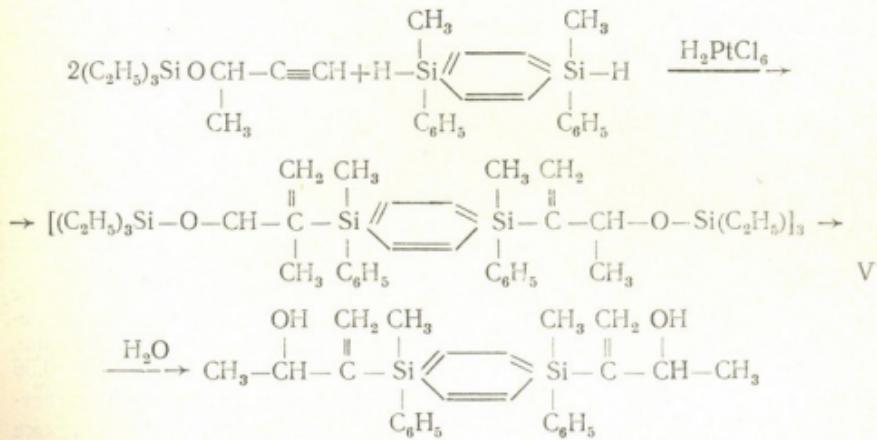


При проведении реакции 1,4-бис[метил(фенил)силил]бензола с метилэтинилкарбинолом нам удалось выделить и охарактеризовать

лишь одно соединение — продукт присоединения силана к карбиносу, вопреки правилу Фармера:



С целью увеличения выхода продукта гидросилилирования (подавления реакций с участием гидроксильных групп) нами была проведена реакция гидросилилирования триэтил-пропин-1-метил-3-оксисилана с последующим гидролизом эфирной группы:



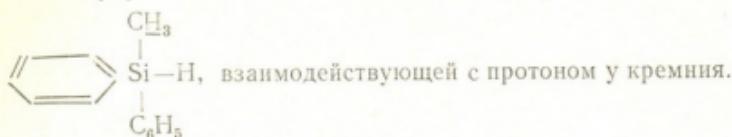
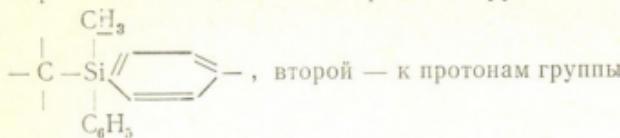
Полученное соединение оказалось идентичным соединению IV.

Полученные индивидуальные вещества (I—IV) были выделены методом адсорбционной хроматографии. Вещество (V) было выделено перегонкой в вакууме.

Строение синтезированных нами соединений было установлено физико-химическими методами. В ИК-спектрах продуктов моноприсоединения (I, II) имеются полосы поглощения при  $1252 \text{ см}^{-1}$  для Si—CH<sub>3</sub> и  $1428 \text{ см}^{-1}$  для Si—Ph. Идентификация полученных изомеров по ИК-спектрам проведена по полосам валентных колебаний C=C групп. Поглощение групп колебаний C=C в спектрах изомеров (I, II) изменяется от  $1615 \text{ см}^{-1}$  для групп —CH=CH— до  $1590 \text{ см}^{-1}$  для групп —C=CH<sub>2</sub> (II). Интенсивное поглощение при  $2125 \text{ см}^{-1}$  указывает на наличие  $\text{Si}-\text{H}$  группы.

В ЯМР-спектрах продуктов моноприсоединения (I, II) имеются сигналы, характерные для протонов двух различных метилсилильных групп: синглет при 0.55 м. д. — 0.72 м. д. и дублет при 0.56 м. д. — —0,58 м. д. ( $J_{\text{CH}_3, \text{SiH}} = 3,8 \text{ Гц}$ ).

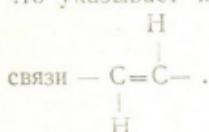
Первый из них относится к протонам группы.



Протон кремнегидридной группы имеет химический сдвиг — 4,88 м. д. (квартет с  $J_1 = 1,9$  гц,  $J_{11} = 3,8$  гц).

Сигнал метильных групп у терминального углерода имеет химический сдвиг, равный 1,27 м. д. Фенильные протоны проявляются в области 7,2 м. д. — 7,6 м. д.

Протоны двойной связи продукта моноприсоединения по правилу Фармера (I) дают два дублета — 5,95 м. д. и 6,28 м. д. с  $J=19,2$  гц, что указывает на трансоидальное расположение протонов у двойной



Сигнал олефиновых протонов продукта моноприсоединения вопреки правилу Фармера (II) представляет собой два дублета 5,25 м. д. и 5,75 м. д. с  $J=1,8$  гц, что указывает на геминальное расположение олефиновых протонов.

В ИК-спектре продукта диприсоединения (III), по сравнению с вышеуказанным изомером (I, II), исчезает полоса поглощения кремнегидридной группы силана и сохраняются все характерные поглощения. В ЯМР-спектре этого соединения имеются сигналы в области 0,56 м. д. —  $\text{Si}-\text{CH}_3$ , 1,22 м. д. —  $\text{C}-\text{CH}_3$  фенильным протоном соответствует сигнал в области 7,2 м. д. — 7,5 м. д. В спектре имеются также дублеты, расположенные в интервале 5,93—6,27 м. д.  $J=19$  гц, что указывает на трансрасположение олефиновых протонов. В области слабых полей — 2,01 м. д. — 3,62 м. д. во всех случаях имеются сигналы протонов гидроксильной группы.

В ИК-спектре соединения IV имеются полосы поглощения при  $1250 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ ) и  $3050 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{CH}_2-$ ). Наличие двойной связи ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ) подтверждается поглощением при  $950 \text{ см}^{-1}$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ , на присутствие гидроксильных групп указывает поглощение в области  $3200$ — $3600 \text{ см}^{-1}$ .

В ЯМР-спектре указанного соединения имеются сигналы протонов  $\text{Si}-\text{CH}_3$  (0,58 м. д.) и  $\text{C}-\text{CH}_3$  (1,9 м. д.). Фенильным протонам соответствует сигнал в области 7 м. д. — 7,5 м. д., сигнал  $\text{CH}_2-\text{OH}$  имеет химический сдвиг 4 м. д. — 5 м. д., расщепляющийся на квартет, с константой взаимодействия, равной 1,5. В спектре имеются дублет в области 4,09 м. д. — 4,32 м. д.,  $J=2$  гц, что обусловлено взаимодействием геминальных протонов фрагмента.

В ИК-спектрах синтезированных соединений (II, III) имеются полосы поглощения, характерные для  $\text{Si-Alk}$  —  $1245 \text{ см}^{-1}$ , наличие —

$\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\equiv\text{C}-\text{H}$  подтверждается поглощением при  $2120 \text{ см}^{-1}$  и  $3315 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрах имеются полосы, характерные для  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  ( $1100-1200 \text{ см}^{-1}$ ).

В ИК-спектре полученного кремнесодержащего эфира (V) имеются интенсивное поглощение  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  при  $1011 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{Si}-\text{Alk}$  —  $1252 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{CH}_2$  —  $1620 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$  —  $3070 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1

Физические константы и результаты элементного анализа продуктов гидросилирования

№ №	Выход, %	Гем. ани. $\text{eC}$	давление см рт. ст.	МР <sub>D</sub>		Найдено, %			Эмпирическая формула	Вычислено, %		
				$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	найдено	вычислено	$R_f$		C	H	Si
I 25	—	1.5838	1.0249	131.306	132.412	0.54	73.72	7.02	$\text{G}_{25}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$	74.07	7.71	11.57
II 25	—	1.5841	1.0254	131.220	132.412	0.65	74.69	7.61	$\text{G}_{25}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$	74.07	7.71	11.52
III 15	—	1.5436	0.9885	155.108	156.608	0.47	74.07	7.71	$\text{G}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}_2$	74.07	7.71	11.52
IV 35	—	1.5497	1.0069	142.700	143.658	0.53	72.81	7.18	$\text{G}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2$	73.36	7.42	12.12
V 70	225/1	1.5306	0.9228	228.560	227.560	—	70.11	9.39	$\text{G}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_2\text{Si}_4$	69.97	9.03	16.32

Взаимодействие 1,4-бис[метил(фенил)силил]бензола с диметилацетиленилкарбинолом. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 8,4 г (0,1 г-моль) карбинола, 7,9 (0,025 г-моль) бис-силангидрида и 0,2 мл катализатора Спейера. Реакция начиналась через час при незначительном подогревании колбы на водяной бане. Для завершения реакции реакционную смесь нагревали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 8 часов.

Индивидуальные вещества были выделены методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II степени активности, элюент — диэтиловый эфир-петролейный эфир 1:5:1).

Взаимодействие 1,4-бис[метил(фенил)силил]бензола с метилфенилацетиленилкарбинолом. В трехгорлую колбу с механической мешалкой и обратным холодильником помещали 14,6 г (0,1 г-моль) карбинола, 7,9 г (0,025 г-моль) бис-силангидрида и 0,2 мл катализатора. Для завершения реакции реакционную смесь нагревали на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. Полученную смесь очищали адсорбционной хроматографией на колонке (адсорбент — окись алюминия II степени, элюент — диэтиловый эфир-петролейный эфир = 2:1).

Взаимодействие 1,4-бис[метил(фенил)силил]бензола с метилацетиленилкарбинолом. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 7 г (0,1 г-моль) метилэтинилкарбинола, 15,9 г (0,05 г-моль) бис-силангидрида и 0,2 мл катализатора Спейера. Реакционную смесь подогревали в течение 7 часов на водяной бане  $60^\circ\text{C}$ . Соединение I было выделено колончатой хроматографией (адсорбент  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II степени активности, элюент — диэтиловый эфир-петролейный эфир = 2:1).



Константы и результаты элементного анализа полученных соединений представлены в таблице 1.

Взаимодействие 1,4-бис[метил(фенил)силил]бензола с фенилацетиленилкарбонолом. По аналогичной методике из 13,2 г (0,1 г-моль) карбинола 15,9 г (0,05 г-моль) биссилангидрида и 0,2 мл катализатора продукт реакции был выделен методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II степени активности, элюент — диэтиловый эфир : петролейный эфир = 1:1).

Действие 1,4-бис[метил(фенил)силил]бензола на триэтилпропилен-1-метил-3-оксисилан. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 9,2 г (0,05 г-моль) эфира, 7,9 г (0,025 г-моль) бис-силангидрида и 0,1 мл катализатора Спейера. Реакционную смесь подогревали в течение 6 часов при температуре 60°C. Синтезированное вещество было выделено перегонкой в вакууме.

Гидролиз триэтил силолового эфира 1,4-бис[метил(фенил)-1-метилен-пропан-ол-2]-силил]бензола (V). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали растворенное в эфире соединение (IV) в количестве 5 г, 10 мл воды и 0,4 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение 2 часов при 40°C. После отгонки 1,4-бис [метил(фенил-пропан-ол-2)-силил]бензол (IV) был выделен методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II степени активности, элюент — диэтиловый эфир:петролейный эфир = 2:1).

Тбилисский государственный университет

Поступило 23.V.1977

О. ГЕОРГИДЖИЕВИ, Т. АРАКИСЯН, Е. ГРИГОРЯН

1,4-ბის [მეთილ(ფენილ)სილილ]გარბილის მოქმედება მესანდ და ვერტუალურ კარგიცოლებაზე

რეზიუმე

შესწავლით 1,4-ბის [მეთილ(ფენილ)სილილ]გენზოლის მოქმედება დიმეთოლ-, მეთილფენილ-, მეთილ- და ფენილეთინილკარბინოლებთან სპეცირის კატალიზატორის თანაობისას.

დადგენილია, რომ დიმეთილეთინილკარბინოლის შემთხვევაში რეაქციის მიმართულებაზე არსებით გავლენას ახდენს გამოსავალი ნივთიერებების თანაფარდობა. ღიმეთილეთინილკარბინოლისა და 1,4-ბის [მეთილ(ფენილ)სილილ]-გენზოლის თანაფარდობისას 2:1 ძირითადად ხდება აცეტილენური სპირტის მონომიერთება ბის-სილანპირილთან ფარმერის წესით და მის საჭინააღმდეგოდ.

კარბინოლის სიჭარბისას (4:1), მონომიერთების პროდუქტებთან ერთად ფარმერის წესის მიხედვით წარმოიქმნება დიმიერტების პროდუქტი.

1,4-ბის [მეთილ(ფენილ)სილილ]გენზოლის მოქმედებისას მეთილეთინილკარბინოლთან შევძელით მხოლოდ ერთი ნივთიერების — ფარმერის წესის საჭინააღმდეგო მიერთების პროდუქტის გამოყოფა.

მეთილფენილ- და ფენილეთინილკარბინოლის შემთხვევაში სარეაქციო ნარევიდან გამოყოფილი ცალკეული ნივთიერების სტრუქტურის დადგენა საექტრალური ანალიზით არ მიხერხდა.

ინდივიდუალური ნივთიერებები გამოყოფილია ადსორბციული ქრომატოგრაფიის მეთოდით სკეტზე (ადსორბენტი —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  II ხარისხის აქტივობის ელექტრო-დიეთილის ეთერი-პეტროლეინის ეთერი); მათი ავტულება დაუდინაობის ნილია ი. წ. და ბ. მ. რ. სპექტროსკოპით.

I. M. GVERDTSITELI, T. P. DOKSOPULO, N. P. GORELASHVILI

ACTION OF 1,4-BIS [METHYL(PHENYL)SILIL] BENZENE ON  
TERTIARY AND SECONDARY ACETYLENE CARBINOLS

Summary

Action of 1,4-bis [methyl(phenyl)silil] benzene on dimethyl methyl phenyl-, methyl- and phenyl-acetylene carbinols was studied in the presence of the Speier catalysts.

It was found that in the case of dimethylethinil carbinol molar ratios of the original substances considerably influences the direction of the reaction. At the ratio of dimethylethinil carbinol to 1,4-bis [methyl(phenyl) silil] benzene is 2 : 1 in the main monoaddition takes place both according to the Farmer rule and regardless of this rule.

At an excess of carbinol (4 : 1), in addition to the products of monoaddition, a product of diaddition is formed according to the Farmer rule.

At the reaction of 1,2-bis [methyl (phenyl) silil] benzene with methylethinil carbinol only one compound was isolated, namely, the product of silane addition to carbinol regardless the Farmer rule.

In the case of methylphenyl- and phenylethinil carbinols one compound was isolated from the mixtures, the structure of these compounds could not be established.

Individual substances were isolated using the column chromatography (adsorbent was  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of the II degree of activity, eluent was diethyl ether—petroleum ether).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвердцители И. М., Горелашвили Н. П., Доксопуло Т. П. Известия АН ГССР, серия химическая, 1, 51, 1975.
2. Гвердцители И. М., Доксопуло Т. П., Горелашвили Н. П. ЖХХ, 46, 2531, 1976.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.34.549.67

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ВОДСРОДНОЙ ФОРМЫ ЦЕОЛИТА $\Omega$ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Образование водородной формы цеолитов типа  $\Omega$  методом ИК-спектроскопии исследовано очень мало [1, 2]. С целью изучения образования Н-формы цеолита  $\Omega$  нами использована тетраметиламмониевая ( $\text{TMA}^+$ ) форма цеолита, синтезированная по [3], содержащая 70%  $\text{TMA}$ -катионов и 30% катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . ИК-спектроскопическое исследование проводили по методике, описанной в [4].

Характер спектра образцов значительно зависит от условий термовакуумной обработки (рис. 1). Это обстоятельство указывает на

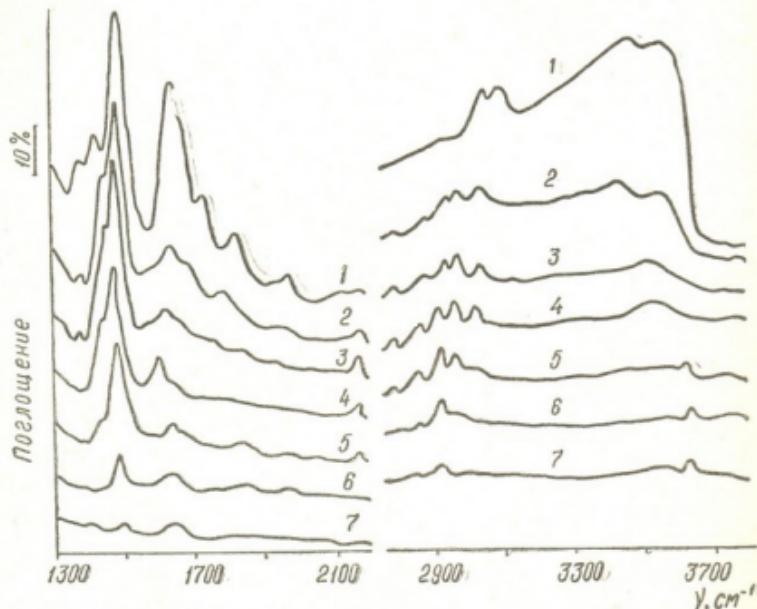
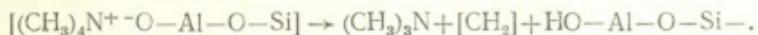


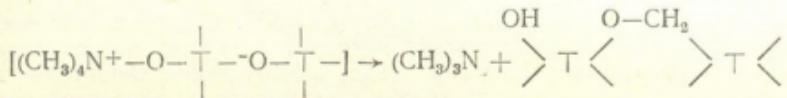
Рис. 1. Формирование Н-формы цеолита  $\Omega$  из ТМА-формы термовакуумной обработкой при: 1— $25^\circ$  (без откачки), 2— $25^\circ$ ,  $P=10^{-4}$  торр., 3— $100^\circ$ ,  $P=10^{-4}$  торр., 4— $200^\circ$ ,  $P=10^{-4}$  торр., 5— $300^\circ$ ,  $P=10^{-4}$  торр., 6— $400^\circ$ ,  $P=10^{-4}$  торр., 7— $500^\circ$ ,  $P=10^{-4}$  торр.

довольно сложный механизм образования цеолита Н-Ω. Удаление молекулярно адсорбированной воды ( $1620$ — $1650\text{ см}^{-1}$  и  $3460\text{ см}^{-1}$ ) в результате термовакуумной обработки ТМА — формы приводит к повышению величины пропускания образца и способствует проявлению в

спектре полос поглощения, соответствующих C—H валентным колебаниям ТМА-катионов ( $\nu_{as}$  CH<sub>3</sub> 2950—2960,  $\nu_s$  CH<sub>3</sub> 2860, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 2765,  $\delta_{as}$  1480 и  $\delta_s$  1380 см<sup>-1</sup>) [1, 5, 6]. Незначительное разрушение ТМА-катионов наблюдается при 300°, интенсивное—при 400°, и практическое полное—при 500°. Разрушение ТМА-катионов протекает сложным путем; согласно [7] схема разложения следующая:



Однако неясным остается путь удаления метиленовых радикалов и переход водорода из структуры ТМА-катиона в решетку цеолита в виде протона. Обращает на себя внимание то, что при разложении ТМА-катиона происходит перераспределение интенсивностей полос в спектре, при этом наиболее интенсивными становятся полосы валентных колебаний групп CH<sub>2</sub>, которые остаются в спектре даже после прогрева образца при 500—550°. Вряд ли можно полагать, как это было сделано в работе [6], где изучалось разложение ТМА-формы оффретита, что речь идет об образовании метоксилированной формы цеолита. Отметим, что в цитированной работе после термообработки при 425° в ИК-спектре остаются лишь полосы 2920 см<sup>-1</sup>, 2850 см<sup>-1</sup> и 1470 см<sup>-1</sup>. Скорее можно допустить, что при термолизе ТМА-формы распад катиона порождает метильные радикалы, водород которых с промежуточно образующейся OH-группой способен давать молекулы воды и метиленовые группировки, соединяющие посредством кислорода атомы решетки T (Al, Si) по схеме



Связь C—T(Al, Si) является прочной и объясняет высокую термостабильность группировок  $\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} > \\ | \\ < \end{array} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{T} \end{array} \begin{array}{c} > \\ | \\ < \end{array}$ . Вероятно, промежуточной стадией является отщепление воды, что находит отражение в изменении контура полос поглощения в области 1590—1650 см<sup>-1</sup> при температурах 300—500°. Следует учесть, что в этой области находится полоса 1630 см<sup>-1</sup> каркаса цеолита, на фоне которой происходят описанные изменения. Для катиона ТМА в структуре цеолитов характерно образование сильных водородных связей между водородом CH-группы и атомами кислорода каркаса C—H...O (3,06 Å) [8], что является предпосылкой для отщепления водорода. Некоторая доля атомов водорода все же переходит в решетку цеолита, способствуя формированию участков H-формы (слабая полоса OH-валентных колебаний при 3620—3640 см<sup>-1</sup>). Процесс блокирования OH-групп с образованием мостиковых —CH<sub>2</sub>— должен оказывать существенное влияние на бренстедовские центры, возникновение которых ингибируется описанным выше процессом. В пользу предложенной схемы свидетельствует также тот факт, что по данным [1] процессы удаления катионов и дегидроксилирования перекрываются.

Полосы поглощения 1440 и 3030 см<sup>-1</sup> ведут себя однотипно и исчезают из спектра одновременно после прогрева образца при 500°, хотя уменьшение их интенсивностей наблюдается уже при 400°. Возможно они соответствуют примесям катиона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1440 см<sup>-1</sup> 3030 см<sup>-1</sup>) [6], который образуется при синтезе цеолита в результате частичного гидролиза ТМА-катиона. Другая возможность заключается в отнесе-

ции полосы  $3030 \text{ см}^{-1}$  к обертону деформационных колебаний группы  $\text{CH}_3$ , усиленных вследствие резонанса Ферми с валентными колебаниями [9]. Действительно, во-первых, полоса деформационных колебаний группы  $\text{CH}_3$  является весьма сильной в спектре, так как отражает группировку ТМА с четырьмя метильными группами, во-вторых, полоса при  $3030 \text{ см}^{-1}$  уменьшается по интенсивности и исчезает из спектра вместе с полосами деформационных и валентных колебаний  $\text{CH}_3$ -групп.

Обращает на себя внимание также то, что интенсивность полосы поглощения  $2180-2190 \text{ см}^{-1}$  растет в интервале  $100-200^\circ$ , при дальнейшем повышении температуры падает, а полное исчезновение этой полосы наблюдается выше  $400^\circ$ . Возможность того, что ТМА-катион частично разлагается уже ниже  $200^\circ$ , не противоречит поведению полос поглощения С—Н валентных и деформационных колебаний, так как до полного удаления молекулярно адсорбированной воды трудно судить о характере изменения интенсивностей этих полос. Данные [6] указывают на большое количество продуктов разложения, переходящих в газовую фазу при нагревании ТМА-формы оффретита в интервале температур  $85-275^\circ$  ( $\text{Me}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Me}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , а также  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  и др.). Можно предположить, что в случае  $\Omega$ -цеолита полосе  $2180-2190 \text{ см}^{-1}$  соответствует небольшое количество адсорбированного продукта разложения, например,  $\text{CO}$  или  $\text{NO}$ , с высоким коэффициентом экстинкции. Поведение этой полосы поглощения с повышением температуры объясняется тем, что в начале идет разложение ТМА-кationsa и адсорбция продукта его распада, а затем — при повышенных температурах — десорбция в газовую фазу. Полоса поглощения при  $2160-2200 \text{ см}^{-1}$  наблюдалась в ИК-спектрах  $\text{CO}$ , адсорбированной на различных типах цеолитов [10]. С другой стороны, в этой же области могут находиться полосы поглощения адсорбированной  $\text{NO}$ , например, для иона  $\text{NO}^+$  (адс) в ИК-спектре характерна полоса около  $2200 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что в зависимости от характера координации  $\text{NO}$  на поверхности полосы поглощения адсорбата могут находиться в широкой области от  $1100$  до  $2200 \text{ см}^{-1}$  и ряд других наблюденных нами слабых полос при  $1600$ ,  $1700$ ,  $1800$  и  $1900 \text{ см}^{-1}$  могут объясняться именно таким образом.

Отметим, что термолиз ТМА-формы в вакууме не приводит к образованию группировок  $\text{Si}-\text{OH}$ , которым отвечает полоса  $3740 \text{ см}^{-1}$ : следовательно, в ходе термолиза не протекает аморфизация цеолита. Отсутствие этой полосы в исходной форме цеолита свидетельствует об отсутствии кремнеземных примесей.

Формирование Н-формы цеолита  $\Omega$  разложением ТМА-формы в токе кислорода протекает, в общем, аналогично формированию Н-формы в вакууме. Отличие заключается лишь в том, что обработка кислородом вызывает некоторое разрушение структуры, проявляющееся в возникновении в спектре в области ОН валентных колебаний группы слабых полос  $3560$ ,  $3580$ ,  $3620$ ,  $3640$ ,  $3680 \text{ см}^{-1}$ . Только одна полоса  $3620 \text{ см}^{-1}$  может принадлежать цеолитным OH-группам [1], характерным для структуры цеолита  $\Omega$ . В пользу разрушения каркаса при обработке кислородом свидетельствует наличие в ИК-спектре полосы при  $3740-3750 \text{ см}^{-1}$  силанольных OH-групп, интенсивность которой возрастает с повышением температуры обработки. Сравнительно невысокая интенсивность всех полос OH валентных колебаний указывает на небольшую степень аморфизации образца при обработке в кислороде. Таким образом, формирование Н-формы цеолита омега в разных средах протекает однотипно и характеризуется образованием  $\text{CH}_2$  — мостиковых групп, блокирующих протонную кислотность во всех случаях, и некоторой аморфизацией образца в окислительной среде. Следует отметить, что удаление мостиковых  $-\text{CH}_2-$ групп в атмосфере кислорода

происходит при температуре 500° в отличие от обработки в вакууме, где эти группировки устойчивы до 550—600°. Катионы TMA расположены внутри гмелинитовых ячеек [11], удаление из которых из-за затруднения диффузии протекает с трудом. Обработка в вакуумной среде со провождается коксоотложением, а в окислительной среде «выжиганием» органического остатка, частичным разрушением структуры и уменьшением адсорбционной способности [12]. Следовательно, описанные выше процессы, по-видимому, протекают внутри гмелинитовых ячеек, где и происходит, согласно нашим данным, образование мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп. Вывод о блокировке OH-групп, носителей бренстедовской кислотности, продуктов разложения TMA-катиона, подтверждается данными по адсорбции сильного основания  $\text{NH}_3$ . В спектре  $\text{NH}_3$ , адсорбированного на H-форме цеолита, полученной разложением TMA-формы цеолита в вакууме, наблюдаются полосы  $\text{NH}_4^+$  ( $1440 \text{ cm}^{-1}$ ) и координационно связанного с поверхностью  $\text{NH}_3$  ( $1620 \text{ cm}^{-1}$ ), однако интенсивность их мала. В случае H-формы, полученной из TMA-формы цеолита, разложением в токе кислорода, интенсивность этих полос несколько больше, но также невелика. Таким образом, и бренстедовская и льюисовская кислотность цеолита  $\Omega$ , полученного из TMA-формы, мала.

Тбилисский государственный университет

Поступило 12.VII.1978

ა. სიძამონიძე, გ. ციციშვილი, ი. იაშვილი, ლ. ლაშერი, ვ. იაკირიძე, მ. გვილავა

Ω ტიპის ცეოლიტის ჩაღადული ფორმის სამოქალაპოვანი იზ-სპექტრული გამოკვლევა

რეზიუმე

იწ-სპექტრული მეთოდით შესწავლილია TMA—Ω ცეოლიტის TMA-კათიონის ორმოლიზის პროცესი. ნაჩვენებია, რომ დემინირების პროცესის პროდუქტები ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  და სხვ.) ართულებენ იწ-სპექტრის ინტერპრეტაციას. მოწილებულია H—Ω ცეოლიტის ჩამოყალიბების სავარაუდო სქემა. დადგინდება, რომ ვაკუუმში და ჟანგბადის არეში წყალბალური ფორმის ჩამოყალიბების პროცესს მსგავსი ხასიათი აქვს. ჟანგბადის არეში ცეოლიტის თერმული დამუშავებისას TMA-კათიონის დაშლის ეგზოთერმული ეფექტი იწვევს კრისტალური მესრის ნაწილობრივ მორფიზაციას.

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

## STUDIES OF FORMATION OF A HYDROGEN FORM OF $\Omega$ ZEOLITE USING THE DATA OF IR-SPECTROSCOPY

### Summary

To elucidate the mechanism of formation of a hydrogen form of the  $\Omega$  type zeolite, the thermolysis of TMA- $\Omega$  sample has been studied at different temperatures using IR-spectroscopy. IR-spectra of the studied zeolite confirm the complexity of H- $\Omega$  zeolite formation. An interpretation of the spectrum becomes complicated due to water molecules contained in the zeolite and

due to the products (NO, CO, etc.) accompanying the decomposition of TMA cations. On the basis of the obtained results a scheme of formation of the hydrogen form of the  $\Omega$  type zeolite is proposed. It is established that in vacuum and in the oxygen medium the process of formation of the  $\Omega$  zeolite hydrogen form has a similar character. In the oxygen medium the zeolite frame experiences amorphization at relatively low temperatures.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Weeks T. J., Kimak D. G., Bujalski, Bolton A. P. J. Chem. Soc. Farad. Trans, part I, 72, 575 (1976).
2. Y. Ono, Kaneko M., Kogo K., Takayane H., Keii T. J. Chem. Soc. Farad. Trans, 72, part I, 2150 (1976).
3. Aiello R., Vagge R. M. J. Chem. Soc. Section A, 1470—1475 (1970).
4. Сидамонидзе Ш. И., Иашвили И. И., Гвилава М. Н. Изв. АН ГССР, сер. хим., 4, № 3, 223 (1978).
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул, 1963.
6. Wu E. L., Whyte T. E., Venuto P. B. J. Catalysis, 21, 384 (1971).
7. Whyte T. E., Wu E. L., Kerr G. T., Venuto P. B. J. Catal, 20, 88 (1971).
8. Bacchoccher Ch, Meier W. M. Helv. Chim. Acta 52, 1853 (1969).
9. Folman M., Yates D. Y. C. Trans. Faraday soc., 54, 1684 (1958).
10. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., стр. 398, 1972.
11. Vagge R. M., Villiger H. Chem. Commun., № 12, 659 (1969).
12. Cole I. F., Kouwenhoven H. W. Mol. sieves 3rd Int. Conf., Zurich, 1973, Washington, D. C., 583, 1973.

УДК 661.183.6:543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Я. В. МИРСКИЙ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ,  
Н. Ф. МЕГЕДЬ, А. В. ШУМОВСКИЙ

## ЦЕЗИТ — КАК АДСОРБЕНТ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время в газо-адсорбционной хроматографии широко используются цеолиты или так называемые молекулярные сите [1]. Однако их применение ограничено, в основном, определенными типами цеолитов, в то время как в последние годы синтезировано около 100 различных типов цеолитов [2]. Возможность получения синтетических цеолитов в различных катионообменных формах позволяет изменять их адсорбционные свойства по отношению к определенным соединениям и, таким образом, в значительной мере расширять ассортимент адсорбентов, используемых в практике газовой хроматографии [3]. Найдено, что методика введения катиона в анионный каркас цеолита оказывает влияние на характер разделения хроматографируемой смеси [4].

Нами методом газовой хроматографии были изучены адсорбционно-разделительные свойства цезита — цеолита нового структурного типа, содержащего ионы натрия и цезия.

По данным рентгено-структурного анализа (табл. 1), структура цезита аналогична структуре цеолита rho-A [5]. Предполагаемая структура цеолита состоит из усеченных кубооктаэдров ( $\alpha$ -ячеек), соединенных двойными восьмичленными кольцами. Структура цеолита характеризуется наличием двух систем каналов, не сообщающихся между собой. Постоянная решетки  $a_0 = 15,1 \text{ \AA}$ , входные окна имеют форму эллипса с размерами:  $5,06 \times 3,89 \text{ \AA}$ .

Цезит был получен в результате низкотемпературной ( $95^\circ\text{C}$ ) кристаллизации бишелоочных натриево-цеziевых алюмокремнегидрогелей, химический состав которых соответствует следующим молекулярным соотношениям окислов:



Химический состав дегидратированных кристаллов цезита может быть выражен следующей окисной формулой:



Исследования проводились на хроматографе марки «Carlo Erba», модели GV. U-образная хроматографическая колонка длиной 50 см, внутренним диаметром 0,5 см загружалась цезитом зернением 1,25—0,5 мм. Из порошка цезита без связующего приготовлялись таблетки, которые затем измельчались, просеивались через сито, и отбиралась вышеуказанный фракция. Активация проводилась при температуре  $450^\circ\text{C}$ , в потоке газа-носителя (He) в течение 45 минут. Скорость потока газа-носителя при проведении эксперимента — 100 мл/мин. Детектор работал по принципу измерения теплопроводности. В качестве модельной смеси была взята смесь углеводородных газов  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

Для характеристики адсорбционно-разделительных свойств цезита были рассчитаны критерии селективности некоторых бинарных смесей и определены величины теплот адсорбции отдельных хроматографируемых соединений.

Таблица 1  
Межплоскостные расстояния и интенсивность соответствующих линий для цезита и цеолита гло-А

Цезит		гло-А	
межплоскостные расстояния, Å	интенсивность, I	межплоскостные расстояния, Å	интенсивность $I/I_0$
10,37	о. с.	10,33	100
7,28	о сл.	7,25	3
5,97	ср.	5,96	30
4,22	сл.	4,20	13
3,91	сл.	3,90	16
3,45	с.	3,44	51
3,28	с.	3,26	52
3,12	ср.	3,11	24
2,98	ср.	2,979	32
2,87	сл.	2,862	8
2,68	ср	2,667	22

Для выявления роли структуры цеолита и природы катиона в зависимости от метода его введения в анионный каркас аллюмосиликата, полученные результаты были сопоставлены с данными, полученными на цеолитах типа  $\text{CsNaX}$  и  $\text{CsNaY}$  [6].

Следует отметить, что в цезите катионы цезия введены непосредственно в процессе синтеза этого минерала, а в цеолитах типа X и Y — с помощью метода ионного обмена.

Последовательность элюирования компонентов на цезите и цеолитах типа X и Y со степенью замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{Cs}^+$  соответственно 28% и 35%, идентична, т. е. окись углерода вымывается ранее метана, а углеводородные газы элюируются в следующей последовательности: метан-этан-этилен-пропан-пропилен-бутан, независимо от температуры

Таблица 2  
Коэффициенты селективности некоторых бинарных смесей на цезите,  $\text{NaX}$ ,  $\text{NaY}$ ,  $\text{CsNaX}$  и  $\text{CsNaY}$

Компоненты	t колонки, °C	Цезит	$\text{CsNaX}$	$\text{CsNaY}$		$\text{NaX}$	$\text{NaY}$
				$\text{Cs}^+ 30\%$	$\text{Cs}^+ 50\%$		
$\text{C}_2\text{H}_6$	80	0,92	0,81	0,77	0,82	0,79	0,86
$\text{CH}_4$	100	—	0,78	0,72	0,78	0,78	0,70
$\text{C}_2\text{H}_6$	160	0,80	0,66	0,57	0,68	0,63	0,37
$\text{C}_3\text{H}_8$	180	0,77	0,62	—	0,65	0,60	—
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	160	—	0,61	0,56	—	0,59	0,58
$\text{C}_3\text{H}_8$	180	—	0,58	0,55	0,61	0,58	0,56
	220	0,70	—	—	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4$	140	0,54	—	—	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6$	160	—	0,22	0,15	0,22	0,57	0,19
	180	—	0,21	—	0,20	0,54	—
$\text{C}_3\text{H}_8$	160	—	0,31	0,36	0,32	0,67	0,54
$\text{C}_3\text{H}_8$	180	0,543	0,20	0,30	0,28	0,64	0,48
	220	0,463	—	—	—	—	—



нагрева хроматографической колонки, что не характерно для цеолитов типа NaX и NaY [7, 8]. Углеводородные газы  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  и  $C_4H_{10}$  удерживаются в процессе хроматографирования сильнее на цезите, чем на цезиевых формах цеолитов типа X и Y в идентичных условиях.

Расчет коэффициентов селективности ( $K_c$ ) отдельных пар компонентов [9] и сравнение их с соответствующими данными для цеолитов CsX и CsY (табл. 2) показало, что  $K_c$  для бинарных смесей, состоящих из предельных и непредельных углеводородов, несколько выше на цезите, чем на соответствующих формах цеолитов типа X и Y. Для смесей же, состоящих из предельных и непредельных углеводородов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле, величины  $K_c$ , наоборот, повышены на цеолитах CsX и CsY. Все это, по-видимому, вызвано тем, что в цезите катионы цезия распределены в элементарной ячейке цеолита с большей плотностью или расположены в более «открытых», доступных позициях, обеспечивающих лучший контакт с молекулами адсорбата. Катионы же цезия, относящиеся к сравнительно тяжелым катионам, проявляют определенную селективность к насыщенным соединениям, в основном, за счет усиления действия дисперсионных сил взаимодействия, а также эффекта поляризуемости, в то время как взаимодействия, вызванные электростатическими силами, связанными с присутствием в молекулах адсорбатов л-электронов, дипольных и квадрупольных моментов, проявляются в значительной мере слабее.

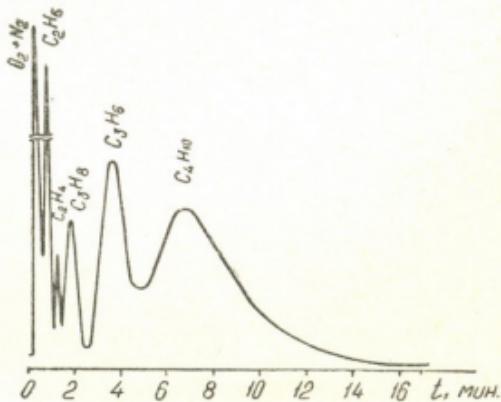


Рис. 1. Хроматографическое разделение смеси газов  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  и  $C_4H_{10}$  на цезите. Температура колонки — 220°C. Скорость газа-носителя 100 мл/мин

Специфическое влияние катионов цезия при сравнении цезиевых форм цеолитов X и Y с исходной натриевой формой, сказывается на резком увеличении теплот адсорбции насыщенных углеводородов, так как доля дисперсионного взаимодействия в общей сумме взаимодействий возрастает. Теплоты адсорбции ненасыщенных углеводородов снижаются вследствие ослабления электростатических взаимодействий со сравнительно крупными катионами цезия. В целом значения теплот адсорбции для всех соединений на цезите несколько выше по сравнению с CsX и CsY цеолитами.

На цезите возможно разделение шестикомпонентной смеси, состоящей из воздуха, этана, этилена, пропана, пропилена, бутана при температуре хроматографической колонки 220°C (рис. 1).

Для оценки равномерности разделения указанной смеси был рассчитан критерий равномерности  $\Delta$ , характеризующий распределение пиков на хроматограмме [10]:

где:

$\Pi_k$  — число пиков

$\mu$  — ширина наименее размытого пика, измеренная на высоте, соответствующей необходимой четкости разделения,

$K$  — степень разделения наихудшим образом разделяемой пары компонентов,

$i$  — соответствующее расстояние на картограмме.

Степень разделения пары компонентов ( $K$ ), определяемая по формуле:

$$K = \frac{\Delta i}{\frac{1}{\mu_{0.5}} + \frac{1}{\mu_{0.5}}}$$

равна соответственно для пары:  $n-C_4H_{10}-C_3H_8$ ,  $K=0.54$ ;  $C_3H_6-C_3H_8$ ,  $K=1.0$ ;  $C_3H_8-C_2H_4$ ,  $K=0.75$ ;  $C_2H_4-C_2H_6$ ,  $K=0.67$ ;  $C_2H_6-N_2$ ,  $K=0.6$ .

Из полученных данных явствует, что наихудшим образом разделяется пара  $n-C_4H_{10}-C_3H_8$ .

Температура колонки  $t_k = 493K$ , длина колонки  $L = 50$  см, диаметр колонки  $Q = 5$  мм, скорость движения картограммы  $V=0,208$  мм/сек.

Таблица 3

Время удерживания и полуширины пиков ( $\mu_{0.5}$ ) отдельных компонентов

Компоненты	Время удерживания $t_R$ , сек	$\mu_{0.5}$ , мм
$O_2+N_2$	5	2,0
$C_2H_6$	15	3,0
$C_2H_4$	35	3,0
$C_3H_8$	74	9,0
$C_3H_6$	193	17,0
$C_4H_{10}$	358	44,0

$$\bar{\Delta} = \frac{6(2,0 \cdot 1,7) \cdot 0,5}{358 \cdot 0,208 + (44,0 \cdot 1,7) : 2} \quad \bar{\Delta} = 0,0805.$$

Для случая разделения многокомпонентной смеси он является аналогом коэффициента селективности [11].

Качество и быстрота разделения были оценены при расчете коэффициента быстродействия [10]:

$$\lambda = \bar{\Delta} \cdot K / \tau$$

$$\lambda = \frac{6 \cdot 0,54^2}{358 + 44,0 \cdot 1,7 / 2 \cdot 0,208}$$

$$\lambda = 30,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$$

Коэффициент быстродействия является критерием обобщенного типа, определяется селективностью сорбента по отношению к наихудшим образом разделяемой паре ( $n-C_4H_{10}-C_3H_8$ ), сорбционной емкостью колонки, ее эффективностью и равномерностью распределения пиков на хроматограмме [10].

Из полученных данных можно определить длину колонки, на которой будет получено полное разделение вышеуказанных компонентов и соответствующую продолжительность анализа при прочих равных условиях [10]:

$$L_{K-1} = \frac{L_1}{k_1^2} \quad L = \frac{0,5}{0,292} \quad L = 1,71 \text{ метра}$$

$$t_{K-1} = \frac{t_1}{k_1} \quad t = \frac{358}{0,54} \quad t = 663 \text{ сек} = 11 \text{ мин } 03 \text{ сек.}$$

Исходя из полученных результатов следует, что цезит может быть использован для хроматографического разделения углеводородных газов, а структура цеолита и природа катиона определяют характер разделения этой смеси.

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

Поступило 4.VII.1978

თ. ანდონიკაშვილი, ი. მირსკი, ლ. ეპრიკაშვილი, ნ. მეგედი, ა. შუმოვსკი

ცეზიტი — ახალი ადსორბაციის გაზურ ძრობაზოგრაფიაში

### რეზიუმე

გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილია ახალი სტრუქტურული ტიპის ცეზიტის ადსორბციულ-დაყოფითი თვისებები.

ცეზიტის ადსორბციულ-დაყოფითი თვისებების დასახასიათებლად ზოგიერთი ბინარული ნარევისათვის გათვლილია სელექტიურობისა და თანაბრობის კრიტერიუმები, სწრაფმოქმედების კოეფიციენტი. ცალკეული საანალიზო ნივთიერებისათვის გათვლილია აგრეთვე ადსორბციის სითბოს სიდიდეები.

ქრომატოგრაფიული კვლევა ტარდებოდა „Carlo Erba“-ს მარკის ქრომატოგრაფზე (მოდელი GV).

ცეზიტის ქრომატოგრაფიული თვისებების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ იგი ადსორბციულ-დაყოფითი უნარიანობით არ ჩამოუვარდება X და Y ტიპის ცეზიუმის ფორმის ცეოლითებს. მისი გამოყენება შესაძლებელია ადსორბციტად გაზურ-ადსორბციულ ქრომატოგრაფიაში  $C_1-C_4$  ნარევის შესრულებადებისა და  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ -ის ნარევის დასაყოფად.

T. G. ANDRONIKASHVILI, Ya. V. MIRSKIY, L. G. EPRIKASHVILI, N. F. MEGED,  
A. V. SHUMOVSKIY

### CESITE AS AN ADSORBENT IN GAS CHROMATOGRAPHY

#### Summary

Gas chromatography was used to study adsorption-separating properties of cesite. Cesite is a zeolite of a new structure type.

To characterize adsorption-separating properties of cesite criteria of selectivity of some binary mixtures, criteria of dimensionality, the coefficient of quick action were calculated and the values of adsorption heat of different chromatographed compounds were determined.

A Carlo Erba (model GV) chromatograph was used.

Studies of chromatographic properties of cesite have shown that by its  
adsorption-separating ability it is not worse than cesium forms of zeolites X and Y and can be used as an adsorbent in gas-adsorption chromatography for separation of mixtures of  $C_1-C_4$  hydrocarbon gases and  $CO, O_2, N_2$ .

#### ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. А н д р о н и к а ш в и л и Т. Г., Ц и ц и ш в и л и Г. В. Поверхностные явления на алюмосиликатах. Изд. «Мечниереба», Тбилиси, 34, 1965.
2. Б р е к Д. Цеолитовые молекулярные сита. Изд. «Мир», М., 1976.
3. Ц и ц и ш в и л и Г. В., А н д р о н и к а ш в и л и Т. Г. Успехи хроматографии. Изд. «Наука», М., 226, 1972.
4. А н д р о н и к а ш в и л и Т. Г., Л а п е р а ш в и л и Л. Я., М ай с у р а д з е Г. В. Сообщения АН ГССР, 88, 2, 357, (1977).
5. R o b s o n H. E., S h o e m a k e r D. P., O g i l v i e R. A., M a n o g R. C. Molecular sieves Zeolites, Zürich, D. C. p. 9, 1974.
6. А н д р о н и к а ш в и л и Т. Г., А т у р я н М. М., Ц и ц и ш в и л и Г. В., С а б е л а ш в и л и Ш. Д. Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов. Изд. «Мечниереба», Тбилиси, 133, 1972.
7. А н д р о н и к а ш в и л и Т. Г., Ц и ц и ш в и л и Г. В., С а б е л а ш в и л и Ш. Д., Ч у м б у р и д з е Т. А. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд. «Наука», М.-Л., 179, 1965.
8. Б а н а х О. С. Автореферат кандидатской диссертации. Тбилиси, 1977.
9. Ж у х о в и ц к и й А. А. Газовая хроматография. Тр. II Всесоюзной конференции. Изд. «Наука», 5, 1964.
10. В и г д е р г а у з М. С. Расчеты в газовой хроматографии. Изд. «Химия», М., 1978.
11. В и г д е р г а у з М. С. Успехи газовой хроматографии. Вып. 3. Казань, 4—13, 1973.

УДК 541.135.6

Р. К. КВАРАЦХЕЛИЯ, Т. Ш. ГАБРИАДЗЕ-МАЧАВАРИАНИ

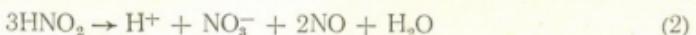
## О «pH-ЭФФЕКТЕ» ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРАТ-ИОНА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

При изучении электрохимического восстановления нитрат-иона в широкой области экспериментальных условий нами было впервые описано и объяснено явление «pH-эффекта» [1—3], во многом проливающее свет на сложный механизм изменения окислительно-восстановительных состояний азота в процессе азот (+5) → азот (-3). В широком интервале pH — в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах на катодах из Hg, Sn, Pb, Cu, Zn, Cd, Ti, графита основным (а на Hg и Cd — единственным) продуктом электровосстановления нитрат-иона является ион  $\text{NO}_2^-$  (или  $\text{HNO}_2$ ); потенциал катода в указанном интервале кислотности сохраняет практически постоянное значение. Ион аммония (или аммиак) образуется в данном интервале с малыми выходами. Эти факты свидетельствуют о легком протекании стадии азот (+5) — азот (+3) и о затруднениях в дальнейшем восстановлении нитритной формы. Лишь в сильнокислой области происходит увеличение выходов продуктов глубокого восстановления нитрат-иона — катионов  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  и соответствующее уменьшение до малых значений выходов  $\text{HNO}_2$  (или полное исчезновение последней); потенциал катода при этом резко сдвигается в положительную сторону. Эти явления — изменение природы и выходов продуктов восстановления нитрат-иона и сдвиг потенциала происходят в узком «граничном» интервале значений pH в сильнокислой области (0,6—1,6).

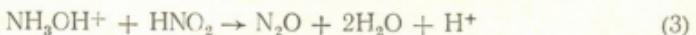
Возникновение «pH-эффекта» связано с комплексным действием ряда факторов, обусловливающих накопление ионов гидроксиламмония и исчезновение нитритной формы азота с ростом кислотности электролита. Накоплению ионов  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  способствуют следующие факторы: уменьшение скорости реакции диспропорционирования гидроксиламина



(в кислой среде эта реакция не происходит), рост скорости образования ионов  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ , являющейся функцией концентрации ионов водорода [4], торможение реакции электровосстановления ионов  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  в кислых растворах [5]. Исчезновению нитритной формы способствуют: увеличение скорости глубокого восстановительного процесса азот (+3) — азот (-3) с ростом кислотности, сдвиг равновесия между ионом  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{HNO}_2$  в сторону последней, диспропорционирование  $\text{HNO}_2$ :



В условиях накопления ионов  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  и уменьшения концентрации  $\text{HNO}_2$  будет иметь место и взаимодействие указанных соединений:



В определенной области значений рН (совпадающей, очевидно, с «граничными» значениями при «рН-эффекте») комплексное действие всех описанных факторов будет максимальным, что и приведет к возникновению «рН-эффекта».

Большой интерес представляло изучение особенностей «рН-эффекта», являющегося, как видно из вышесказанного, следствием наличия сложного равновесия между различными химическими и электродными стадиями процесса электровосстановления нитрат-иона, в смесях воды с органическими растворителями (добавки последних, как известно [6], оказывают сильное воздействие на показатели этого сложного процесса). Были использованы этанол и диоксан — растворители, устойчивые к воздействию кислот и щелочей в широкой области значений рН (необходимо отметить, что приводимые ниже значения рН в смесях вода-этанол и вода-диоксан являются условными — измеренными по стандартным водным буферным растворам). Явление «рН-эффекта» было изучено нами в указанных смесях на катодах из ртути, свинца (на данных металлах «рН-эффект» в водных растворах выражен наиболее ярко [1, 3]) и меди (изменение природы продукта восстановления при «рН-эффекте» на данном катоде не наблюдается [2]).

Как и в водном растворе, на всех трех катодах основным (а на ртути — единственным) продуктом процесса электровосстановления нитрат-иона в слабокислой, нейтральной и щелочной областях вышеуказанных смесей является нитритная форма азота. В сильнощелочной области образования иона  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  наблюдается в случае ртутного и свинцового катодов лишь в смесях, содержащих диоксан до 40%, а этанол — до 60%. На ртутном катоде, в отличие от водных растворов, вместе с ионом  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  в сильнощелочных средах образуется ион аммония, причем в 80%-ном диоксане во всей изученной области рН (0,22—10,5) основным продуктом процесса является ион аммония (или  $\text{NH}_3$ ), образующийся с выходами по току 20—55% (выходы нитритной формы незначительны).

Картина изменения потенциалов изученных катодов в широкой области значений рН нитратсодержащих водно-этанольных и водно-диоксановых смесей аналогична картине в водном растворе [1—3]: в слабокислых, нейтральных и щелочных средах значения потенциалов изменяются слабо, и лишь в области «граничных» значений рН наблюдается резкий сдвиг в положительную сторону.

Таким образом, влияние роста содержания неводного компонента в смесях вода-этанол и вода-диоксан на «рН-эффект», сопровождающийся изменением природы продукта восстановления ( $\text{HNO}_2$  на ион  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ), заключается в ослаблении и исчезновении этого явления (как было отмечено выше, при содержании  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  более 60%, а  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  — более 40% ион  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  в католите не обнаруживается). Ответственными за это являются факторы, связанные с увеличением концентрации этанола и диоксана: уменьшение концентрации водородных ионов по сравнению с водными растворами, уменьшение протонодонорной способности электролита и изменение природы доноров протонов, заметное увеличение толщины двойного слоя (рост расстояния  $x_2$  до внешней плоскости Гельмгольца), изменение сольватируемости реагирующих частиц и связанные с этим факторы (в частности, сдвиг равновесных потенциалов происходящих процессов), увеличение степени ассоциации нитрата калия, особенно в смесях  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (по данным [7], константа ассоциации  $\text{KNO}_3$  при переходе от воды к 76%-ному диоксану возрастает от 1,6 до 796), расход тока на выделение щелочного металла в концентрированных по неводным компонентам растворах и т. д. Большинство из перечислен-

ных факторов приводит к торможению электродных процессов, особенно глубоких восстановительных реакций азот(+5)→азот(+3), азот(+3)→азот(-3), требующих большого количества ионов водорода. В то же время процесс электровосстановления гидроксиламина происходит с высокой эффективностью даже в среде безводных этанола, диметилформамида и диметилсульфоксида, что не может не сказаться на картине «рН-эффекта» в смесях воды с органическими растворителями. Весьма характерна картина, изображенная на рис. 1.

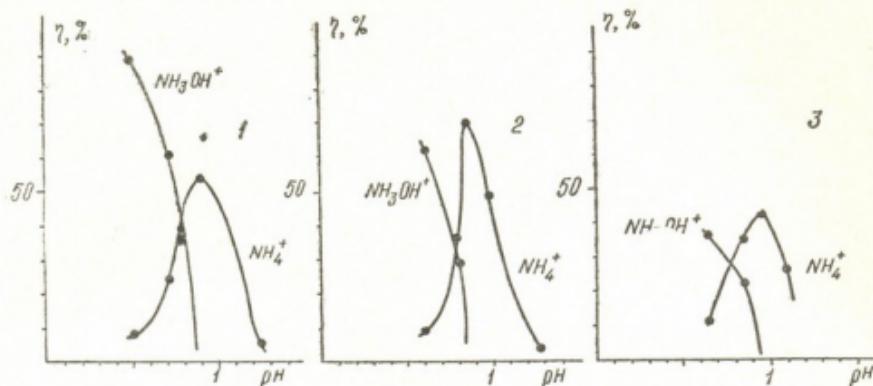


Рис. 1. Зависимость выходов по току ионов гидроксиламмония и аммония от pH при восстановлении нитрат-иона на ртутном катоде в водно-этанольных растворах. 100 г/л  $\text{LiNO}_3$ , 2A/дм<sup>2</sup>. 1—20%; 2—40%; 3—60%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Из этого рисунка видно, что выход иона  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  с ростом содержания этанола до 60% заметно уменьшается. В то же время, в отличие от водного раствора [1], наблюдается образование иона  $\text{NH}_4^+$  с заметными выходами. Эти факты свидетельствуют, во-первых, об ослаблении реакции электровосстановления  $\text{HNO}_2$  в ион  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  с увеличением концентрации этанола и, во-вторых, об ускорении в данных растворах реакции электровосстановления иона  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  в ион  $\text{NH}_4^+$ . Нетрудно заметить, что во всех случаях кривая зависимости выхода иона  $\text{NH}_4^+$  от pH проходит через максимум, причем значение pH, при котором достигается указанный максимум, соответствует началу образования иона  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ . С ростом кислотности раствора после достижения максимального выхода иона  $\text{NH}_4^+$  наблюдается падение последнего и рост выхода иона  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ . Это объясняется уменьшением скорости реакции  $\text{NH}_3\text{OH}^+ - \text{NH}_4^+$  с уменьшением отрицательной величины катодного потенциала и ростом скорости процесса  $\text{HNO}_2 - \text{NH}_3\text{OH}^+$  с уменьшением pH. Наиболее благоприятные условия для осуществления реакции электровосстановления иона  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  создаются, очевидно, в 40%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , о чем свидетельствуют наиболее высокие выходы иона аммония в этом растворе. В 60%-ном этаноле выходы иона  $\text{NH}_4^+$  гораздо меньше, что связано с ослаблением протекания процесса  $\text{HNO}_2 - \text{NH}_3\text{OH}^+$  и уменьшением содержания ионов  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ . В 80%-ном этаноле ион  $\text{NH}_3\text{OH}^-$  не обнаруживается; соответственно и выходы иона аммония наиболее низкие — до 11%. В водно-диоксановых средах картина уменьшения выхода иона гидроксиламмония с ростом концентрации неводного компонента выражена резче, чем в смесях  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : значения этого выхода достигают 45% в 20%-ном  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  и 21% в 40%-ном; при более высоких концентрациях диоксана ион  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  в католите не обнаруживается. Увеличение содержания

неводного компонента в смесях  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  оказывает аналогичное подавляющее действие на процесс образования  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  и на свинцовом катоде.

Таким образом, отсутствие иона гидроксиаммония в числе продуктов электровосстановления нитрат-иона, а, следовательно, и отсутствие явления «рН-эффекта» (с изменением природы продуктов процесса) в концентрированных растворах этанола и диоксана объясняется, в основном, заметным уменьшением скорости восстановления нитритной формы азота и интенсификацией процесса восстановления иона  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ .

Как уже отмечалось ранее, начальная стадия сложного электрохимического процесса азот(+5)–азот(–3) — реакция азот(+5) → азот(+3) легко осуществляется на всех катодах в самых различных экспериментальных условиях (в том числе и в безводных аprotонных растворителях). Успехи достигнутые в последние годы в области неэмпирических (*ab initio*) квантовохимических расчетов структуры ряда кислородных соединений азота [8, 9], а также результаты фототемиссионных [10–12] и импульсно-радиолитических [13, 14] исследований в нитрат- и нитритсодержащих растворах позволяют глубже проанализировать механизм реакции азот(+5)–азот(+3). Ион  $\text{NO}_3^-$  имеет плоскую структуру и относится к точечной группе симметрии  $D_{3h}$ . Высшей занятой молекулярной орбитальной (ВЗМО) данного иона, содержащего 24 электрона (без учета 1s-электронов), является несвязывающая МО  $1a'_2$ , а низшей свободной (НСМО) — разрыхляющая МО л-типа  $2a''_2$ . Первый электрон, присоединяемый ионом  $\text{NO}_3^-$  при электровосстановлении, «садится», таким образом, на МО  $2a''_2$ . Однако сохранение симметрии  $D_{3h}$  полученным соединением с 25 электронами — ионом  $\text{NO}_3^{2-}$  энергетически невыгодно. Согласно корреляционным диаграммам Клягиной и Дяткиной, для систем с 25 или 26 электронами выгоднее пирамидальная структура симметрии  $C_{3v}$ , так как в этом случае последние электроны будут размещены не на полностью разрыхляющей МО  $2a''_2$ , а на МО  $4a_1$ . Это же следует и из правила симметрии Пирсона, согласно которому произведение типов неприводимых представлений ВЗМО и НСМО иона  $\text{NO}_3^{2-}$  равно:

$$(2a''_2)(3a'_1) = A''_2$$

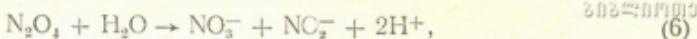
Это соответствует колебанию  $v_2$  ( $A''_2$ ), переводящему плоскую форму  $D_{3h}$  в пирамидальную  $C_{3v}$ . Таким образом, присоединение первого электрона к иону  $\text{NO}_3^-$  связано с изменением структуры образующегося иона  $\text{NO}_3^{2-}$ , причем этому процессу особенно благоприятствуют условия, в которых осуществляется электровосстановление нитрат-иона. Последний, обладая плоской структурой, располагается внутри плотной части двойного слоя. Под воздействием поля последнего ион  $\text{NO}_3^-$  претерпевает, очевидно, структурные изменения: атом азота, эффективный заряд которого в данном ионе равен +0,66 [9], притягивается к отрицательно заряженной поверхности электрода, способствуя, таким образом, еще до присоединения электрона переходу  $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$  и облегчая образование пирамидального иона  $\text{NO}_3^{2-}$ . Таким образом, процесс присоединения первого электрона к нитрат-иону должен легко осуществляться в самых различных средах. Неустойчивый ион  $\text{NO}_3^{2-}$  (время жизни в водном растворе —  $5 \cdot 10^{-6}$  сек [12]) разлагается при взаимодействии с водой:



Двуокись азота далее восстанавливается в нитрит-ион:



Источником нитрит-ионов является и химическая реакция диспропорционирования четырехокиси азота:



играющая важную роль в процессе азот (+5)–азот(+3) при электролизе [15] и радиолизе [13] нитратсодержащих растворов. Таким образом, присоединение как первого электрона к иону  $\text{NO}_3^-$  с образованием иона  $\text{NO}_3^{2-}$ , так и второго электрона к  $\text{NO}_2$  по реакции (5) не связаны с участием протонов, и соответствующие стадии процесса нитрат–нитрит могут осуществляться в различных (в том числе и безводных) растворах. Реакция (5) к тому же не связана со структурными изменениями: двуокись азота и нитрит-ион относятся к одной точечной группе симметрии  $C_{2v}$ .

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 11.IV.1978

რ. კვარაცხელია, თ. გაბრიაძე-მაჭავარიანი

„pH-ეფექტის“ შესახვათ ნიტრატ-იონის ჟარეულ გარევილებაზე ელექტროდენისას

ჩ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ნიტრატ-იონის ელექტროდენისას წყლის და ორგანულ გამხსნელების-ეთანოლისა და დიოქსანის ნარევებში არსებული „pH-ეფექტის“ მოვლენა.

ნაჩენებია, რომ უწყლო კომპონენტის შემცველობის ზრდასთან ერთად ზემოთ მითითებულ ნარევებში შეიძინევა ამ მოვლენის შესუსტება და გაქრობა. ამის მიზეზია აზოტის ნიტრიტული ფორმის აღდენის სიჩქარის შესამჩნევი შემცირება და ჰიდროგენილაციული ინტენსიფიკაცია. განხილულია რთული ელექტროჯიმიური პროცესის აზოტი (+5) → აზოტი (-3) საწყისი საფუძვრის „აზოტი (+5) → აზოტი (+3)“ აღვილი განხორციელების მიზეზები, კერძოდ, სტრუქტურული ფაქტორების როლი ნიტრატ—ნიტრიტის გარდაქმნის პროცესებში. ბრტყელი ნიტრატ-იონი განეკუთვნება  $D_{35}$  სიმეტრიის წერტილოვან ფაულს. ელექტროდენისას პირველი ელექტრონის მიერთების შემდეგ გადადის  $\text{NO}_3^{2-}$ -იონად, რომლის არსებობა დადგნილია მთელი რიგი ფორმებისური და იმპულსურ-რადიოლიზური გამოკვლევებით. კლიაგინასა და დიატენას კორელაციური დიაგრამების და პირსონის სიმეტრიის წესის თანახმად,  $\text{NO}_3^{2-}$ -იონისათვის ხელსაყრელია  $C_{2v}$  სიმეტრიის პირამიდული სტრუქტურა.

ნიტრატ-იონის ორმაგ შრეში ქცევის სპეციფიკა განაპირობებს სტრუქტურულ გადასცვლას  $D_{35} \rightarrow C_{2v}$   $\text{NO}_3^-$ -იონის ელექტრონის მიერთებამდე და ხელს უწყობს ელექტრონის გადატანას პირამიდული  $\text{NO}_3^{2-}$ -იონის წარმოშენთ.

R. K. KVARATSKHELIA, T. Sh. GABRIADZE-MACHAVARIANİ

ON «pH-EFFECT» AT ELECTROREDUCTION OF NITRATE-ION IN MIXED SOLVENTS

#### Summary

The phenomenon of the «pH-effect» at electroreduction of nitrate-ion consisting in a change of the process product nature (nitrous acid per an ion of

hydroxylammonium) in a narrow range of pH values in a strong acidic region has been studied in mixtures of water with organic solvents, namely, ethanol and dioxan. It was shown that with an increase of the content of a non-aqueous component a decrease and disappearance of the phenomenon of «pH-effect» are observed. The reason is an appreciable decrease of the rate of reduction of the nitrite form nitrogen and intensification of the process of hydroxylammonium ion reduction.

The question on the reasons of easy realization of the initial stage of a complex electrochemical process nitrogen (+5)→nitrogen (-3) of the reaction nitrogen (+5)→nitrogen (+3) in a wide range of experimental conditions, in particular, the role of structure factors in the process nitrate→nitrite are discussed. The planar nitrate-ion belonging to the point group of the symmetry  $D_{3h}$ , as a result of addition of the first electron in the process of electroreduction transforms into the ion  $\text{NO}_3^{2-}$ , the existence of the latter is confirmed by a number of photoemission and pulse-radiolytic studies. According to the coordination diagrams of Klyagina and Dyatkina and the rule of symmetry of Pearson it is more suitable for the  $\text{NO}_3^{2-}$  ion to have a pyramidal symmetry  $C_{3v}$ , but not a planar form  $D_{3h}$ . The specific behaviour of the nitrate-ion in a double layer causes the structural transition  $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$  before electron addition to the  $\text{NO}_3^-$  ion, making the electron transfer easier with the formation of the pyramidal ion  $\text{NO}_3^{2-}$ .

#### ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кварацхелия Р. К. Сообщения АН ГССР, 59, 341 (1970).
2. Кварацхелия Р. К. Сообщения АН ГССР, 60, 609 (1970).
3. Кварацхелия Р. К. Сообщения АН ГССР, 62, 325 (1971).
4. Кварацхелия Р. К., Агладзе Р. И. Электрохимия, 2, 536 (1966).
5. Кварацхелия Р. К. Сообщения АН ГССР, 37, 351 (1965).
6. Кварацхелия Р. К., Габриадзе Т. Ш. Известия АН ГССР, серия химическая, I, 66 (1975).
7. McKenzie I. D., Fuoss R. M. J. Phys. Chem., 73, 1501 (1969).
8. Долин С. П., Дяткина М. Е. ЖХХ, 13, 966 (1972).
9. Wyatt Y. F., Hillier I. H., Saunders V. R., Connor Y. A., Barber M. J. Chem. Phys., 54, 5311 (1971).
10. Barker G. C., Gardner A. W., Sammon D. C. J. Electrochem. Soc., 113, 1182 (1966).
11. Barker G. C. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 728 (1971).
12. Babenko S. D., Benderskii V. A., Zolotovitskii Y. M., Krivenko A. G. J. Electroanal. chem., 76, 347 (1977).
13. Barker G. C., Fowles P., Stringer B. Trans. Faraday Soc., 66, 1509 (1970).
14. Gratzel M., Henglein A., Taniguchi S. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 292 (1970).
15. Р. К. Кварацхелия. Сообщения АН ГССР, 71, 125 (1973).

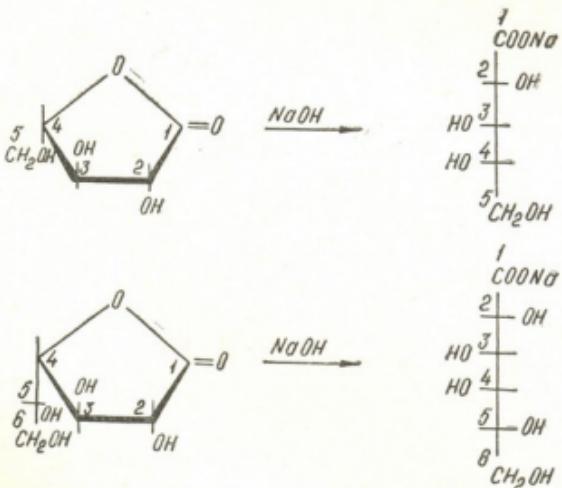
УДК 541.49:547.454

Л. Н. ОДИЛАВАДЗЕ, Л. Д. КАШИЯ, М. Е. ШИШНИАШВИЛИ,  
Н. А. КОСТРОМИНА

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО  
РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АРАБОНОВОЙ,  
ГАЛАКТОНОВОЙ КИСЛОТ И КОМПЛЕКСА АРАБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ С ЖЕЛЕЗОМ (III)**

D-арабоновая и D-галактоновая кислоты являются членами одного гомологического ряда оксикислот, различающихся на одну группу -CH<sub>2</sub>OH.

Известно, что в кислой области эти кислоты существуют в виде  $\gamma$ -лактонов, которые размыкаются при присоединении щелочи и образования комплексов [1]:



Сведения о структуре этих соединений можно получить методом протонного магнитного резонанса (ПМР). Однако расшифровка спектров представляет большие трудности, поскольку в этих кислотах содержится много незквивалентных нелабильных протонов, дающих сложную картину спин-спинового взаимодействия. В водных растворах наблюдается перекрывание сигналов протонов кислот с сигналом воды, поэтому исследование проводили в D<sub>2</sub>O.

Спектры снимали на спектрометре РЯ-2310 с фиксированной частотой 60 мгц, в качестве внутреннего стандарта использовали ацетон.

Для отнесения сигналов в спектрах ПМР использовали расчет положений сигналов [2], определение площадей сигналов, сопоставление

спектров D-арабоновой и D-галактоновой кислот с учетом спин-спинового взаимодействия.

На рис. 1 приведены характерные спектры D-арабоновой и D-галактоновой кислот при различных pH растворов (концентрация равна

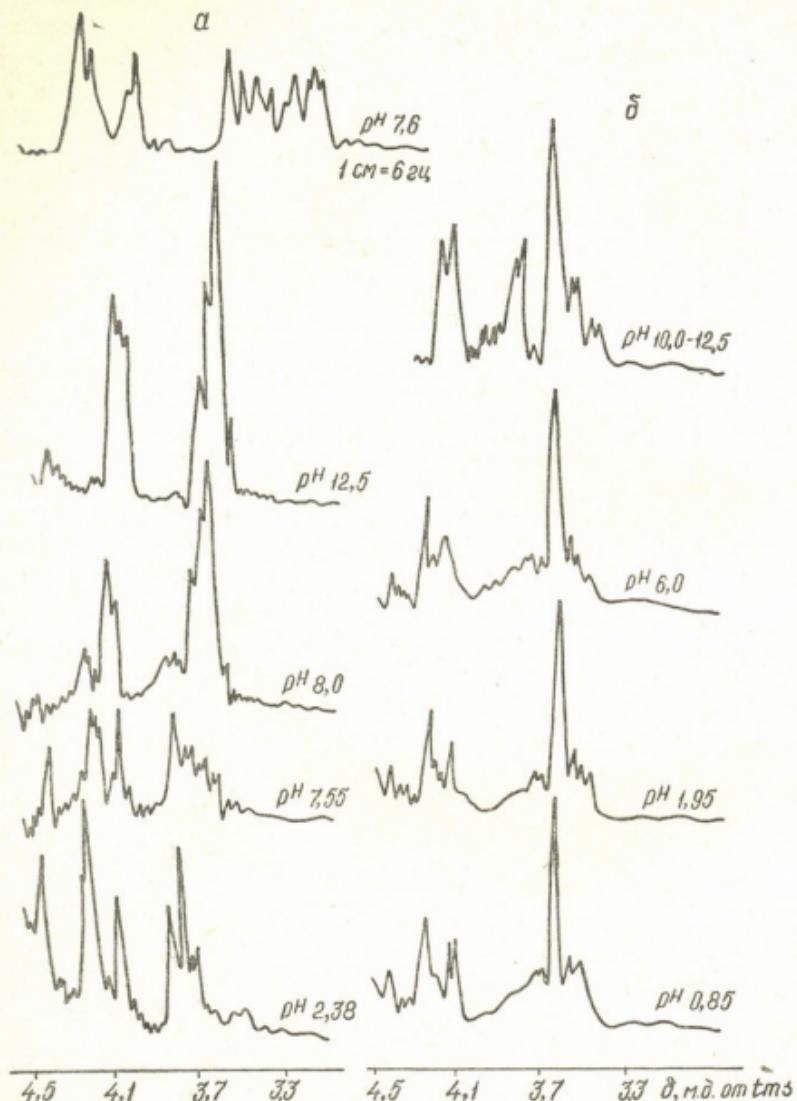


Рис. 1. а — Спектры ПМР D-арабоновой кислоты,  $c=0.1$  моль/л; б — спектры ПМР D-галактоновой кислоты,  $c=0.1$  моль/л

0,1 моль/л). Для обеих изученных кислот в кислой области ( $\text{pH} \leq 7$ ) характерно наличие двух групп сигналов: в области 3,6—3,8 м. д. и 4,0—4,4 м. д. от тетраметилсилана, причем группа сигналов в слабом поле идентична по положению и расщеплению для обеих кислот. Исходя из структурных формул кислот ( $\gamma$ -лактонов), идентичными должны быть

протоны 2, 3, 4\*, которые связаны с углеродными атомами пятичленного цикла. Значение  $J$  для протонов 2,3 (порядка 10—12 Гц) указывает на то, что эти протоны расположены на противоположных сторонах кольца [3].

Сигналы в области 3,6—3,8 м. д. при низких рН можно отнести к протонам D-арабоновой и 5,6D-галактоновой кислот. Отношение площадей двух групп сигналов 3:2 в первом и 1:1 во втором случае подтверждает правильность отнесения сигналов. Проведенное отнесение согласуется также с данными для D-фруктозы в работе [3].

Сопоставление спектров D-арабоновой и D-галактоновой кислот в кислой и щелочной областях позволяет выделить из группы сигналов 3,6—3,8 м. д. сигналы H5 для D-арабоновой и H6 для D-галактоновой кислот. Для D-арабоновой кислоты протоны концевой  $-\text{CH}_2\text{OH}$  группы расположены непосредственно у кольца и подвергаются взаимодействию со стороны протонов 4 и 3. Кроме этого, два протона  $\text{CH}_2$ -группы неэквивалентны, поскольку они расположены вблизи от асимметричного углеродного атома 4. Все это приводит к тому, что эти протоны дают сложный мультиплет в кислой области. При повышении рН раствора и размыкании лактонного кольца снимается расщепление, обусловленное асимметричностью углеродного атома и взаимодействием с протоном 3. В спектре остается дублет  $-\text{CH}_2\text{OH}$  группы\*\*. Дополнительное расщепление этого дублета обусловлено наложением на сигнал H5 сигнала H4, который смещается в сильное поле при размыкании лактона и дает сложный мультиплет (взаимодействие H3 и H5) малой интенсивности.

Положение сигнала протонов H5 аниона D-арабоновой кислоты совпадает с положением интенсивного сигнала D-галактоновой кислоты, наблюдающегося в сильном поле и не изменяющего своего положения в зависимости от рН раствора. Последний можно отнести к протонам H6. Поскольку у  $\gamma$ -лактона D-галактоновой кислоты группа  $-\text{CH}_2\text{OH}$  достаточно удалена от кольца, сигнал протонов этой группы практически не зависит от размыкания лактонного кольца, и поэтому его положение остается неизменным.

В этой же области спектра наблюдается расщепленный сигнал H5 D-галактоновой кислоты, который при изменении рН раствора смещается в сильное поле, но остается более расщепленным, чем соответствующий сигнал D-арабоновой кислоты, благодаря наличию спин-спинового взаимодействия с протонами 6.

При высоких рН к группе сигналов H5 и H6 смещается сигнал H4. Для D-арабоновой кислоты это обнаруживается по увеличению относительной площади сигналов в сильном поле, для D-галактоновой кислоты сигнал H4 находится в более слабом поле, чем сигналы H5, H6. Как уже указывалось, смещение сигналов в сильное поле обусловливается размыканием лактонного кольца и образованием анионной формы. При образовании этой формы наиболее сильно смещается сигнал H4, менее сильно — сигналы H2, H3, сигнал H6 не смещается.

\* Последний может незначительно отличаться благодаря различию заместителей в боковой цепи.

\*\* Вероятно, с очень малой величиной  $J$ , так как дублетное расщепление четко не проявляется.

Исходя из уравнения для усредненного сигнала ( $\delta_{cp}$ ):

$$\delta_{cp} = \delta_A N_A + \delta_B N_B,$$



где  $\delta_A$ ,  $\delta_B$ —химические сдвиги,  $N_A$ ,  $N_B$ —мольные доли лактонной и открытой форм, можно определить pH перехода лактона в анион (pH диссоциации кислот).

Из уравнения (1) следует, что при выполнении условия  $\delta_{cp} = \frac{\delta_A + \delta_B}{2}$

(средняя точка перегиба на кривой смещения сигналов в зависимости от pH раствора, рис. 2),  $N_A = N_B = 0,5$ .

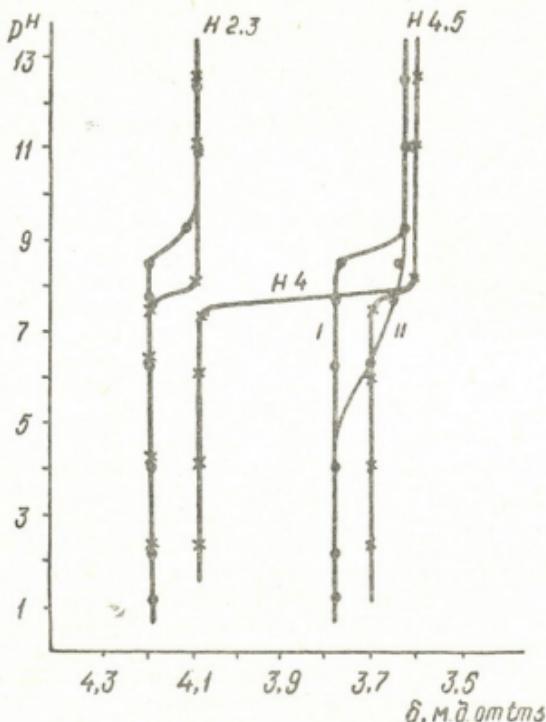


Рис. 2. Смещение сигналов протонов арабоновой кислоты (x-x-x) и ее комплексов с железом (III) (- - - -) в зависимости от pH раствора

При выполнении этого условия уравнение для константы диссоциации принимает вид:

$$K = \frac{N_B \cdot [H^+]}{N_A} = [H^+], \quad (2)$$

т. е. константа диссоциации равна концентрации водородных ионов в точке перегиба. Из рис. 2 следует, что для D-арабоновой кислоты  $pK=7,9$ , для D-галактоновой кислоты получено значение  $pK=7,6$ .

Нами было проведено определение величин этих констант также потенциометрическим методом. На основании данных потенциометрического титрования, по уравнениям:

$$C_k = [HA] + [A^-],$$

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-],$$



где  $C_k$  — общая концентрация кислоты, и уравнению для константы диссоциации (2) были рассчитаны константы диссоциации D-арабоновой и D-галактоновой кислот. Полученные результаты при-

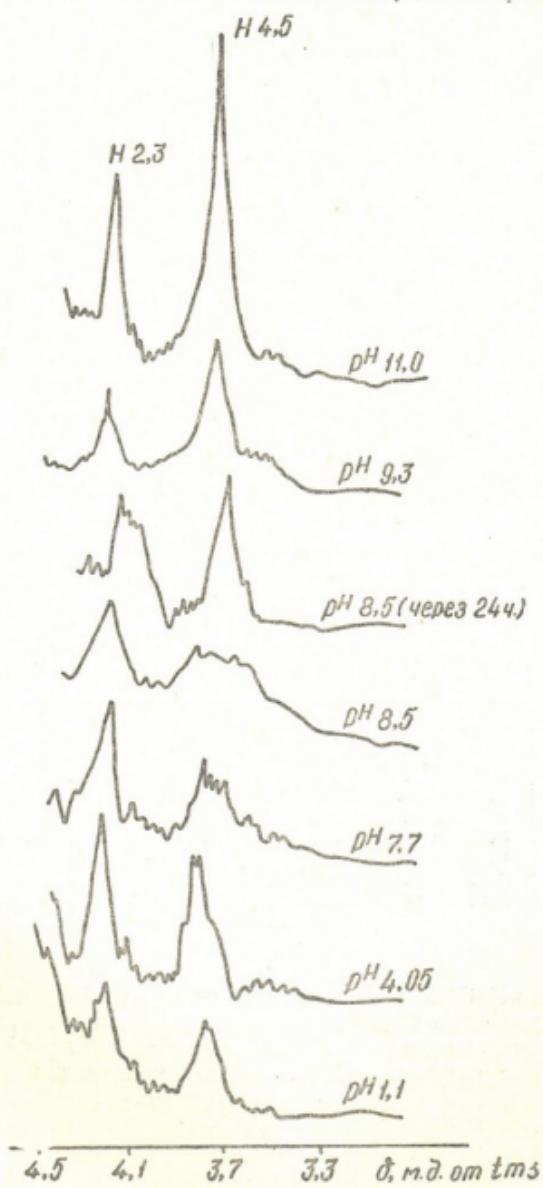


Рис. 3. Спектры ПМР-комплексных соединений D-арабоновой кислоты с железом (III)

веден в таблице. Определенные потенциометрическим методом значения хорошо совпадают с величинами констант, полученными по данным протонного резонанса.

При комплексообразовании с железом (III), являющимся paramagnитным ионом, наблюдаются уширение и сдвиг всех сигналов. В связи с этим исследования проводили при концентрациях железа (III) ( $c \leq 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) значительно более низких, чем концентрация кислот ( $c = 0.1$  моль/л).

Добавление  $\text{FeCl}_3$  вызывает следующие изменения в спектрах D-арабоновой кислоты: исчезает тонкое расщепление, наблюдаются два уширенных сигнала, соотношение площадей которых становится равным 2:3 (рис. 3). Уширение и изменение формы сигналов наблюдается уже при  $\text{pH}=1$ , что указывает на наличие комплексообразования, начиная с сильноокислой области, в котором участвуют не только карбоксильные, но и гидроксильные группы кислоты.

Относительное увеличение (по сравнению с кислотой) площади сигнала в сильном поле можно объяснить образованием комплекса с размыканием лактона и отщеплением водорода спиртовой группы. Только последнее может настолько сдвинуть сигналы  $\text{H}4$  в сильное поле, что усредненный сигнал совпадает по положению с сигналом  $\text{H}5$ . Смещение сигналов при комплексообразовании нанесено на рис. 2. Оба сигнала, наблюдающиеся в области  $\text{pH} 4$ , смешены по отношению к соответствующим сигналам D-арабоновой кислоты в слабое поле. Если считать, что в группу сигналов комплекса в сильном поле при  $\text{pH} 4$  входит протон  $\text{H}4$ , то сигнал этого протона оказывается смещенным в сильное поле, что объясняется, как указывалось ранее, образованием связи железа (III) с диссоциированной спиртовой группой.

Таблица I  
Расчет констант диссоциации D—арабоновой и D—галактоновой кислот

D—арабоновая кислота					D—галактоновая кислота				
pH	[HA]. $10^5$	[A <sup>-</sup> ]. $10^5$	K. $10^8$	pK	pH	[HA]. $10^5$	[A <sup>-</sup> ]. $10^5$	K. $10^8$	pK
7.75	6.05	3.95	1.16	7.93	7.30	7.91	2.08	1.32	7.87
7.80	5.06	4.94	1.55	7.81	7.40	7.57	2.43	1.28	7.89
7.90	4.08	5.92	1.83	7.74	7.50	6.33	3.67	1.83	7.73
8.00	3.60	6.40	1.77	7.75	7.60	5.04	4.96	2.47	7.60
8.10	2.62	7.37	2.23	7.65	7.70	4.05	5.95	5.85	7.23
8.30	1.90	8.10	2.14	7.67	7.80	3.56	6.44	2.87	7.54
8.50	1.82	8.18	1.42	7.85	7.90	3.08	6.92	2.83	7.55
8.70	1.50	8.49	1.13	7.95	8.00	2.79	7.21	2.57	7.59
9.00	1.49	8.51	0.56	8.24	8.10	2.73	7.27	2.12	7.67
					8.30	2.50	7.50	1.51	7.82

В области  $\text{pH} 6.25$ — $9.30$  происходит уширение и расщепление сигналов в сильном поле. Один из расщепленных сигналов (I) сохраняет постоянное положение до  $\text{pH} 8.5$  (в этой же области  $\text{pH}$  постоянно положение сигнала протонов  $\text{H}2,3$ ). Второй расщепленный сигнал (II) постепенно смещается в сильное поле при  $\text{pH} 6.25$ — $8.5$ . Оба сигнала сливаются в один при  $\text{pH} 9.23$  в результате смещения сигнала (I), одновременно с сигналом (I) смещается сигнал  $\text{H}2,3$ .

Наблюдаемые факты можно объяснить тем, что в области  $\text{pH} 6.25$ — $9.30$  образуются два комплекса, один из которых (I) не обменивается со свободной кислотой. Эти комплексы могут отличаться по числу связей или числу диссоциированных спиртовых групп. При повышении



pH раствора лабильность комплекса (I) повышается, что может быть связано с его гидролизом ( $\text{pH}=8,8$ ), сигналы усредняются. Смещение сигналов в области pH 7,5—8,5 обусловлено размыканием лактона и диссоциацией несвязанной D-арабоновой кислоты.

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишивили АН ГССР  
Институт общей и неорганической химии АН УССР

Поступило 4.V.1978

Л. ОДИЛАВАДЗЕ, Л. Д. КАШИЯ, М. Е. ШИШНИАШВИЛИ, Н. А. КОСТРОМИНА

Академия, Гагаринский район Тбилиси 360014  
Улица Гагарина, 111  
Код 360014

### Резюме

Арабонуксус-магнезиатом (III) в широком диапазоне pH (7,5—8,0) разрушается, образуя D-арабоновую и D-галактоновую кислоты. Введение железа в молекулу (III) приводит к разрыву цикла и выделению водорода из гидроксильной группы. Для D-арабоновой кислоты  $\text{pK}=7,84—7,90$ , для D-галактоновой  $\text{pK}=7,60—7,65$ .

Арабонуксус-магнезиатом (III) в широком диапазоне pH (7,5—8,0) разрушается, образуя D-арабоновую и D-галактоновую кислоты. Введение железа в молекулу (III) приводит к разрыву цикла и выделению водорода из гидроксильной группы. Для D-арабоновой кислоты  $\text{pK}=7,84—7,90$ , для D-галактоновой  $\text{pK}=7,60—7,65$ .

Арабонуксус-магнезиатом (III) в широком диапазоне pH (7,5—8,0) разрушается, образуя D-арабоновую и D-галактоновую кислоты. Введение железа в молекулу (III) приводит к разрыву цикла и выделению водорода из гидроксильной группы. Для D-арабоновой кислоты  $\text{pK}=7,84—7,90$ , для D-галактоновой  $\text{pK}=7,60—7,65$ .

Л. Н. ОДИЛАВАДЗЕ, Л. Д. КАШИЯ, М. Е. ШИШНИАШВИЛИ, Н. А. КОСТРОМИНА  
USING THE METHOD OF PROTON MAGNETIC RESONANCE FOR  
STUDIES OF ARABONIC, GALACTONIC ACIDS AND A COMPLEX  
OF ARABONIC ACID WITH IRON (III)

### Summary

Proton magnetic resonance was used to study the structure of D-arabonic, D-galactonic acids and a complex compound of D-arabonic acid with iron (III) over wide limits of pH. The existence of a lactone ring of acids in the acidic region is confirmed. This ring breaks in the region of pH from 7,5 to 8,0.

The constants of dissociation have been calculated using the data of proton magnetic resonance and potentiometry. For D-arabonic acid  $\text{pK}=7.84—7.90$ , for D-galactonic acid  $\text{pK}=7.60—7.65$ .

At complexation with iron (III) breaking of the lactone ring occurs and abstraction of the alcohol group hydrogen.

### Литература — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кочетков Н. К., Бочков А. Ф., Дмитриев Б. А., Усов А. И., Чижов О. С., Шибаев В. Н., Химия углеводов, изд. «Химия», Москва, 1967.
2. Sudweier J. L., Reilley C. H., *Analyt. Chem.* 36, 1698 (1964).
3. Bruylants A. De, Anteunis M., Verhegge G., *Carbohydr. Res.*, 41, 295, 41 (1975).



УДК 666.11.01:535.343

Ю. П. ТАРКАЛОВ, А. А. ПРОНКИН, Д. И. КЕКЕЛИЯ, Р. Д. ВЕРУЛАШВИЛИ,  
Б. Е. КОГАН

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Высокий ионный потенциал кадмия, способность образовывать ковалентные связи с кислородом [1], стабилизация структуры при образовании искаженных кадмневых структурных единиц (с. е.) в системе  $\text{Me}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  [2] предопределяют несомненный интерес рассмотрения совместного присутствия ионов кадмия и алюминия в кремнекислородной матрице, тем более, что последние способны обмениваться с ионами кремния в матрице стекла, а также менять координацию, образуя различные комплексы [3; 4]. Стекла системы  $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  могут иметь большое практическое значение, обладая высокой температурой деформации и низкой кристаллизационной способностью [5]. Все вышесказанное, а также неизученность стекол данной системы определили предмет настоящего исследования.

Варка стекол проводилась в лабораторных стекловаренных печах с карборундовыми нагревателями при температурах 1450—1580°C в корундовых тиглях. Шихта составлялась на 150 г стекла из реактивов ( $\text{CdO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) квалификации «ч. д. а.» и обогащенного кварцевого песка Новоселовского месторождения. Образцы отливались на воздухе в подогретые металлические формы и отжигались при температуре на 20°C ниже  $t_g$  в течение 4 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 3°C/мин. Цвет стекол в зависимости от содержания  $\text{CdO}$  менялся от слабожелтого до темножелтого. Спектры поглощения и пропускания записывались на спектрофотометрах «Perkin Elmer» — 457 и «Specord-UV». Образцы для ИК исследования готовились методом вакуумного прессования с бромистым калием. Оптические спектры получены с плоскопараллельных пластин толщиной 2,1 мм. Ряд свойств, приведенных в таблице 1, изучен с использованием стандартных методик.

На рис. 1 приведена область стеклообразования в системе  $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (точками обозначены составы, исследованные в настоящей работе), которая примыкает к сторонам  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  и  $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , охватывая соответственно разрезы с соотношением  $\text{CdO}:\text{SiO}_2$  (метасиликат) и  $\text{CdO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (шпинель) = 1:1. Существование такой обширной области стекол, по-видимому, оправдывает предположение о возможности вхождения иона кадмия в структуру стекла в тетраэдрической координации [6].

С учетом [2—4, 6—12] можно полагать, что структура стекол в изученной системе может представлять собой сложные сочетания с. е.  $[\text{XO}_4]$  и  $[\text{XO}_6]$ , упаковка которых, во многом определяемая структурным состоянием иона кадмия, требует каркасного строения матрицы.

Так, в [7, 8] ИК-спектроскопическим исследованием стекол системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  доказано существование кремне- и алюмоокислородной составляющих структуры и построение квазинезависимой алюмоокислородной составляющей из  $[\text{AlO}_4]$  и  $[\text{AlO}_6]$ . Изучение бесцветных трехкомпонентных алюмосиликатных систем [9, 10] показало увеличение доли тетраэдров  $[\text{AlO}_4]$  в структуре стекла с ростом  $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ).

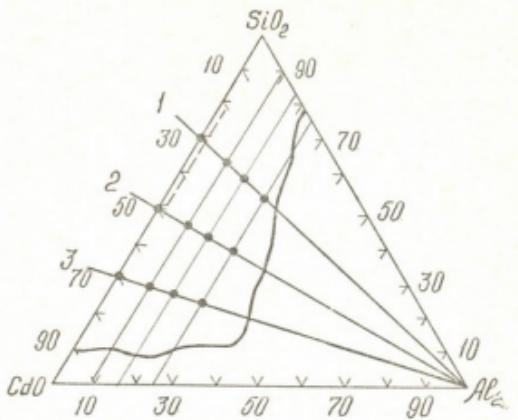
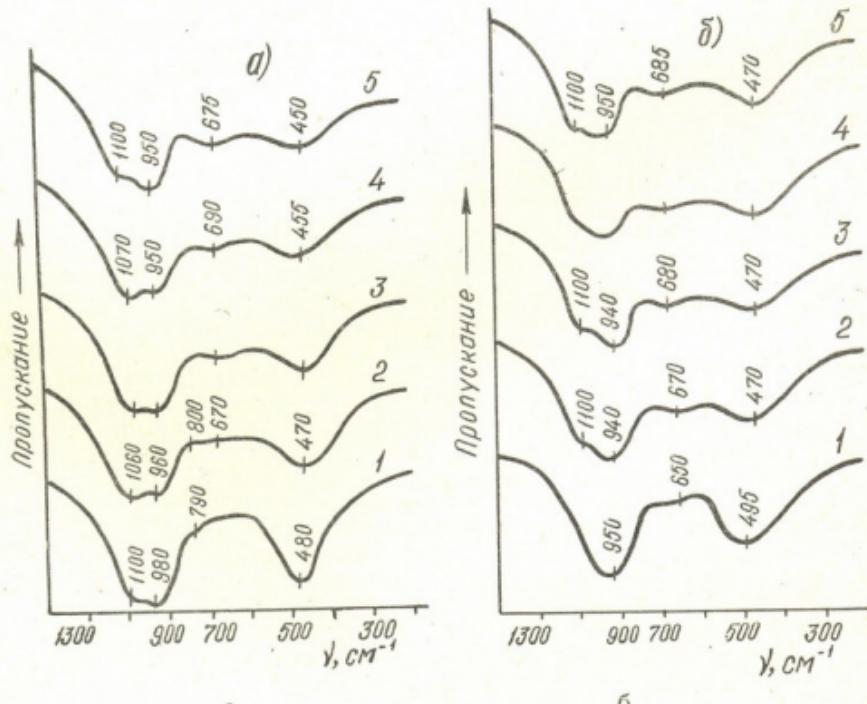
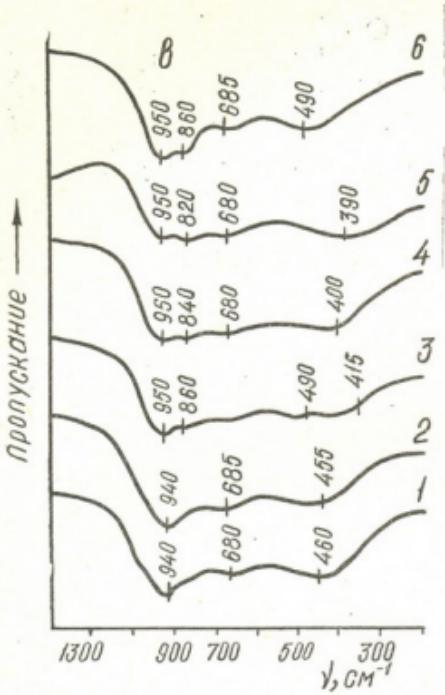


Рис. 1. Область стеклообразования в системе  $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Разрезы: 1)  $30\text{CdO} \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  (3С серия), 2)  $50\text{CdO} \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  (5С серия), 3)  $70\text{CdO} \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  (7С серия), где  $x = 0, 10, 20, 30$  мол.% сверх 100%

На рис. 2 приведены спектры поглощения стекол исследуемой системы. Характер поглощения трехкомпонентных стекол с содержанием





свыше 40 мол.% CdO в области 800—200 см<sup>-1</sup> (рис. 2в) существенно отличается от такого для стекол, изученных в [2, 7—10] и более сходен с ними у сложных окислов [11, 12]. Для спектров стекол серий 3С, 5С и 7С наблюдается резкое отличие, свидетельствующее об их различной структуре. Наблюдаемая картина свидетельствует в пользу предложений о существовании в изучаемых стеклах сложной структуры каркасного типа, в которой реализуются тетраэдрические и октаэдрические с. е.

В ИК-спектрах бинарных стекол можно выделить следующие полосы: широкую полосу с максимумом 950 см<sup>-1</sup> и менее интенсивную при 490 см<sup>-1</sup> (рис. 2, кривые 1). Практически отсутствует полоса в интервале 800—700 см<sup>-1</sup>, обычно связываемая с симметричными колебаниями атомов кремния и кислорода в мостиковых связях Si—O—Si ( $\nu_s \text{SiO}_4$ ). Первую полосу обычно относят к валентным колебаниям,  $\nu_{as} \text{SiO}_4$  и ее положение и тонкая структура зависят от строения кремнекислородного остова. Увеличение содержания CdO приводит

Рис. 2. ИК-спектры поглощения стекол (3 мг 700 мг KBr) а) серия 3С, составы — 1) 3С, 2) 3С1А, 3) 3С2А, 4) 3С3А, 5) № 50 б) серия 5С, составы — 1) 5С, 2) 5С1А, 3) 5С2А, 4) 5С3А, 5) 4С 2А. в) серия 7С, составы — 1) 7С, 2) 7С1А, 3) 7С2А, 4) 7С3А, 5) № 54, 6) № 52

к смещению  $\nu_{as} \text{SiO}_4$  к низким частотам и понижению интенсивности полосы в интервале 500—260 см<sup>-1</sup> (495—460 см<sup>-1</sup>). В спектрах стекол серии 3С в области 110—900 см<sup>-1</sup> наблюдаются два слабых максимума (1060 и 960 см<sup>-1</sup>), разрешение которых по мере увеличения содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> усиливается (рис. 2а, кривые 2—4). Согласно [7, 8] подобное изменение в спектрах характерно при образовании двух квазинезависимых составляющих структуры. Катионы алюминия в стеклах серии 3С преимущественно находятся в тетраэдрической координации, на что указывает низкочастотное положение полосы  $\nu_{as} \text{SiO}_4$  (~950 см<sup>-1</sup>), и формируют алюмокислородную составляющую. Обособление колебаний [AlO<sub>6</sub>]-группировок не происходит, но наличие [XO<sub>6</sub>] с. е. подтверждается изменением характера поглощения ниже 700 см<sup>-1</sup>. Частота полосы, связанной с кремнекислородной составляющей, повышается при увеличении содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 1060 до 1070 см<sup>-1</sup> (рис. 2а, кривые 2—4). Обращает внимание то обстоятельство, что спектры стекол 5С имеют более высокочастотное положение первого максимума (1100 см<sup>-1</sup>), чем серии 3С (рис. 2а, б, кривые 2—4).

Соответственно изменяются интенсивность и перераспределение полос в интервале 800—600 см<sup>-1</sup>. По-видимому, уменьшение содержания SiO<sub>2</sub> переводит часть алюминия в шестерную координацию с образованием кадмийалюминатных с. е., со структурой типа шпинели и происходит выделение кремнекислородной составляющей, более обособленной, чем в структуре стекол ЗС серии. Дальнейшее уменьшение содержания SiO<sub>2</sub> (серия 7C) приводит к существенному изменению структуры спектров (рис. 2в, кривые 1—4). Появляется полоса — 860 см<sup>-1</sup> и меняется поглощение в области 500—200 см<sup>-1</sup>. С увеличением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> интенсивность полосы 860 см<sup>-1</sup> возрастает и происходит ее смещение до 840 см<sup>-1</sup>, т. е. до частоты, характерной для колебаний [AlO<sub>6</sub>]-группировок в сложных окислах. Одновременно смещается максимум полосы — 460—400 см<sup>-1</sup>.

Положение полосы с максимумом 950 см<sup>-1</sup> существенно не изменяется.

Рассмотрение спектров пропускания стекол в видимом и инфракрасном диапазонах показывает зависимость поглощения в области проявления колебаний O—H от содержания оксида алюминия: интенсивность полосы 3480 см<sup>-1</sup> увеличивается с количеством Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис. 3 приведены типичные кривые, отражающие сложную зависимость УФ-края поглощения от состава.

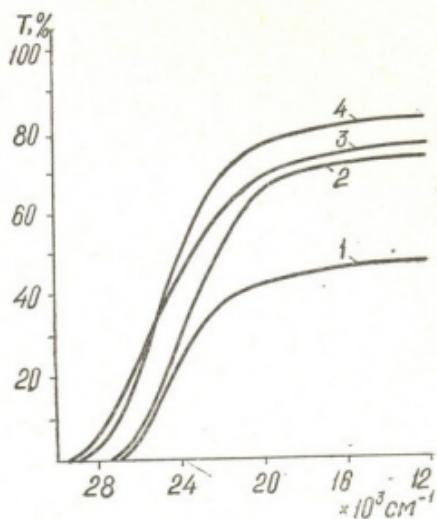


Рис. 3. Спектры пропускания некоторых стекол ( $e=2,10$  мм). 1) 5C3A, 2) 5C, 3) 7C3A 4) 7C1A

Некоторые физико-химические свойства стекол в системе CdO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>

Серия	Индекс стекла	Состав стекол, мол. %			Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	Молярный объем $M_V$ , см <sup>3</sup> /моль (по Аппену)	$\lg \rho_V$ 300	E, эВ	$\lg \rho_0$	КЛТР $a \cdot 10^{-7}$ , 1/°С
		CdO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>						
3C	3C	30	—	70	3,78	21,80	—	—	—	52,5
	3C1A	27,27	9,10	63,63	3,65	22,61	11,25	2,92	0,08	42,0
	3C2A	25,00	16,67	58,33	3,57	23,57	11,40	2,92	0,23	38,7
	3C3A	23,08	23,08	53,84	3,50	24,44	11,20	2,92	0,03	39,1
5C	5C	50	—	50	4,75	19,84	8,50	2,19	0,12	71,4
	5C1A	45,45	9,10	45,45	4,57	20,77	9,25	2,40	0,00	59,4
	5C2A	41,67	16,66	41,67	4,42	21,61	8,80	2,40	—0,45	60,8
7C	5C3A	38,46	23,08	38,46	4,20	22,86	9,40	2,97	—1,94	54,8
	7C	70	—	30	5,00	21,58	7,35	1,92	0,02	69,0
	7C1A	63,63	9,10	27,27	4,83	22,23	8,85	2,42	—0,40	58,4
	7C2A	58,33	16,67	25,00	4,74	22,56	7,75	1,60	1,64	71,4
4C	7C3A	53,84	23,08	23,08	4,68	22,76	8,85	2,42	—0,40	64,2
	4C2A	33,33	16,67	50,00	4,02	—	11,80	3,06	0,11	—
	50	30	20	50	3,98	22,35	11,50	3,20	—0,72	53,2
	52	50	20	30	4,65	22,07	5,40	1,83	—1,58	63,8
	54	50	30	20	3,02	21,28	6,75	1,69	0,29	72,0

Таким образом, изучение ИК-спектров свидетельствует о формировании сложной структуры матрицы, включающей две квазизависимые составляющие. Структуру стекол серии 7С определяют в основном кадмиео- и алюмокислородные с. е. Катионы алюминия в основном в шестерной координации образуют новые структурные группы ( $\sim 820 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 390 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu\text{Al}^{VI} = 0$ ). В матрице этих стекол содержатся группировки, подобные алюмокислородной составляющей стекол серий 3С и 5С ( $\sim 950 \text{ см}^{-1}$ ), в которых алюминий находится в  $[\text{AlO}_4]$  и  $[\text{AlO}_6]$  с. е. [7, 8].

При переходе к стеклам 5С, 3С исчезает новая составляющая со структурой шпинели ( $\sim 820 \text{ см}^{-1}$ ,  $390 \text{ см}^{-1}$ ) и возрастают кремнекислородная и алюмокислородная составляющие. Ионы кадмия образуют в стеклах серии 3С в основном октаэдрические с. е. При переходе к 5С и 7С возрастает количество тетраэдрических и более деформированных октаэдрических кадмивых с. е., что увеличивает совместимость различных с. е. в матрице стекла.

Научно-техническое объединение  
«ГрузНИИстрем»

Поступило 28.VI.1979

0. Тбилиси, ა. პროგნი, ქ. მაკელია, რ. ვერულაშვილი, ვ. ტობაძე

$\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  სისტემის ციცარითი და ფიზიკური და  
მოგზაური უსისხვებელი თვისებები

#### რეზიუმე

გამოკვლეულია  $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  სისტემის მინების ინდრაწითელი სხივებისა და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. მოცემულ სისტემაში მინის წარმოქმნის უბანი გაერცობილია  $\text{CdO} - \text{SiO}_2$  და  $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  მხარეს და მოიცავს შესაბამის ჭრილებს ფართობით  $\text{CdO} : \text{SiO}_2$  და  $\text{CdO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ .

მიღებული შედეგები აღასტურებენ ჩვენს მოსახრებას შესწავლის მინებში კარგასული ტიპის რთული სტრუქტურის არსებობის შესახებ, რომელშიც კანვითარებულია ტეტრაედრული და ოქტაედრული სტრუქტურული ერთეულები (ს. ე.).  $\text{CdO}$ -ს შედარებით მცირე რაოდენობით შემცველ მინებში კადმიუმის იონი წარმოქმნის ძირითადად ოქტაედრულ ს. ე., ხოლო  $\text{CdO}$ -ს შემცველობის გადიდებით იზრდება ტეტრაედრული და შედარებით დეფორმირებული ოქტაედრული ს. ე. რაოდენობა, რაც ხელს უწყობს სხვადასხვა სტრუქტურული ერთეულების შეთავსებას მინის მატრიცაში.

U. P. TARLAKOV, A. A. PRONKIN, D. I. KEKELIA, R. D. VERULASHVILI,  
V. E. KOGAN

#### IR-SPECTROSCOPIC STUDIES AND SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GLASSES OF THE SYSTEM $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

#### Summary

The paper deals with the studies of IR-spectra and with some physico-chemical properties of glasses of the system  $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . The region of glass

formation in a given system is adjacent to the sides  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  and  $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  covering, respectively, cuts with the ratio  $\text{CdO}:\text{SiO}_2 = 1:1$  and  $\text{CdO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ .

The obtained results are in favour of the assumption on the existence in the studied systems of a complicated structure of the frame type in which tetrahedral and octahedral structural units (s. u.) are realized. In glasses with a relatively small content of  $\text{CdO}$  cadmium ions form in the main octahedral s. u. and the number of tetrahedral and more deformed octahedral cadmium s. u. is increased with increasing  $\text{CdO}$  content. This situation increases the compatibility of different s. u. in the glass template.

#### ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Аппен А. А. Химия стекла, «Химия», Л., 352, 1970.
2. Костанян К. А., Тарлаков Ю. П., Шахмурадян Г. Т., Шевяков А. М. Арм. хим. ж. XXX, 2, 143 (1977).
3. Варшал Б. Г. Физика и химия стекла, 1, вып. 1, 47, (1975).
4. Варшал Б. Г., Мазурин О. В. Физика и химия стекла, 1, вып. 1, 80 (1975).
5. Хартишвили Л. С., Верулашвили Р. Д., Кекелия Д. И., Коган В. Е. Стекло. Авторское свидетельство № 629 175, с приоритетом от 11 мая 1977 г. Бюллетень № 39. 1978.
6. Гладков А. В. В сб. Применение ультраакустики к исследованию вещества, вып. 14, 362 (1961).
7. Колесова В. А. Неорг. матер., 1, 3, 442 (1965).
8. Колесова В. А., Прохорова Т. И. Неорг. матер., VIII, 5, 977 (1972).
9. Ермолаева Е. В., Своробогатова И. В. В сб. Стеклообразное состояние, 215, «Наука», М.-Л., 1965.
10. Бобкова Н. М. Ж. прикл. спектр, XVI, вып. 3, 497 (1972).
11. Колесова В. А. Изв. АН СССР. ОХН. 11, 2082 (1962).
12. Колесова В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 669 (1966).

## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 677.017.2/7

Р. В. ЧЕИШВИЛИ, О. Г. ЦХАДАДЗЕ, М. П. НОСОВ, Л. В. КУТЬИНА

### РАЗРУШЕНИЕ КАПРОНОВЫХ ВОЛОКОН ОТ ДЕЙСТВИЯ СВЕТА И ПОГОДЫ

Полиамидные волокна отличаются высокими механическими свойствами, поэтому они находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В частности, за рубежом полиамидные волокна применяются в сельском хозяйстве для защиты виноградников от града [1]. От градозащитных сетей требуется высокая долговечность, они должны эксплуатироваться в течение 5—10 лет. Вместе с тем нестабилизированные полиамидные волокна характеризуются низкой светостойкостью [2]. Для увеличения долговечности полиамидных волокон в условиях длительной экспозиции на солнце в полимер вводят различные светостабилизаторы. Наиболее широкое применение в ка-

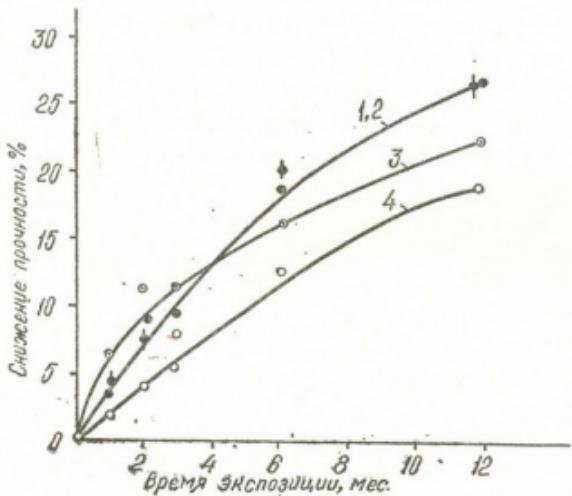


Рис. 1. Изменение разрывной нагрузки и снижение прочности капроновых мононитей в зависимости от времени экспозиции. Время экспозиции 1 год.  
1 — с Н-1; 2 — со светостабилизатором ВНИИСВа; 3 — нестабилизированные;  
4 — со светостабилизатором ДХТИ

честве светостабилизатора полиамидов в последнее время нашли добавки небольших количеств различных антиоксидантов. В качестве стабилизаторов могут быть использованы как органические, так и неорганические вещества — «стабилин-10», «пигмент-5», «пигмент-6»

[3, 4]. Целью настоящей работы являлось исследование механических свойств полиамидных нитей, подвергнутых длительному воздействию света и погоды. Объектами исследования служили образцы капронов

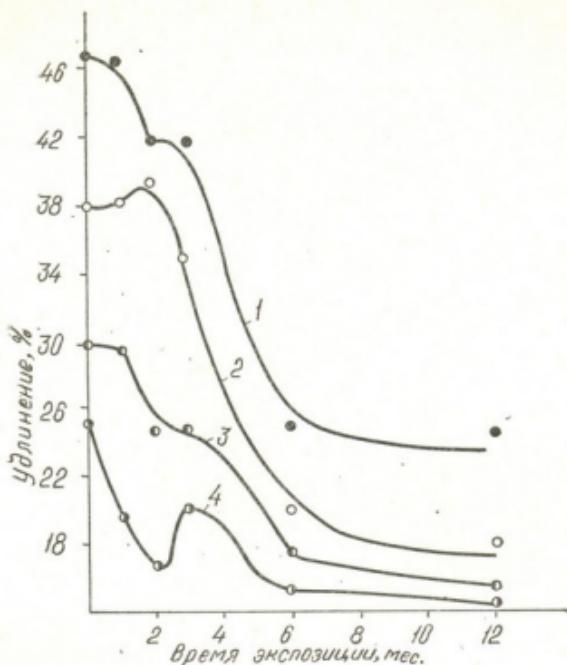


Рис. 2. Зависимость разрывного удлинения капроновых мононитей от времени экспозиции. Образцы те же, что и на рис. 1

вой мононити, полученной по стандартной технологии на Черниговском ПО «Химволокно». В полимер вводили различные вещества: термоста-

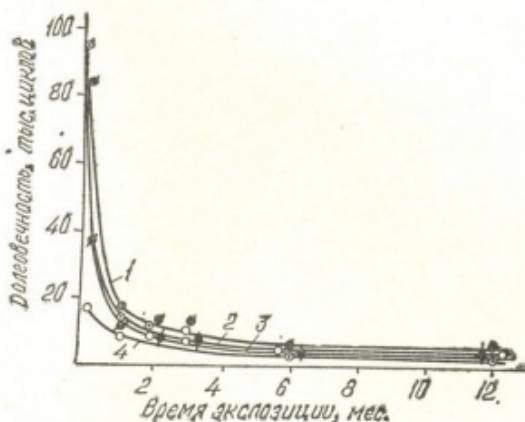


Рис. 3. Влияние времени экспозиции на снижение устойчивости капроновых мононитей к многократным изгибам. Образцы те же, что и на рис. 1

билизатор Н-1 (из класса оксидифениламинов), светостабилизатор Днепропетровского химико-технологического института (из класса триазинов), светостабилизатор ВНИИСВа ПМ-1 (комплексообразующее соединение). Все образцы, кроме мононити, стабилизированной препаратом Н-1, имели диаметр  $0,2 \pm 0,25$  мм, диаметр последней был равен 0,5 мм.

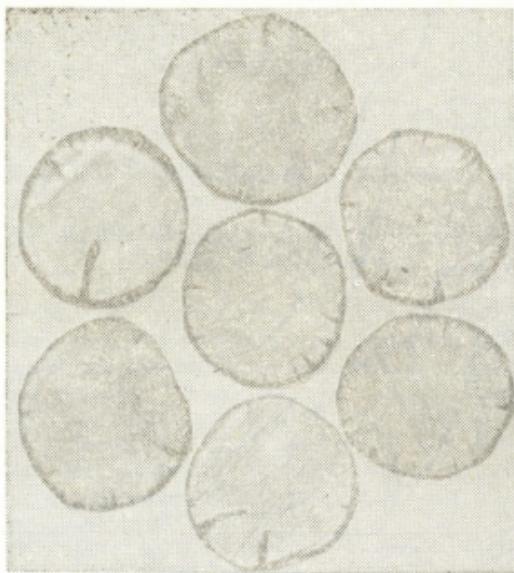


Рис. 4 а. Поперечные срезы капроновых мононитей. Экспозиция 12 мес.  
Стабилизатор ДХТИ

Образцы в течение 12 месяцев непрерывно экспонировались в Тбилиси и Рустави.

На рис. 1 и 2 показано изменение разрывных характеристик образцов. Как видно из рисунков происходит интенсивное накопление разрушения.

За 12 месяцев экспозиции больше всех снизилась прочность у мононитей со светостабилизаторами ВНИИСВа и ДХТИ (около 25%), прочность мононити с Н-1 уменьшилась на 18%. Как видно из данных рисунков 2 и 3, резко увеличивается хрупкость образцов: почти у всех мононитей за 12 месяцев удлинение уменьшается на 40—50%, а устойчивость к двойным изгибам падает в 15—40 раз (рис. 3).

Характер изменения долговечности для всех образцов

практически одинаков: резкое снижение первых трех месяцев воздействия атмосферы и солнца и медленное и



Рис. 4 б. Продольный вид капроновой мононити. Экспозиция 12 мес. Стабилизатор ДХГИ

практически одинаковое для всех типов нитей дальнейшее уменьшение долговечности. Отмеченное изменение механических свойств <sup>влияние</sup> ставляет констатировать следующее: явно обнаруживается трещины волокна на сохранение прочности; разные типы светостабилизаторов и термостабилизаторов не обеспечивают светостойкость мононитей.

Влияние толщины волокна является понятным и объясняется экранирующим действием тонкого деструктированного облучения слоя волокна [5]. Этой же причиной можно было бы объяснить и снижение скорости уменьшения прочности мононити со временем экспозиции.

Однако снижение прочности происходит более ускоренно, чем это имело бы место при сохранении экранирующего эффекта поверхностного слоя в течение длительного времени. Указанное несоответствие объясняется образованием многочисленных продольных трещин.

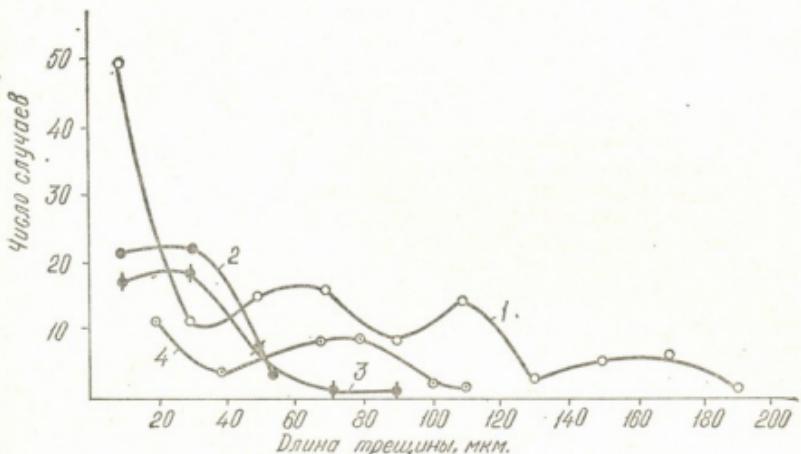


Рис. 5. Диаграммы распределения глубины трещин в поперечных сечениях капроновых мононитей. Образцы: 1 — с Н-1; 2 — со стабилизатором ВНИИСВа; 3 — со светостабилизатором ДХТИ; 4 — нестабилизированные

На рис. 4 а показан поперечный срез стабилизированного волокна, экспонированного в течение года со стабилизатором ДХТИ, а на рис. 4 б продольный срез стабилизированного волокна, также экспонированного в течение года. Как видно из рисунка, растрескивание является весьма значительным. Для указанных образцов определялась глубина трещин на 100—150 срезах. Диаграммы распределения по глубине и числу трещин представлены на рис. 5. Как следует из этих данных, растрескивание проявляется неодинаково, в зависимости от типа наполнителя. С другой стороны обращает на себя внимание явное несоответствие между огромным количеством глубоких трещин и сравнительно небольшой величиной уменьшения прочности капроновых мононитей.

Это явление объясняется вероятнее всего тем, что трещины происходят по межфибрillярным прослойкам, разрушая, главным образом, межмолекулярные связи. Такой характер образования и развития трещин, вероятно, обусловлен расклинивающим действием влаги и других поверхностью-активных веществ, известным под названием эффекта Ребиндера [6]. Эффект Ребиндера заключается в облегчении роста трещин вследствие адсорбции поверхностью-активных ве-

ществ в вершинах трещин. Благодаря диффузии, молекулы влаги и других газообразных веществ проникают внутрь поверхностных субмикротрещин до их вершины (тупика). На границе распространения поверхностно-активных веществ возникает давление, которое ускоряет рост субмикротрещины, превращая ее в микротрещину. В последнем случае пленка жидкости, заполняющая микротрещину, создает в вершине последней дополнительное расклинивающее действие. Эти сольватные слои жидкости играют большую роль, т. к. препятствуют обратному смыканию стенок трещины.

В работе [6] на примере различных твердых тел, включая и полимеры, проникающие в вещество, адсорбционные слои не только ускоряют развитие отдельных трещин, но и увеличивают число поверхностных трещин: т. е. под влиянием поверхностно-активных веществ в микротрещине могут развиться те зародыши, которые при их отсутствии не превращаются в трещины. Совершенно очевидно, что в этом механизме громадную роль играет время. Для накопления элементарных актов разрушения связей в вершине трещины требуется значительное время. Именно по этой причине почти не наблюдается трещин при искусственном кратковременном облучении волокон или непродолжительном их выдерживании в условиях естественной светопогоды и образуется большое число трещин после длительного облучения в присутствии влаги. Эти факты заставляют с большой осторожностью отнести к установлению корреляции между результатами кратковременных лабораторных методов инсоляции волокон и длительным выдерживанием материалов в условиях естественной светопогоды. В общем случае когда лабораторное облучение не приводит к образованию микротрещин на волокне, а естественная инсоляция вызывает их интенсивное образование, результаты этих двух методов не сравнимы между собой.

Таблица 1

Влияние времени инсоляции на скорость разрушения волокна, обработанного 31% раствором серной кислоты

Время инсоляции, месяцы	Время от появления первой трещины до разрушения оболочки, сек			
	нестабилизированное	со светостабилизатором ВНИИСВа	со светостабилизатором ДХТИ	с термостабилизатором Н-1
0	46,2	53	53	63
1	41,0	53,2	49	57
3	37,0	33,0	35	50
6	25,0	20,0	18,0	38
12	5—10*	5—10	5—10*	5—10*

\* Для тех срезов, по периметру которых расположено много трещин.

На разрушение поверхностного слоя указывает и уменьшение времени распада [7] поверхностного слоя под действием 31% раствора серной кислоты. Сущность опыта в следующем: на предварительно окрашенный и пропитанный срез мононити воздействуют раствором серной кислоты и регистрируют время от начала опыта до момента размыкания поверхностного кольца. Данные опытов представлены в таблице 1.



Как следует из данных таблицы, время экспозиции приводит к неуклонному снижению сопротивления поверхностного слоя к действию влаги набухателей. Однако необходимо иметь в виду, что по периметру волокна на его поверхности расположено много трещин. Для тех редких срезов, на которых не наблюдалось большого числа глубоких трещин, отмечено резкое увеличение долговечности поверхностного слоя.

Из приведенных выше данных следует, что под действием солнечной радиации и влаги резко увеличивается хрупкость капроновой мононити и что основным механизмом разрушения капроновых мононитей в течение длительной экспозиции в естественных условиях под влиянием солнца и влаги является продольное растрескивание ствола волокна и образование поверхностного деструктированного слоя.

Учитывая механизм растрескивания волокна, приходим к выводу, что необходимое увеличение долговечности мононити может обеспечить поверхностная обработка волокна.

Грузинский научно-исследовательский институт  
текстильной промышленности Минлэгпрома СССР

Поступило 14.XII.1978

6. 80078000, Т. Чебарадзе, М. Носов, Л. Кутына

კაპრონის ბოლოს დაზღვა სინათლისა და ამინების ზემოქმედების

რეზიუმე

განხილულია სტაბილიზებული პოლიამიდური მონომაცების დესტრუქცია ბუნებრივ პირობებში კლიმატური ფაქტორების ზემოქმედებით.

სტაბილიზატორებად გამოყენებული იყო თერმოსტაბილიზატორი H-1 და სინათლის სტაბილიზატორები DHTI და PM-I.

დადგენილია, რომ ძაფების ერთი წლის ექსპონირების შედეგად მათი სიმტკიცე ეცემა 18—25%-ით; ამავე დროს იზრდება სიმყიფე.

დამტკიცდა, რომ მონომაცების სიმტკიცის შემცირება გაპირობებულია ფიბრილებს შორისო გრძელი ბზარების გაჩენით, რომელიც არღვევს მოლეკულათაშორის ბმებს, ხოლო ბზარების გაჩენა გამოწვეულია ინსოლაციისა და ტენიანობის ზემოქმედებით.

ლაბორატორიული გამოკვლევებით დადგენილია კავშირი ინსოლაციის დროისა და პირველი ბზარის გაჩენიდან ბოჭკოს დაშლამდე დროს შორის.

ჩატარებულ კვლევათა ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მონომაცების გამძლეობის გახანგრძლივებისათვის საჭიროა მათი ზედაპირის დამუშავება.

R. V. CHEISHVILI, O. G. TSKHADADZE, M. N. NOSOV, L. V. KUTYINA

## DESTRUCTION OF CAPRON FIBERS CAUSED BY THE ACTION OF LIGHT AND WEATHER

S u m m a r y

The paper deals with the problems of destruction of polyamide monofibres with stabilizers H-1 (thermostabilizer), DHTI- and PM-I (light stabilizer) at action of climatic factors under natural conditions.

It is established that at an exposition of fibers for a year their strength is decreased by 18—25% and brittleness is increased.

24.10.1970  
202.11.1970

It is proved that formation of longitudinal cracks going along interfiber layers of the fiber and destroying intermolecular bonds influences the drop of monothread strength. The appearance of cracks, in its turn, is caused by the effect of solar insolation and moisture.

Laboratory studies have established the dependence between time of insolation, appearance of the first crack and complete fiber destruction.

A conclusion can be made that in order to increase durability of monothreads it is necessary to have their surface treatment.

#### ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. D s h u l i w o. Der Erwerbstobstbau, Heft 10, BRD, Oktober 12, 187 (1973).
  2. Ф о й г т И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, изд. „Химия“, Ленинград, 542, 1972.
  3. Р о г о в и н З. А. Основы химии и технологии химических волокон, изд. „Химия“, Ленинград, 93, 1964.
  4. Н и ч и п о р ч и к Л. Д., Б у р д у к о в А. В., С м и р н о в Л. Н. Светостойкость синтетических нитей в условиях естественного и искусственного облучения, обзорная информация, НИИТЭХИМ, Москва, 1976.
  5. К а м а л M. R. Cause and effect in the weathering of plastics, Polym. Eng. and Sei., 108, (1970).
  6. Б а р т е н е в Г. М., З у е в Ю. С. Прочность и разрушение высокомодельных материалов, изд. „Химия“, Москва, 387, 1964.
  7. Н о с о в М. П. Автореферат докторской диссертации, НИИФХ им. Л. Я. Карпова. Москва, 28, 1967.
-



УДК 666.117.9

Н. А. ПАПУНАШВИЛИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНА-МОДИФИКАТОРА НА ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

О влиянии вида щелочного металла на фотохромные свойства стекол системы  $R_2O-B_2O_3$  в литературе имеется несколько противоречивых сведений [1, 2].

С целью выяснения этого вопроса была изучена небольшая группа стекол состава: 18%  $R_2O$ , 82%  $B_2O_3$ , где  $R=Li, Na, K, Rb$  и  $Cs$ . Фотохромные добавки вводились в шихту сверх 100%:  $Ag=1$ ,  $Cl=3$ ,  $Cu=0,07$  вес.%. Синтез стекол проводился в платиновых тиглях в лабораторной силитовой печи при температуре 1100°C. Образцы стекол после грубого отжига подвергались наводке в температурной области 450—525°.

В таблице 1 приведены режимы варки и термической обработки стекол, концентрация фотохромных добавок по данным химического анализа и основные фотохромные свойства.

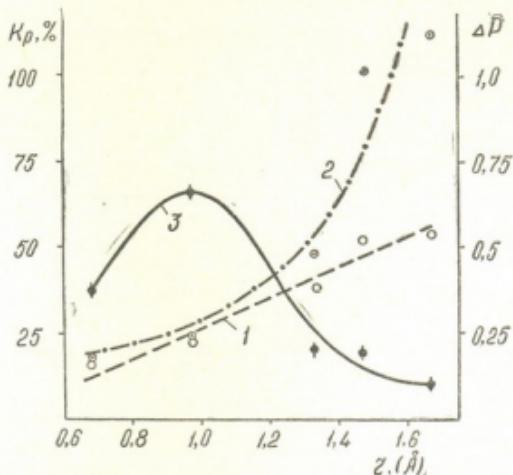


Рис. 1. Зависимость степени потемнения ( $\Delta D_0$  — кривая 1,  $\Delta D_\infty$  — кривая 2) и скорости релаксации (3) стекол системы  $R_2O-B_2O_3$  от величины ионного радиуса щелочного металла

Как видно из таблицы 1 и рис. 1, с увеличением ионного радиуса щелочного металла растет степень потемнения стекол (рис. 1, кривые 1, 2). Особенно сильный рост замечается при длительной экспозиции. В то же время изменение скорости релаксации, выраженной через критерий релаксации  $K_p$ , носит экстремальный характер. Максимум на

кривой зависимости  $K_p = f(g)$  наблюдается для натриевоборатных стекол (рис. 1, кривая 3).

Исследование спектральной чувствительности стекол данной серии показало, что при переходе от литиевоборатных стекол к цезиевым увеличивается чувствительность к длинноволновому излучению (рис. 2, кривые 1—3), что, в основном, согласуется с положением границы поглощения этих стекол (рис. 2, кривая 4).

Таблица 1

Зависимость фотохромных свойств стекол состава 18%  $R_2O$ , 82%  $B_2O_3$  от вида щелочного металла

Система	Концентрация фотохромных добавок (%)		Ag/Cl	Время варки при 1100° (ч)	Режим термообработки		$\Delta_0$	Кинетические свойства*			
	Ag	Cl			температура, °C	время (ч)		$\Delta D_{30}$	$\Delta D_{120}$	$\Delta D_\infty$	$K_p(\%)$
$Li_2O-B_2O_3$	0,81	0,43	1,9	3,5	525	2	0,12	0,16	0,17	0,17	38
$Na_2O-B_2O_3$	0,57	0,75	0,8	3	525	2	0,10	0,22	0,23	0,23	66
$K_2O-B_2O_3$	0,77	0,65	1,2	2,5	470	3	0,11	0,38	0,44	0,47	20
$Rb_2O-B_2O_3$	0,77	0,79	1,0	2	450	3	0,09	0,52	0,92	1,01	19
$Cs_2O-B_2O_3$	0,70	0,70	1,0	2	450	3	0,12	0,54	1,09	1,12	15

\*  $\Delta D_{30}$  и  $\Delta D_{120}$ —величины потемнения, достигнутые за 30 и 120 сек облучения на специальной установке с использованием в канале активации ксеноновой лампы ДКСШ—150-2; освещенность на образце составляла около 50000 люкс;  $\Delta \infty$ —максимальный прирост оптической плотности образца;  $K_p$ —критерий релаксации, вычисляемый по формуле  $K_p = \frac{\Delta_0 - \Delta'_{30}}{\Delta_0 - \Delta_0}$ , где  $\Delta'_{30}$ —оптическая плотность стекла после 30 сек темновой релаксации [3].

Объяснения полученных результатов следует искать в размерах и дефектности решетки микрокристаллов хлористого серебра — носителей фотохромизма в исследованных стеклах. По данным работы [4], стекла систем  $Rb_2O-B_2O_3$  и  $Cs_2O-B_2O_3$  характеризуются большой скоростью фазового разделения. Кроме того, размеры микроструктуры значительно превышают таковые в литиево- и натриевоборатных стеклах. Калиевоборатная система в этом отношении занимает промежуточное место. Таким образом, увеличение ионного радиуса щелочного металла, как и повышение температуры наводки, вызывает рост размера ликвационных капель. Связь между температурой обработки и силой поля щелочноземельного иона была установлена и в работе [5]. Поскольку мы приняли [6], что размеры микроструктуры в ликвирующих стеклах в какой-то мере определяют величину микрокристаллов галоидного серебра, выделяющихся на границах фаз, то, по-видимому, при переходе от литиевоборатных стекол к цезиевым должны увеличиваться размеры микрокристаллов  $AgCl$ , что хорошо согласуется с ростом чувствительности стекол в указанном направлении (рис. 1 и 2). Согласно предполагаемому изменению размеров микрокристаллов хлористого серебра нужно было ожидать постепенное снижение скорости релаксационного процесса при увеличении ионного радиуса щелочного металла, что и подтверждается, за исключением литиевоборатных стекол. Как показывают таблица 1 и рис. 1 (кривая 3), в случае стекол системы  $Li_2O-B_2O_3$  наблюдается значительно более низкая скорость обесцвечивания, чем для натриевоборатных стекол.

кол, однако по сравнению со стеклами систем  $K_2O-B_2O_3$ ,  $B_2O_3$  и  $Cs_2O-B_2O_3$  она намного больше.

Максимальная скорость обесцвечивания стекол системы  $Na_2O-B_2O_3$  в ряду щелочнообратных систем, вероятно, связана не только с небольшими размерами, но и со сравнительно низкой дефектностью микрокристаллов  $AgCl$ , выделяющихся в этих стеклах. Действительно, если судить по данным химического анализа, соотношение  $Ag/Cl$  минимально для натриевоборатных стекол, а уменьшение этого соотношения всегда приводит к росту скорости релаксации. В то же время

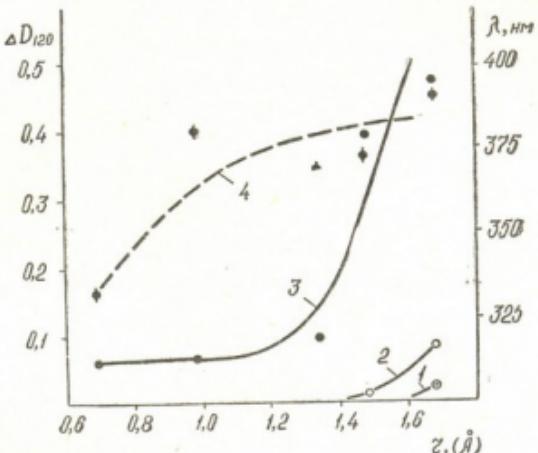


Рис. 2. Изменение фоточувствительности ( $\Delta D_{120}$  — кривые 1—3) и границы поглощения (кривая 4) стекол системы  $R_2O-B_2O_3$  в зависимости от ионного радиуса щелочного металла. 1 — излучение  $\lambda > 470$  нм; 2 — излучение  $\lambda > 450$  нм; 3 — излучение  $\lambda > 420$  нм

из таблицы 1 видно, что соотношение  $Ag/Cl$  принимает наивысшее значение для стекол системы  $Li_2O-B_2O_3$ . Эта величина в 2,5 раза преобладает над таковой в случае натриевоборатных стекол. По-видимому, с этим и связано полученное отклонение из зависимости  $K_p=f(r)$ .

Таким образом, в фотохромных стеклах системы  $R_2O-B_2O_3$  увеличение ионного радиуса щелочного металла, т. е. уменьшение силы поля катиона-модификатора вызывает рост степени потемнения и снижение скорости релаксационного процесса. Объяснение такого влияния катиона-модификатора на фотохромные свойства щелочнообратных стекол связано с ликвационными процессами, протекающими в этих системах.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 19.IV.1978

#### Б. ААКЕЧЕВИЧИ

СОВЕТИЛКАНАЛУДО 2060806 ЧОМЧАРУМЧУЛ ТАССЕНАГЧО ҚАТЫРДА-ОЛДЫРУЛАДАРЫН  
БАЛДАБЫС ҚАМАКЕЛЕДА

60 % 0 8 0

ЗЕРУБЕЛІС ქЛОНДІСІС 9АФУДЗЕЛІС 9ІНДЕЖІРДЕБУЛДІА 9УРДОЖІРДОМУЛДІ  
МЕҢДЕБІ: 18%  $R_2O$ , 82%  $B_2O_3$ , 9АДАС  $R = Li, Na, K, Rb$  9а  $Cs$ .

დადგენილია, რომ ტუტე მეტალის იონური რადიუსის გადიდებასთან, ვთ-  
თად იზრდება მინების გაშვების ხარისხი როგორც მონოქრომატული მასა-  
ინტეგრალური სინათლის სხივების მოქმედების შედეგად; იმავე ჭირვალთუ-  
ლებით მატულობს მათი მგრძნობირობაც გრძელტალიანი გამოსხივების მი-  
მართ. ამავე დროს მინების გაუფერულების სიჩქარის დამოკიდებულება ტუტე  
მეტალის იონურ რადიუსზე ატარებს ექსტრემალურ ხასიათს, თუმცა მოსა-  
ლოდნელი იყო მისი თანდათანობითი შემცირება კატიონ-მოდიფიკატორის ვე-  
ლის ძალის შესუსტებასთან ერთად. მაქსიმალური რელაქსაციის სიჩქარე აღ-  
მოაჩნდა ნატრიუმბორატულ მინებს.

მიღებული შედეგები ასენილია ვერცხლის ქლორიდის მიკრორისტალე-  
ბის ზომებითა და მათში არსებული დეფექტებით, რომლებიც წაპოვადგენენ  
ფოტოქრომიზმის მატარებლებს შესწავლილ მინებში.

N. A. PAPUNASHVILI

## STUDIES OF THE INFLUENCE OF A CATION-MODIFIER ON PHOTOCROMIC PROPERTIES OF ALKALI BORATE GLASSES

### Summary

The influence of a type of alkali metal on photochromic properties of glasses of the system  $R_2O-B_2O_3$ , where R = Li, Na, K, Rb and Cs activated by microcrystals of silver chloride has been studied.

It is established that at a decrease of the strength of cation modifier field, i. e. at the transition from lithium to cesium borate photochromic glasses the degree of glass darkening is increased as well as their sensitivity to a long wavelength irradiation. At the same time a change of the rate of discolouration of glasses depending on the ionic radius of the alkali metal, is of extremum character. The maximum rate of relaxation is observed for sodium borate glasses.

The obtained results are explained by the size and imperfection of the lattice of silver chloride microcrystals, the latter being the carriers of photochromism in the studied glasses.

### ЛიტეРАТУРА — REFERENCES

1. Галахова Г. С., Павлушкин Н. М., Артамонова М. В., Труды МХТИ им. Менделеева, «Силикаты», 63, 29 (1969).
2. Balta R., Dollingher L. Rev. Roum. Chim., 18, 399 (1973).
3. Варгии В. В., Папунашвили Н. А., Цехомский В. А. Сообще-  
ния АН ГССР, 69, 3, 617 (1973).
4. Shaw R. R., Uhlmann D. R. J. Amer. Ceram. Soc., 51, 7, 377 (1968).
5. Skatula W., Vogel W., Wessel H. Silikattechnik, 9, 2, 51 (1958).
6. Цехомский В. А., Папунашвили Н. А. Физика и химия стекла, 1,  
212 (1975).



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.28

А. В. ДОЛИДЗЕ, М. В. КОДАНАШВИЛИ, Х. И. АРЕШИДЗЕ

### ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА НА АЛЮМОСИЛИКАТАХ

Получение циклогексеновых углеводородов простым методом из доступного сырья является актуальной задачей в связи с возможностью применения в качестве мономеров, синтеза на их основе разнообразных веществ для применения в народном хозяйстве. В зарубежной научной литературе последних лет появились сведения о разнообразных способах получения циклогексена. Некоторые из них можно было бы сравнительно легко реализовать в промышленности, например, дегидратацией циклогексанола [1], из галоидпроизводных циклогексанов [2—4], окислительным дегидрированием циклопарафинов [5—6] и др.

В связи с тем, что промышленная нефть Самгорского месторождения ГССР содержит 20% фракцию цикланов [7], сочли целесообразным попытаться в одну стадию, посредством окислительного дегидрирования на дешевых катализаторах, получить циклогексен из циклогексана. Успехи в этом направлении позволили бы в дальнейшем разработать способ получения циклоолефинов из соответствующей фракции грузинских нефтей. Надо отметить, что среди грузинских нефтей представлены и такие, в которых содержание нафтеновой фракции гораздо выше [8].

**Экспериментальная часть.** С целью сравнения различных типов катализаторов в данной работе приведены сведения по применению следующих контактов: промышленного катализатора АП-56, синтетического гранулированного цеолита NaX, различных форм природного цеолита — клиноптилолита (Дзегви). Катализаторы готовились по известным методикам и использовались в виде фракций размером 1—2 мм. Восстановление катализатора АП-56 проводили при 450° в токе водорода, а цеолитных катализаторов — при той же температуре в токе воздуха. Введение ионов металлов в цеолиты проводили ионообменным методом с использованием 0,5 N растворов хлоридов соответствующих металлов (трехкратная обработка).

В качестве реактора применяли стеклянную трубку диаметром 20 мм, длиной 55 см. Насыпной объем катализатора составлял 5 мл. Подача циклогексана осуществлялась автоматическим дозатором. Проба исходного углеводорода подавалась вместе с воздухом. Скорость потока воздуха менялась в пределах 90—140 мл/мин. Катализаты улавливались в последовательно соединенных приемниках, которые охлаждались различными смесями до —10°C.

Анализ полученных продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-8МД по временам удерживания с использованием соответствующих эталонов. В качестве колонки служила стальная трубка диаметром 3 мм, длиной 3 метра. Неподвижная фаза дигидриратриэтиленгликоля на цеолите 545 показала хорошую эффективность. Условия работы хро-

матографа: скорость потока газа-носителя гелия — 20 мл/мин, температура колонки 60°.

Следует особо отметить, что все опыты проводили с учётом баланса реакции, без потерь газообразных продуктов.

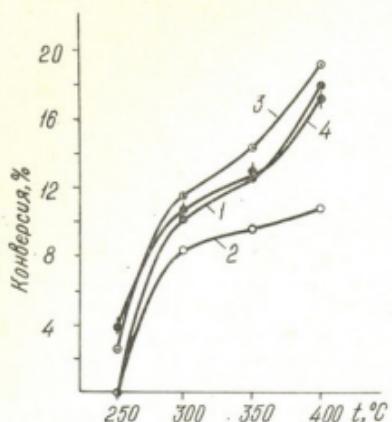


Рис. 1. Влияние замещающего иона на конверсию циклогексана: 1 — K<sup>+</sup> (недомодифицированный) 2 — K<sup>+</sup>Co<sup>2+</sup>, 3 — K<sup>+</sup>Fe<sup>2+</sup>, 4 — K<sup>+</sup>Fe<sup>3+</sup>

Fe<sup>2+</sup>, к тому же уменьшается степень полного окисления. Конверсия при температуре 180° не превышает 2,5% с образованием 1,6% циклогексена. При использовании цеолитного катализатора типа X с Fe<sup>2+</sup> (степень обмена иона Na<sup>+</sup> на Fe<sup>2+</sup> — 42%) при 260° достигнута конверсия 14%, а селективность процесса — 30%.

**Обсуждение результатов.** При использовании катализатора АП-5б (платина на оксидах алюминия), как и ожидалось, неизменно получали только бензол. Модифицирование АП-5б ионами Fe<sup>2+</sup> также не дало требуемого результата. Применили и гранулированный синтетический цеолит NaX, который рекомендован в работах [5, 6]. В исследуемых условиях на этом катализаторе реакция протекала до образования бензола. В работах [5, 6] проведено тщательное исследование по выяснению роли ионов переходных металлов в реакции окислительного дегидрирования. Реакция ускоряется ионами этих металлов, особенно Fe<sup>2+</sup>, который лучше адсорбирует O<sub>2</sub>. Селективность реакции образования циклогексена из циклогексана (40%) получена в этих работах на цеолитах X и Y, содержащих

Таблица 1

Окислительное дегидрирование циклогексана на природном клиноптиолите при объемной скорости 1,5 час<sup>-1</sup> соотношение циклогексан: воздух — 1:7,5

T, °C	Конверсия, вес. %	Содержание в катализате, вес. %			Селективность процесса, %
		циклогексен	бензол	циклогексан	
250	0,0	0,0	0,0	100	0,0
300	10,2	10,2	0,0	89,8	100
350	12,7	12,5	0,2	87,3	98,4
400	17,9	17,5	0,4	82,1	97,7

В нашей работе из циклогексана получались циклогексен, следы циклогексадиена, бензол, кроме того оставался непрореагировавший циклогексан.

Данные, полученные при использовании природного клиноптиолита в качестве катализатора, при объемной скорости 1,5 час<sup>-1</sup>, приведены в табл. 1.

Реакция окислительного дегидрирования протекает на клиноптилолите, начиная с  $300^{\circ}$ . Конверсия достигает максимального значения при  $400^{\circ}$  (17,9%), хотя селективность по отношению к циклогексану выше при  $300^{\circ}$  (100%).

Таблица 2

Окислительное дегидрирование циклогексана на катализаторе  $\text{Co}^{2+}$ —клиноптилолит при объемной скорости 1,5 час $^{-1}$ . Соотношение циклогексан: воздух—1:7,5

T, $^{\circ}\text{C}$	Конверсия, вес. %	Содержание в катализате, вес. %			Селективность процесса, %
		циклогексен	бензол	циклогексан	
250	0,0	0,0	0,0	100	0,0
300	9,3	7,98	0,38	91,7	95,42
350	9,4	3,0	6,4	90,6	31,9
400	10,73	2,51	8,22	84,27	23,4

Таблица 3

Окислительное дегидрирование циклогексана на катализаторе  $\text{Fe}^{2+}$ —клиноптилолит при объемной скорости 1,5 час $^{-1}$ . Соотношение циклогексан: воздух—1:7,5

T, $^{\circ}\text{C}$	Конверсия, вес. %	Содержание в катализате, вес. %			Селективность процесса, %
		циклогексен	бензол	циклогексан	
250	2,33	2,33	0,0	97,01	100,0
300	11,22	11,22	0,0	88,79	100,0
350	14,2	14,0	0,2	86,00	98,6
400	19,1	18,5	0,6	80,5	96,8

Таблица 4

Окислительное дегидрирование циклогексана на катализаторе  $\text{Fe}^{3+}$ —клиноптилолит при объемной скорости 1,5 час $^{-1}$ . Соотношение циклогексан: воздух—1:7,5

T, $^{\circ}\text{C}$	Конверсия, вес. %	Содержание в катализате, вес. %			Селективность процесса, %
		циклогексен	бензол	циклогексан	
250	3,89	3,89	0,0	96,1	100
300	10,6	10,29	0,31	89,4	97,07
350	12,8	7,34	5,46	87,2	57,34
400	17,2	3,22	13,98	82,8	18,72

По данным табл. 2, введение ионов  $\text{Co}^{2+}$  в клиноптилолит не улучшает его активность в этой реакции.

Более активные катализаторы окислительного дегидрирования циклогексана были получены введением в клиноптиолит ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (табл. 3 и 4).

Как видно из табл. 3 и 4, катализаторы, полученные введением  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в клиноптиолит, по сравнению с ранее предложенным катализатором  $\text{Fe}^{2+}$  на цеолите типа X [5, 6], имеют большую активность, кроме того, они гораздо дешевле, и процесс протекает более селективно.

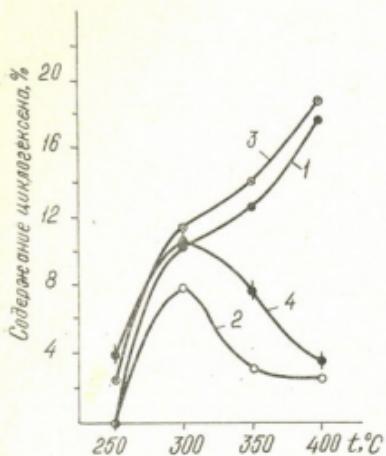


Рис. 2. Влияние замещающего иона на образование циклогексена: 1 —  $\text{Kl}^{\circ}$  (недомодифицированный), 2 —  $\text{KlCo}^{2+}$ , 3 —  $\text{KlFe}^{2+}$ , 4 —  $\text{KlFe}^{3+}$

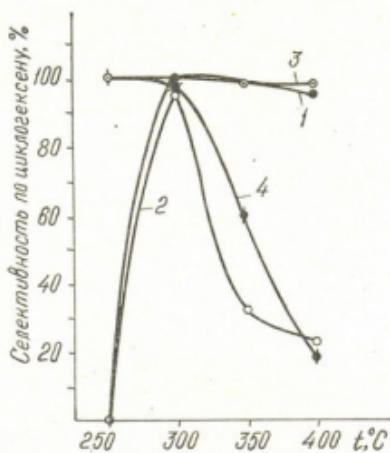


Рис. 3. Влияние замещающего иона на селективность циклогексена: 1 —  $\text{Kl}^{\circ}$  (недомодифицированный), 3 —  $\text{KlFe}^{2+}$ , 4 —  $\text{KlFe}^{3+}$ , 2 —  $\text{KlCo}^{2+}$

Влияние замещающего иона на конверсию циклогексана, содержание циклогексена в катализате, селективность образования циклогексена можно проследить по кривым, представленным на рис. 1—3.

Результаты, полученные нами, указывают на то, что природные цеолитные породы можно использовать в качестве носителя для катализаторов окислительного дегидрирования. Наша дальнейшая работа в этом направлении показала большую перспективность применения в качестве носителя и других природных цеолитных пород.

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

Поступило 15.1.1979

З. ГУЛЛОВО, З. АРАДЖАНАЗОЛЛО, З. АМОЗОЛО

СОЦИАЛИСТИЧЕСКАЯ САДЕЗИОННАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ГРУЗИИ

Научный совет

Циклогексаны, полученные введением ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в клиноптиолит, обладают высокой активностью и селективностью. Активность катализатора определяется концентрацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Активность катализатора  $\text{Fe}^{2+}$  в 1,5 раза выше, чем  $\text{Fe}^{3+}$ . Селективность катализатора  $\text{Fe}^{2+}$  в 1,5 раза выше, чем  $\text{Fe}^{3+}$ .

ნაჩვენებია, რომ მიიღება შესადარისი შედეგები ციკლოპექსენის მნისა და სელექტიურობის მიმართ სხვა მკვლევარების მიერ მოწოდებული ფაზის ტალიზატორებთან შედარებით. კლინოპტილოლითზე და  $\text{Co}^{2+}$ -კლინოპტილოლითზე რეაქცია იწყება  $300^{\circ}$ -დან,  $\text{Co}^{2+}$ -ით მოდიფიცირება ას აუმჯობესებს კლინოპტილოლითის აქტივობას ციკლოპექსენის წარმოქმნის მიმართულებით.

უკეთესი შედეგებია მიღებული  $\text{Fe}^{2+}$ -კლინოპტილოლითზე. მაგალითად,  $\text{Fe}^{2+}$ -კლინოპტილოლითზე  $400^{\circ}$  მიღებულია 19%-მდე ციკლოპექსენი, 97% სელექტიურობით. მიღებული შედეგები გვარშმუნებს, რომ ბუნებრივი ცემლითური ქანები შესაძლებელია გამოვიყენოთ ეანგვითი დეპილირირების რეაქციის კატალიზატორების სარჩულად.

A. V. DOLIDZE, M. V. KODANASHVILI, KH. I. ARESHIDZE

## OXIDIZING DEHYDROGENETATION OF CYCLOHEXANE ON ALUMINIUM SILICATES

### Summary

The reaction of oxidizing dehydrogenation of cyclohexane on aluminium silicate catalysts: clinoptilolite,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ -clinoptilolites have been studied. The reaction proceeded with a flow-through method in the temperature range  $250$ — $400^{\circ}\text{C}$ , at bulk rate of  $0.2\text{ hour}^{-1}$ . The reaction on clinoptilolite and  $\text{Co}^{2+}$ -clinoptilolite starts from  $300^{\circ}$ . Relatively better results were obtained with  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  clinoptilolites, for example, on  $\text{Fe}^{3+}$  clinoptilolite at  $250^{\circ}$  almost 4% of cyclohexane were obtained, at the selectivity of 100%. The obtained results indicate that utilization of zeolite as supports of catalysts is promising.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пат. США, № 3974232, 1976, РЖХим, 9Н116П, 1977.
2. Японск. пат., № 3179, 1969, РЖХим, 9Н15III, 1969.
3. Авт. свид. СССР, № 326166, 1968, РЖХим, 2Н113П, 1973.
4. Японск. пат., № 29133, 1971, РЖХим, 6Н117П, 1972.
5. Kubo Toshihiko, Tominaga Hiroo, Kunugi Taiseki. J. chem. sos. Jap. chem. and Ind. chem. 196, 1972.
6. Kubo Toshihiko, Tominaga Hiroo, Hino Takashi. J. chem. sos. Jap. chem. and Ind. chem. 2257, 1973.
7. Топуридзе А. Ф., Хитири Г. Ш., Меликадзе Л. Д. Изв. АН ГССР, сер. хим., 5, 1, 63 (1979).
8. Арешидзе Х. И. Исследование химической природы нефти Грузии и контактных превращений углеводородов в присутствии гумбринна. Изд. АН ГССР, Тбилиси, 1960.

УДК 541.183:547.212:665.582

В. М. ПАВЛИАШВИЛИ, С. Л. УРОТАДЗЕ, Л. Ш. МАЛКИН

## ПРИМЕНЕНИЕ КЛИНОПТИЛОИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ И ОСУШКИ ФРЕОНОВЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Проблема очистки и осушки рабочей среды (маслофреоновая смесь) герметичных холодильных установок важна потому, что моторесурс выпускемых машин должен составлять 10—15 лет, но по имеющимся данным  $\sim 10\%$  установок выходит из строя в первые годы их эксплуатации. Из этого количества 70% машин поступает в ремонт из-за сгорания встроенного электродвигателя.

Одной из основных причин горения электродвигателей герметичных холодильных машин является наличие в рабочей среде воды, минеральных и органических кислот [1, 2].

Общепризнанным и, по существу, единственным способом поддержания указанных безопасных концентраций вредных примесей является очистка и осушка рабочей среды установок с помощью сорбентов.

Нами исследовалось поглощение воды и органических кислот из фреона, холодильных масел, маслофреоновых смесей и из других растворителей природным цеолитом — клиноптилолитом месторождения Хекордзула ГССР.

С целью изучения условий выделения и поглощения воды и кислот материалами встроенного электродвигателя, установления закономерности адсорбции воды природными клиноптилолитами, выбора габаритных размеров технологического и «штатного» фильтров-осушителей, устанавливаемых на агрегаты во время их эксплуатации, нами испытывались на холодильных установках образцы исходного и сформованного (гранулированного) клиноптилолита.

На рис. 1 приведены графики изменения концентрации воды и кислотности маслоФреоновой смеси герметичного агрегата типа ВСр-0,35 в процессе его очистки на сформованном клиноптиолите (зернение 1,5—2 мм, емкость патрона 80 г). Как видно, после установки на агрегат патрона наблюдается резкое падение концентрации воды во фреоне (кривая 2). По истечении 12—14 часов концентрация воды во фреоне до патрона (кривая 1) и после патрона (кривая 2) становится одинаковой в пределах точности измерения, т. е. скорости поглощения воды практически равны, что свидетельствует об установлении влажностного равновесия во всей системе. Кривая 3 показывает при этом изменение концентрации кислоты в процессе очистки. Кривая 4 показывает характер роста концентрации воды после снятия патрона с агрегата. Во всех случаях система герметичной машины осушалась и очищалась от кислоты в течение 20—30 часов. Концентрация кислот при этом снижалась до 0,02—0,03 мг КОН/г рабочей среды. Влажность соответствовала 10—15 мг воды/кг раб. среды.

Нами проводилось также исследование возможности применения исходного клиноптиолита месторождения Хекордзула для глубокой осушки минеральных и синтетических холодильных масел.

На рис. 2 приведена зависимость адсорбционной емкости клиноптилолита участка Хекордзула от числа циклов адсорбции

ЗАМЕРЫ  
ВЛАЖНОСТИ

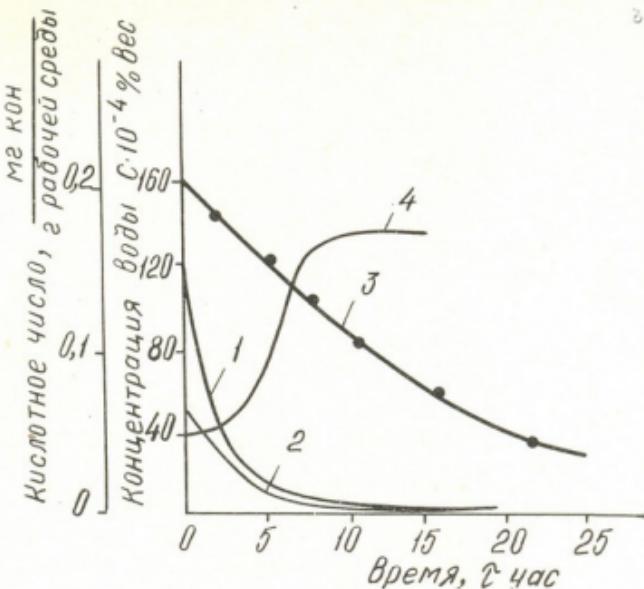


Рис. 1. Изменение концентрации воды и кислотности в процессе осушки и очистки ходильного агрегата клиноптилолитом: 1 — изменение концентрации воды во фреоне до патрона; 2 — изменение концентрации воды во фреоне после патрона; 3 — изменение кислотности за патроном; 4 — изменение концентрации воды во фреоне после снятия фильтра—осушителя

десорбция. Как видно, после восьмого цикла осушки масла—регенерации сорбента, статическая активность клиноптилолита стабилизируется по величине 6 вес. %.

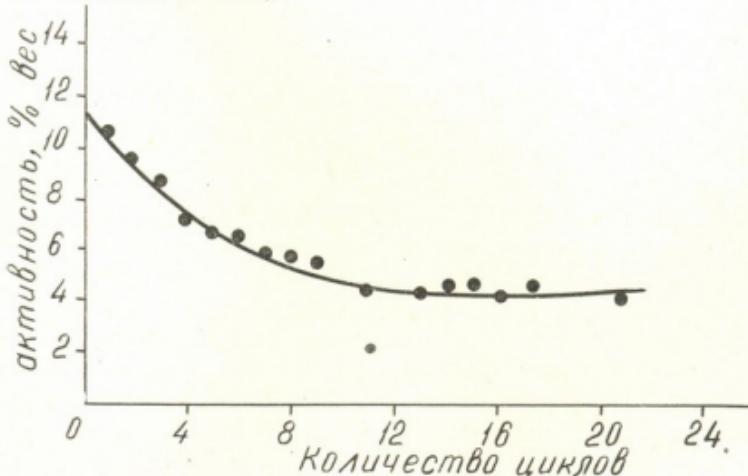


Рис. 2. Зависимость адсорбционной емкости клиноптилолита от числа циклов адсорбции—десорбции

Таким образом, природные цеолиты вполне конкурентноспособны с синтетическими и могут быть рекомендованы для осушки холодильных масел, фреонов и маслофреоновых смесей на стадии изготавления и ремонта фреоновых холодильных машин. При этом значительно сокращаются энергоемкие термические процессы осушки деталей и узлов машины.

Сформованные клиноптилолиты с активным связующим могут быть использованы для комплексной одновременной очистки от кислот и влаги в процессе эксплуатации холодильных установок, т. е. в «штатных» фильтрах-осушителях.

Сформированные и модифицированные клиноптилолиты чрезвычайно важно применять для очистки систем перед заменой вышедших из строя холодильных агрегатов на объектах эксплуатации по причине сгорания встроенного электродвигателя, во избежание повторного сгорания вновь устанавливаемого агрегата.

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликисишили АН ГССР.  
Комбинат «Грузторгмонтаж»

Поступило 15.VI.1978

3. 33301202070, 6. 06072020, 2. 0020060

კლინოპტილოლიტის გამოყენება ფართული სავაცივრო  
დანადგარების გაზრდისა და გაფანციალიზაციის

რეზიუმე

ჩატარებულია წყლისა და ორგანული მჟავების აღსორბების, კვლევა ფრეონების, სამაცივრო ზეთების და მათი ნარევებიდან ბუნებრივი ცელლის — კლინოპტილოლიტის (საქ. სსრ ხეკორძულის უბანი, ძეგვის საბაზო) საშუალებით.

ნაჩერებია, რომ ბუნებრივი ცელლითის — კლინოპტილოლიტის გამოყენება მიზანშეწონილია ფრეონული სამაცივრო დანადგარების დომენადებისა და გაწმენდის საქმეში.

V. M. PAVLIASHVILI, S. L. UROTADZE, I. SH. MALKIN

## UTILIZATION OF CLINOPTILOLITES FOR CLEANING AND DRYING OF FREON REFRIGERATING UNITS

### Summary

Adsorption of water and organic acids from freons, refrigerating oils, oil-freon mixtures by clinoptilolite has been studied.

It was shown that natural zeolites could be utilized for fine cleaning and drying of freon refrigerating units at their preparation and repair.

Formed clinoptilolite with an active linking agent can be used in filters-driers for cleaning and drying units in the process of their operation.

It is desirable to use formed and modified clinoptilolites for cleaning refrigerating systems before replacement of put out of operation refrigerating units at the objects.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Woitkowskij J. E. Ashrae J., June, 49 (1954).
2. Jones E., Tovrog T., Krawetz A. A., Thompson A. Ashrae J., 12, 64 (1966).

\* \* \*

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია 1980 წლისათვის აცხადებს კონკურსს ახალგაზრდა მეცნიერთა საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის 2 მედლისა და პრემიების მისანიჭებლად საბუნებისმეტყველო, ტექნიკურ და საზოგადოებრივ მეცნიერებათა დაწერი.

საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის ახალგაზრდა მეცნიერთა წახალისების მიზნით საქართველოს სსრ მინისტრთა საბჭომ 1976 წლის 4 იანვრის დადგენილებით დაწესდა ორი მედალი პრემიებითურთ, თითოეული 200 მანეტის ღიფულით, რომელსაც ყოველწლიურად დეკემბერში ანიჭებს საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია.

მედლები და პრემიები მიენიჭებათ ცალკეულ მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის (მეცნიერულ ნაშრომითა სერიისათვის ერთიანი თემატიკის მიხედვით), აღმოჩენებისათვის, გამოვლენებისათვის.

მედლებისა და პრემიების მოსაპოვებლად კონკურსში მონაწილეობისათვის დაიშვებაან სამეცნიერო-კვლევითი დაწესებულებების, უმაღლესი სასწავლებლების, საწარმოებისა და ორგანიზაციების მეცნიერი და სამეცნიერო-ტექნიკური თანამშრომლები, მასწავლებლები, სტაჟიორ-მკვლევარები, ასპირანტები, რომელთა ასაკიც არ აღემატება 33 წელს.

კანდიდატების წამოყენების უფლება აქვთ:

- სამეცნიერო დაწესებულებებისა და უმაღლესი სასწავლებლების საბჭოებს;
- სამინისტროებს, უწყებებს;
- სამრეწველო საწარმოთა და საკონსტრუქტორო ბიუროების ტექნიკურ საბჭოებს.

ორგანიზაციები, რომელიც წამოაყენებენ კანდიდატებს, ვალდებული არიან არა უკვიანეს ტექომბრისა, საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის სათანადო განვითარებაში წარწერით „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მედლის პრემიითურთ მოსაპოვებლად“ წარმოადგინონ:

- მოტივირებული წარდგენა, რომელიც შეიცავს ნამუშევრის მეცნიერულ დახასიათებას;
- გამოქვეყნებული სამეცნიერო ნამუშევრის (ნაშრომთა სერიის), აღმოჩენის ან გამოგონების მასალები 3 ეგზემპლარად;
- ცნობები ავტორის შესახებ (ძირითადი სამეცნიერო ნაშრომების, აღმოჩენების, გამოვლენების სია, სამუშაო აღვილი და თანამდებობა, დაბადების წელი, ბინის მისამართი).

ცნობები ტელეფონით: 93-29-86

Корректор М. Б р е г в а д з е

Сдано в набор 18.3.1980; подписано к печати 16.VI.1980; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; печатных л. 8.4; уч.-изд. л. 6.8;  
УЭ 09212; тираж 1320 экз.; заказ 1064;

цена 70 коп.

---

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

---

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

688/102



76 203 ԵՐԵՎԱՆԻ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ

Цена 70 коп.