

784-j
1981

ISSN—0132—6074



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

CHEMICAL SERIES

ქიმიკის

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1981 N 2

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

ტომი
TOM
VOL.

7

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



58891

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 7, № 2
Том 7, № 2

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1981
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

ქ. შარტავის სახ. საქ. სსრ
სახელმწიფო კვლევითი
ინსტიტუტი

სარედაქციო კოლეზია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქართული გამოცემის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Avaliani M. A., Chudinova N. N., Tananaev I. V. Synthesis and studies of lithium-gallium and lithium-indium condensed phosphates	109
Supatashvili G. D. Effect of suspensions on chemogeneous sludging in natural waters	114
Dzotsenidze N. E., Ruseishvili T. G. Comparative estimate of some methods of tungsten concentrating	118

ORGANIC CHEMISTRY

Mikhailov M. B., Khananashvili L. M., Pichkhadze Sh. V. Studies of the reaction of heterofunctional polycondensation of intracomplex compounds of titanium with oligoethylene glycols	123
Alanya M. D., Kemertelidze E. P. Chemical studies of astragalus brachycarpus M. B.	130
Kuridze M. G., Leontieva V. G., Mudzhiri L. A., Semenov A. A., Lashkhi A. D. Isolation and identification of lignans from oak wood	134
Beridze L. A., Papava G. Sh., Kutateladze M. K., Tsiskarishvili P. D. Mixed aromatic polyethers with a card-like type group	140
Gigauri R. D., Gurgenidze N. I., Chernokal'skiy B. D., Indzhiya M. A., Chachava G. N., Hydroarsenating of phenylacetylene and crotonaldehyde	147

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili V. G., Shishkin I. P. NMR-spectra of ¹³ C spirochromens of the indoline series, a strong field range of the spectrum	154
Kvaratskeliya R. K., Gabriadze-Machavariani T. Sh. Voltammetry of hydroxylamine in anhydrous organic solvents	161
Tsanava B. V., Lezhava T. I. Effect of surface active substances on the potential of discurrented electrode of electrodeposited copper	165
Tsitsishvili G. V., Pavliashvili V. M. Deep drying of organic liquids by clinoptilolites	170

TECHNOLOGY

Agladze R. I., Jaliashvili M. N., Smikova S. V., Mal'donato S. E. Studies of possible addition of aluminium oxide to raw ferrites by electrochemical dissolving of aluminium and alloys on its basis	174
Ekizashvili G. Sh., Kanevskaya E. A. Studies of the chemical stability of paint and varnish coatings in mineral hydrogen sulfide waters	180
Andreev B. M., Polevoi A. S. Continuous countercurrent tritium concentration in hydrogen-palladium system	184

SHORT COMMUNICATIONS

Mindin V. Yu., Maistrenko A. E. On distribution of inorganic compounds by molecular masses	189
--	-----

CHRONICLE



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.681.3/32'185

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ-ГАЛЛИЯ И ЛИТИЯ-ИНДИЯ

В предыдущих наших работах [1—4] сообщалось о получении двойных конденсированных фосфатов галлия и индия со щелочными металлами — Na, K, Rb, Cs.

В данном сообщении приведены результаты изучения четырех составов систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 150—500°C. Молярное соотношение (n) P/Ga P/In оставалось постоянным (15:1), тогда как молярное отношение Li/Ga и Li/In менялось: n=2,5; 5; 7,5 и 10.

Исходными компонентами являлись: оксиды галлия и индия, карбонат лития марки «чда», 85% фосфорная кислота марки «хч».

Эксперименты проводили по методике, описанной в работах [1, 2].

Исходные компоненты смешивали в определенных молярных соотношениях в открытых стеклоглугеродных тиглях при заданной температуре в термостатированной муфельной печи (точность регулирования температуры $\pm 2^\circ\text{C}$). Продолжительность нагрева — от 2 до 8—12 дней.

Фосфаты лития-галлия, равно как и лития-индия, образующиеся при низких температурах, обладают довольно хорошей растворимостью в воде. Поэтому во избежание потерь, образовавшуюся кристаллическую массу отфильтровывали после охлаждения, быстро промывали несколько раз водой, далее сушили ацетоном и эфиром; воздушно-сухие осадки анализировали на содержание фосфора, галлия, индия и, в некоторых случаях, лития.

Для проведения химического анализа навески растворяли в концентрированной HCl, либо сплавляли с едкой щелочью, после чего кипятили с концентрированной соляной кислотой для гидролиза конденсированных фосфатных анионов. В полученном растворе определяли галлий и индий осаждением оксихинолином, фосфор-хинолин-молибдатным методом, а литий — методом фотометрии пламени.

Синтезированные нами соединения идентифицированы методами рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-1 (излучение $\text{CuK}\alpha$) и термогравиметрии на дериватографе фирмы Паулик, Паулик, Эрдей. Методом бумажной хроматографии подтвержден анионный состав синтезированных нами двойных трифосфатов, двойных кислых дифосфатов, а также полифосфатов галлия и индия.

Система $\text{Li}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. Согласно предварительным данным [3] при низких температурах (150—175°C) при всех четырех соотношениях кристаллизуется кислый дифосфат лития-галлия состава $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Более детальное исследование данной системы показало, что область образования этого соединения довольно широка: от 150 до

228°C (рис. 1). Согласно данным химического и рентгенофазового анализов при $p=2,5$ и 5 (температурный интервал $150-180^\circ\text{C}$), эта фаза выделяется с примесью $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, содержание которой уменьшается с ростом концентрации оксида лития в исходных смесях и лишь при $p=7,5$ и 10 кристаллизуется как чистая, беспримесная фаза.

В области температур $\sim 200-230^\circ\text{C}$ при $p=5-10$ взаимодействие в данной системе может протекать по двум направлениям — либо с образованием двойного трифосфата лития-галлия, либо с образованием двойного кислого дифосфата $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, который в этой области температур является метастабильной фазой (рис. 1).

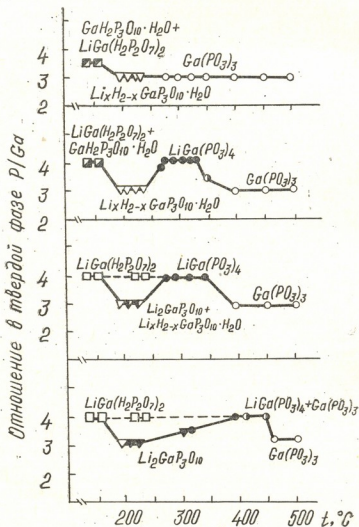


Рис. 1. Состав соединений, образующихся в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $150-500^\circ\text{C}$ при исходных отношениях $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2,5$ (а), 5(б), 7,5(в) и 10(г)

Образующиеся в системе кислые трифосфаты лития-галлия имеют переменный состав — содержат различные количества ионов водорода и лития. По данным химического и рентгенофазового анализов двойной кислый трифосфат кристаллизуется, по-видимому, на основе структуры



$GaH_2P_3O_{10} \cdot H_2O$, в которой происходит частичное замещение ионов орода на литий. Состав данной фазы можно представить формулой $Li_xH_{2-x}GaP_3O_{10} \cdot H_2O$.

В области температур 200—230°C ($n=7,5$ и 10) нами установлено образование среднего двойного трифосфата лития-галлия $LiGa_2P_3O_{10}$, который кристаллизуется наряду с $Li_xH_{2-x}GaP_3O_{10} \cdot H_2O$.

При исходном отношении $n=2,5$ повышение температуры влечет за собой образование полифосфата $Ga(PO_3)_3$, изоморфного $Al(PO_3)_3$ формы «С». При более высоком содержании Li_2O ($n=5-10$)^{*} в области температур 270—350 и 370—450°C соответственно кристаллизуется двойной полифосфат $LiGa(PO_3)_4$ (рис. 1).

Рентгеноструктурное исследование синтезированного нами полифосфата лития-галлия проведено в ИОНХ АН СССР им. Н. С. Курнакова. Сравнение структур $K_2Ga_2P_8O_{24}$ [5] и $LiGa(PO_3)_4$ [6] показало, что они имеют различное строение; в октаметафосфате имеются циклы из 8 тетраэдров PO_4 , а в полифосфате тетраэдры PO_4 соединены в бесконечные цепи, однако пространственное расположение тетраэдров PO_4 в обоих случаях сходно [6].

Конденсированные фосфаты лития-галлия $LiGa(H_2P_2O_7)_2$, $LiGa(PO_3)_4$ и $Li_2GaP_3O_{10}$ не изоморфны соответствующим соединениям калия-галлия, а имеют индивидуальные дифрактограммы (рис. 2), межплоскостные расстояния для первых двух соединений приведены нами ранее [3], а для $Li_2GaP_3O_{10}$ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рентгенометрические данные для выделенных соединений

$Li_2GaP_3O_{10}$				$Li'n(H_2P_2O_7)_2$			
l, %	$d\alpha, \text{Å}$	l, %	$d\alpha, \text{Å}$	l, %	$d\alpha, \text{Å}$	l, %	$d\alpha, \text{Å}$
18	8,04	3	2,44	17	8,19	10	3,49
1	5,68	5	2,32	10	7,08	7	3,45
21	5,39	11	2,25	12	6,91	96	3,27
3	4,98	3	2,18	32	6,45	100	3,22
25	4,72	4	2,16	46	6,15	27	3,18
4	4,57	3	2,08	14	5,40	80	3,03
3	3,84	4	1,99	28	5,05	20	2,93
26	3,55	7	1,86	55	4,57	43	2,89
7	3,45	5	1,73	37	4,15	15	2,79
100	3,24	3	1,70	16	4,09	50	2,72
3	3,03	3	1,68	11	3,87	30	2,68
4	2,79	3	1,65	72	3,81	28	2,63
6	2,70	5	1,43	28	3,74	14	2,47

При сравнении дифрактограмм $GaH_2P_3O_{10} \cdot H_2O$ и образцов $Li_xH_{2-x}GaP_3O_{10} \cdot H_2O$ с различным содержанием лития можно заметить сходство, свидетельствующее о сохранении основного каркаса вещества при замещении части протонов на ионы лития, что согласуется с данными литературы [7] о строении ионообменников типа $H_2M^{III}P_3O_{10} \cdot H_2O$.

Термографическое исследование соединений, выделенных в системе $Li_2O-Ga_2O_3-P_2O_5-H_2O$, показало следующее:

* При отношении $n=4 \div 10$ выше $\sim 220^\circ C$, наряду с основной фазой обычно кристаллизовалась и примесь— $LiPO_3$, которую отделяли растворением в HCl (1:2).

а) кислый дифосфат $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ отщепляет конституционную воду при $\sim 340\text{--}400^\circ\text{C}$ (эндотермический эффект), конденсируясь в полифосфат $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ [3]. Второй эндотермический эффект при $\sim 655^\circ\text{C}$ соответствует плавлению $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ (рис. 3а).

б) дегидратация $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{GaP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ происходит в две ста-

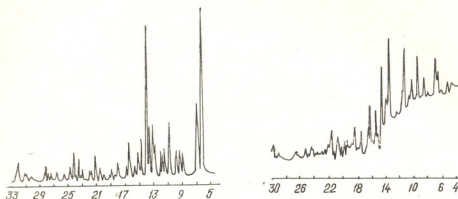
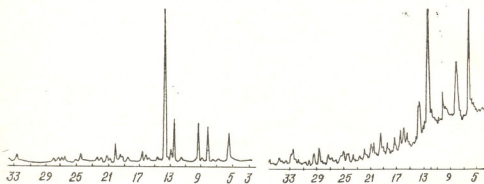


Рис. 2 Дифрактограммы $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (а);

$\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (б)



$\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ (в);

$\text{Li}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$ (г).

дии (рис. 3б). Канальная вода удаляется при температуре $\sim 125\text{--}210^\circ\text{C}$, эндотермический эффект при $\sim 480\text{--}515^\circ\text{C}$ отвечает удалению химически связанной воды и разложению вещества.

По данным рентгенофазового анализа при этом образуются $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ и LiGaP_2O_7 .

Эндотермический эффект, наблюдаемый при температуре $\sim 640^\circ\text{C}$, соответствует плавлению полифосфата лития-галлия.

в) Трифосфат лития-галлия $\text{Li}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$ кристаллизуется в виде безводного соединения. Эффект плавления $\sim 600\text{--}640^\circ\text{C}$ (рис 4а). На рентгенограмме вещества, прокаленного при температуре ниже эндотермического эффекта ($\sim 520\text{--}540^\circ\text{C}$), обнаружены линии $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ и GaPO_4 , а также Li_3PO_4 . По-видимому, в данной температурной области происходит перестройка структуры трифосфата лития-галлия с образованием полифосфата лития-галлия без явно выраженного эффекта кристаллизации. Эндотермический эффект с минимум при $\sim 640^\circ\text{C}$ соответствует плавлению $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$.

Схему термического превращения трифосфата лития-галлия
но представить следующим образом:

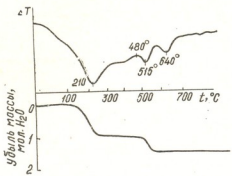
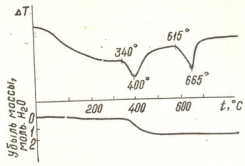
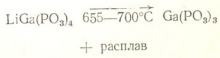


Рис. 3 Термограммы а) $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ б) $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{GaP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$



г) Двойной полифосфат $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ плавится incongruently при $655\text{--}700^\circ$ по схеме:



Система $\text{Li}_2\text{O} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$.
Состав соединений, образующихся в этой системе при исходных отношениях $n = \text{Li}_2\text{O} : \text{In}_2\text{O}_3 = 2,5$ (а); 5(б) 7,5(в), представлен на рис. 5 (при отношении $n = 10$ условия образования и состав соединений аналогичны раз-
резу $n = 7,5$).

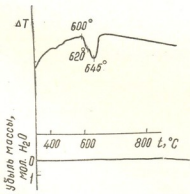


Рис. 4 Термограмма $\text{Li}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$.

При низких температурах ($150\text{--}215^\circ\text{C}$) нами выделен двойной кислый дифосфат лития-индия $\text{LiIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$; на хроматограмме дан-



ного вещества выявлено наличие дифосфатного аннона. Дифрактограмма $\text{LiIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ приведена на рис. 2. По рентгенометрическим данным кислый дифосфат лития-индия изоморфен аналогичному соединению лития-галлия (табл. 1).

Термическое разложение фосфатов $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{LiIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ протекает однотипно.

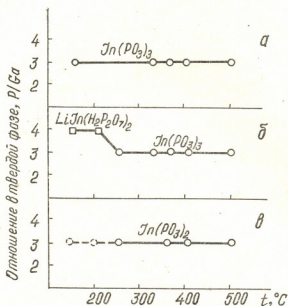
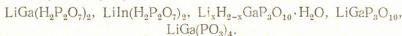


Рис. 5 Состав соединений, образующихся в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $150-500^\circ\text{C}$ при исходных отношениях $\text{Li}_2\text{O}:\text{In}_2\text{O}_3=2,5$ (а); 5(б); 7,5 (в).

Эндоэффект в области $340-410^\circ\text{C}$ соответствует потере двух молей конституционной воды, что сопровождается убылью веса. Температура плавления продукта дегидратации $\sim 700^\circ\text{C}$.

Таким образом, при изучении систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{In}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале $150-500^\circ\text{C}$ нами обнаружено образование следующих фосфатов.



Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 5.V.1980

ა. ავალიანი, ბ. ჩუღინოვა, ი. ტანანაშვილი

ლითიუმ-გალიუმისა და ლითიუმ-ინდუმის კონფაზური ფოსფატების
სინთეზი და გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლალა ურთიერთქმედება სისტემებში $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ და $\text{Li}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ $150-500^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში.



ნაჩვენებია, რომ დაბალი ტემპერატურის პირობებში (~150—220°C) მიიღება ორმაგი მკევა ლიფოსფატები $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($n=2,5-10$) და $\text{LiIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($n=5$). ტემპერატურის აწევას ვალიუმის შემცველ სისტემაში თან სდევს ახალი ნაერთების—ლითიუმ-ვალუმიის მკევა ტრიფოსფატის $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{GaP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ და ორმაგი ტრიფოსფატის $\text{Li}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$ წარმოქმნა.

ტემპერატურულ ინტერვალში 270—350°C ($n=5; 7,5$) და 370—450°C ($n=10$) კრისტალდება ლითიუმ-ვალუმიის ორმაგი პოლიფოსფატი $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$.

$\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ -ის ტემპერატურის შესწავლამ ცხადყო ზემოაღნიშნული პოლიფოსფატის გარკვეულა მსგავსება კალიუმ-ვალუმიის ოქტამეტაფოსფატთან.

პოლიფოსფატის ჯაჭვებს ფარმა ინარჩუნებს მსგავსებას ოქტამეტაფოსფატის ($\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_3\text{O}_{24}$) ციკლის ნახევართან.

რენტგენოგრაფიული მონაცემები ადასტურებს, რომ ფოსფატებს $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$, $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ და $\text{Li}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$ არ ახასიათებთ იზომორფიზმი კალიუმ-ვალუმიის ანალოგიურ ნაერთებთან; მკევა ფოსფატები $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ და $\text{LiIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ურთიერთიზომორფულნი არიან.

რენტგენოფაზური ანალიზის მეშვეობით დადგენილია, რომ ტრიფოსფატი $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{GaP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ წარმოქმნილია კალიუმის მკევა ტრაფოსფატის $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ სტრუქტურის საფუძველზე.

სინთეზირებული ფოსფატები შესწავლილია ქიმიური, რენტგენოფაზური და თერმოგრაფიული ანალიზის მეშვეობით. მოყვანილია ამ ნაერთების თერმოგრამები.

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

SYNTHESIS AND STUDIES OF LITHIUM-GALLIUM AND LITHIUM-INDIUM CONDENSED PHOSPHATES

Summary

The interaction in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ (In_2O_3)- $\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 150—500°C was studied.

It was shown that at low temperatures (150—220°C) binary acid diphosphates $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($n=2.5-10$) and $\text{LiIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($n=5$) were crystallized. The temperature elevation in the lithium-gallium system causes the formation of acid triphosphate $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{GaP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and binary triphosphate $\text{Li}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$. Binary polyphosphate $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ is crystallized in the temperature range 270—350°C ($n=5; 7.5$) and 370—450°C ($n=10$).

It can be concluded from the data of X-ray diffraction analysis that the phosphates $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and $\text{LiIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ are isomorphous.

Proceeding from the roentgenometric data a conclusion can be drawn that acid triphosphate $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{GaP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ is formed on the basis of the structure $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

The synthesized compounds were studied, in addition to the chemical and X-ray diffraction analysis by the method of thermogravimetry.



1. Чудинова Н. Н., Тананаев И. В., Авалиани М. М. Ж. неорган. материалы, 14, 11, 2054 (1978).
2. Чудинова Н. Н., Авалиани М. А., Гузеева Л. С., Тананаев И. В. Ж. неорган. материалы, 15, 12, 2176 (1979).
3. Чудинова Н. Н., Авалиани М. А., Тананаев И. В. Изв. АН ГССР, сер. химич., 5, 4, 373 (1979).
4. Chudinova N. N., Vinogradova N. V., Balagina G. M., Avaliani M. A. Intern. Conf. on Phosphorus Chem. Halle, 92 (1979).
5. Палкина К. К., Максимова С. Н., Кузнецов В. Г., Чудинова Н. Н. Докл. АН СССР, 245, 6, 1386 (1979).
6. Палкина К. К., Максимова С. Н., Чибискова Н. Т. Ж. неорган. материалы, 17, 1, 95 (1981).
7. Averbuch-Pouchot M., T. Guitel I. —C. Acta Cryst., B 33, 1633 (1977).



УДК 541.183; 550.41

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ВЗВЕСЕЙ НА ХЕМОГЕННОЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В подавляющем большинстве случаев природные воды представляют собой гетерогенную равновесную систему сложного состава. Концентрация, гранулометрический, минералогический и химический состав твердой фазы природных вод (взвеси) изменяются в широком интервале. Эти параметры определяют степень участия взвесей в формировании химического состава природных вод. Наряду с интенсивно протекающими процессами растворения и сорбции взвеси могут способствовать хемогенному осадкообразованию, выступая в роли первичных центров кристаллизации.

Как известно, хемогенное образование твердой фазы в растворе — процесс весьма сложный. В результате перенасыщения растворов, рассчитанные по величинам произведений растворимости (ПР) концентрации компонентов не всегда достаточны для осадкообразования. Лишь при перенасыщении выше предела метастабильности система переходит в лабильное состояние и способна к самопроизвольной кристаллизации [1].

В природных водах в метастабильном состоянии могут находиться карбонаты, гидроксиды, гуматы и др. Однако в природе условия для образования перенасыщенных растворов не благоприятны. Процессу образования метастабильных систем могут активно препятствовать взвеси.

В целях оценки роли твердой фазы природного происхождения в межфазном перераспределении веществ в водах нами на модельных растворах и суспензиях изучено влияние взвесей на осадкообразование в системе $Pb^{2+} - SO_4^{2-}$. Методика экспериментов заключалась в следующем: в колбы емкостью 250 мл помещали по 100 мл насыщенного, отфильтрованного через бумажный фильтр (синяя лента) раствора $PbSO_4$. Затем в эти колбы вводили возрастающие количества K_2SO_4 и предварительно насыщенную свинцом суспензию (10—15 мг в пересчете на сухое вещество). Ионную силу систем регулировали добавлением рассчитанных количеств раствора $KClO_4$. Параллельно готовили аналогичные по составу серии, в которые не вносили суспензию. После установления равновесия (3—5 суток) аликвотные части растворов центрифугировали и в центрифугатах фотометрическим методом определяли содержание свинца [2].

Для приготовления насыщенного раствора $PbSO_4$ к свежесажденному осадку добавляли 0,5—0,6 л бидистиллята и оставляли в течение 3—5 суток, перемешивая в 2—3 раза в сутки. Раствор сифонировали, а к остатку вновь добавляли бидистиллят. Процедуру повторяли до тех пор, пока в фильтрате содержание Pb^{2+} не становилось строго стабильным, соответствующим теоретическому (26,1 мкг/мл;



PP_{PbSO_4} при $25^{\circ}C - 1,6 \cdot 10^{-8}$). В целях исключения потерь свинца в результате сорбции в продолжение всего опыта бумажный фильтр не меняли, а посуду предварительно обрабатывали раствором $PbSO_4$.

В качестве твердой фазы для приготовления модельных суспензий нами были применены выделенные из речных вод взвеси, донные отложения пресноводных водоемов и океана, а также измельченные глинистые минералы. Важнейшей стадией эксперимента при решении поставленной задачи является полное исключение изменения содержания Pb^{2+} в модельных суспензиях в результате сорбционных процессов. С этой целью твердую фазу предварительно насыщали свинцом в условиях ($Pb_{равн}$, рН, ионная сила раствора и др.), точно соответствующих модельным суспензиям. Для приготовления «равновесной» твердой фазы 0,3—0,5 г исходного вещества суспендировали в дистилляте и путем седиментации отделяли грубую фракцию. После отстаивания жидкость сифонировали и остаток переводили в H^+ -форму по методике, описанной в работе [3]. Это необходимо, т. к. рН природных суспензий находится в щелочной области (7,6—9,1), что не исключает возможность гидролитического осаждения свинца. К переведенной в H^+ -форму твердой фазе добавляли 100—150 мл раствора $PbSO_4$ и после 3—5 суток контакта фазы вновь разделяли. Процедуру повторяли до достижения равновесной концентрации Pb^{2+} (26 мкг/мл) в отфильтрованном растворе. Ускорение процесса насыщения путем применения более концентрированных растворов свинца мы не сочли целесообразным, т. к. в этом случае равновесная концентрация Pb^{2+} была бы больше, чем в модельных суспензиях (26 мкг/мл). Приготовленные таким образом взвеси и осадки хранились в насыщенном растворе $PbSO_4$. Титр «рабочей» суспензии был равен 0,001.

Во всех опытах рН растворов и суспензий поддерживался в пределах 5,1—5,4, что исключало его влияние на межфазное перераспределение Pb^{2+} .

Полученные нами результаты показали, что существенной разницы в «активности» взвесей и донных осадков различного происхождения в процессах осадкообразования не наблюдается. Вероятно, это обусловлено их полидисперсным и полиминеральным составом. Поэтому достаточно ограничиться анализом результатов одной серии опытов (табл. 1).

Таблица 1

Содержание Pb^{2+} в растворе в зависимости от концентрации SO_4^{2-} и присутствия взвесей ($PP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$; $[Pb^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-4}$)

$[SO_4^{2-}] \cdot 10^{-4}$		$[Pb^{2+}] = \frac{PP}{[SO_4^{2-}]} \cdot 10^4$	Pb^{2+} , мкг/мл		
Введено	Суммарное		Рассчитанный по PP	Раствор	Суспензия*
0,00	1,26	1,26	26,1	26,5	26,5
0,10	1,36	1,18	24,4	26,5	26,5
0,20	1,46	1,10	22,8	26,3	26,0
0,51	1,77	0,90	18,6	26,5	24,0
1,01	2,27	0,71	14,7	26,0	16,2
2,02	3,28	0,49	10,1	25,6	9,6
5,05	6,31	0,25	5,2	19,0	5,3
10,1	11,4	0,14	2,9	6,2	2,6
20,2	21,5	0,07	1,4	1,6	1,5
30,3	31,6	0,05	1,0	1,1	1,0

* Твердая фаза взвеси р. Куры



Интенсивность осадкообразования в системе $Pb^{2+}-SO_4^{2-}$ мало зависит также от количества суспендированного вещества. При содержании в суспензии твердой фазы 15—20 мкг/мл и более полученные результаты практически были одинаковыми. В модельные суспензии мы вносили 100—120 мкг/мл твердой фазы, что вдвое меньше, чем их среднее содержание в речных водах Грузии.

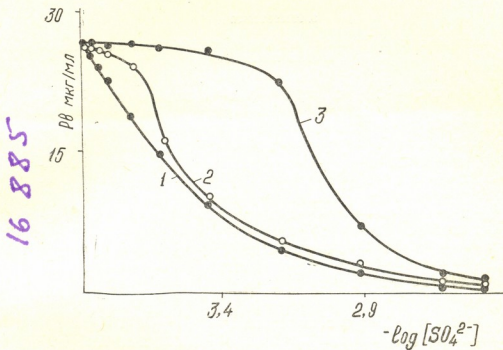


Рис. 1. Распределение концентраций свинца в системе $Pb^{2+}-SO_4^{2-}$ — взвеси. 1—теоретическое, 2—в суспензии, 3—в растворе

В отсутствие твердой фазы в модельных растворах, в результате перенасыщения раствора, реальные и рассчитанные по ПР содержания свинца в системе $Pb^{2+} - SO_4^{2-}$ заметно отличаются (рис. 1, кривые 1 и 3). Лишь при 5-кратном превышении концентрации SO_4^{2-} над теоретической начинается самопроизвольное осадкообразование. В тех же условиях в присутствии твердой фазы (затравки) образование перенасыщенных растворов практически не наблюдается, и содержание Pb^{2+} в жидкой фазе модельных суспензий совпадает с теоретическим (рис. 1, кривые 1 и 2). Эти результаты дают возможность предполагать, что в природных поверхностных водах при мутности вод более 0,01 г/л образование метастабильных растворов будет затруднено.

Критический анализ гидрохимических данных показывает, что результаты расчетов насыщенности природных вод тем или иным компонентом нередко являются ошибочными, из-за неучета форм содержания катионов. Только с учетом ассоциации ионных пар рассчитанная степень насыщенности вод $CaCO_3$ уменьшается в 1,3—5,1 раз [4]. Более ощутимые поправки получатся с учетом комплексных форм катионов с органическими лигандами.

შ. ზობახიძის სახ. ინ-ის ბიბლ.
 შედგენილია 1968 წლის
 20.10.1968



Таким образом, установлено, что в системе $Pb^{2+}-SO_4^{2-}$, в присутствии твердой фазы природного происхождения (взвеси, донные осадки водоемов) образование перенасыщенных растворов не наблюдается. Взвеси могут сыграть активную роль в процессах хемогенного осадкообразования в природных водах.

Тбилисский государственный университет

Поступило 26.XI.1979

3. სუპატაშვილი

შემიწავლილი ნივთიერებების გავლენა გუნებრივ წყლებში ქემოგენური ნალექების წარმოქმნაზე

შემიწავლილია ბუნებრივ წყლებში შეტიენარებული ნივთიერებებისა და ფსკერული ნალექების გავლენა $PbSO_4$ -ის ნალექწარმოქმნის პროცესზე. მოდელურ სუსპენზიებში შეგვეკონდა $PbSO_4$ -ის ნაჭერი ხსნარი, მზარდი რაოდენობა SO_4 და წინასწარ H^+ ფორმაში გადაყვანილი და ტყვიით გაჯერებული მყარი ფაზა. დადგენილია, რომ ასეთ სისტემაში $PbSO_4$ არ წარმოქმნის გაჯერებულ ხსნარებს, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ბუნებრივ წყლებში შეტიენარებული ნივთიერებები ასრულებენ მზა კრისტალიზაციური ცენტრების როლს. უნდა ვივარაუდოთ, რომ ანალოგიურ მოვლენებს ექნება ადგილი ბუნებრივ წყლებშიც. ჰიდროქსიდურ ლიტერატურაში მოტანილი მონაცემები წყლების ამა თუ იმ კომპონენტით გადაჯერების შესახებ ხშირად მეთოდური შეცდომით არის გამოწვეული. კერძოდ, მხედველობაში არ არის მიღებული დაკომპლექსებული კატიონების კონცენტრაცია.

G. D. SUPATASHVILI

EFFECT OF SUSPENSIONS ON CHEMOGENEOUS SLUDGING IN NATURAL WATERS

Summary

The effect of suspensions and bottoms in water reservoirs on chemogeneous sludging has been studied in the system $Pb^{2+}-SO_4^{2-}$. Suspensions and bottoms were preliminary converted into the H^+ form and saturated with lead cations. It has been found that a solid phase of the natural origin plays the role of primary centres of crystallisation and the formation of supersaturation of $PbSO_4$ has not been observed in the studied system. A similar role can be played by suspended substances under natural conditions as well. The results of calculations of supersaturation of natural waters with different components are frequently erroneous due to not taking account of concentrations of complex forms of cations.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Лайтинец Г. А. Химический анализ, Изд. «Химия», 151, 1966.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, Изд. «Мир», 341, 1971.
3. Лобченко Е. Е., Соломин Г. А., Гидрохим. материалы, 46, 130 (1968).
4. Матвеева Н. П., Левченко В. М. Гидрохим. материалы, 59, 127 (1973).



УДК 1543.41+5461.66.063.94

Н. Е. ДЗОЦЕНИДЗЕ, Т. Г. РУСЕИШВИЛИ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам — редкий, малоподвижный элемент. Его содержание в природных водах крайне низкое (1—10 мкг/л) [1]. При определении вольфрама в водах необходимо его предварительное концентрирование. Для концентрирования вольфрама предложены различные методы [2—5].

Нами проведена сравнительная оценка некоторых методов концентрирования вольфрама.

Критерием оценки служили полнота концентрирования, трудоемкость метода и возможность непосредственного определения вольфрама в концентрате. В качестве контролирующих методов выбрали цинк-дитиоловый и кинетический методы [5, 6].

Вольфрам концентрировали из 1 л модельных растворов, которые готовили введением заданного количества вольфрама в дистиллированную или водопроводную воду. Определения вольфрама проводили указанными методами при его содержаниях 0,1—1,0 мкг/л и 1—3 мкг/л соответственно.

Концентрирование упариванием. Определение вольфрама в сухом остатке воды представляет собой трудоемкую задачу. Поэтому с целью предварительной деминерализации анализируемую воду до упаривания пропускали через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме (высота слоя сорбента 20 см, диаметр 2 см, скорость фильтрации 1,5 мл/мин).

Методика концентрирования упариванием. 1 л водопроводной воды (в воду предварительно вносят 0,1—3 мкг/л вольфрама) пропускается через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме. Фильтрат упаривают до 20—30 мл, раствор переносят в 50 мл мерную колбу и в аликвотной части определяют вольфрам (см. таблицу).

Концентрирование вольфрама органическими и неорганическими соосадителями. Кроме указанных в [2, 3] соосадителей — смеси метиленовой сини и танина, нами также изучена возможность применения других органических и неорганических соосадителей.

В качестве органических соосадителей применяли смеси танина (Т) с различными органическими основаниями — метиленовой синью (МС), нитроном (Н), диантипирилметаном, диантипирилпропилметаном, диантипирилметилметаном. Полученные предварительные данные свидетельствуют о полном соосаждении вольфрама со смесями танина с МС или с Н.

Соотношение соосадителей влияет на полноту выделения вольфрама. Количественное соосаждение достигается при соотношении Т:МС



(или Н) 1:1—1:2. В дальнейших опытах соотношение Т:МС (или Н) было равно 1:2.

Установлено, что соосаждение вольфрама нужно вести из кислых сред. Наши работы проводились в солянокислой среде.

Соосаждение вольфрама уменьшается по мере повышения раствора. При кислотности среды 2—3N соосаждение вольфрама уменьшается на 50% по сравнению с 0,2N солянокислой средой.

Таблица

Полнота концентрирования вольфрама различными методами

Взято, мкг W	При улавливании		Соосаждение с гидроксидом железа			Соосаждение с различными органическими осадителями						
	Получено, W мкг	Ошибка		Получено, W мкг	Ошибка		Т—МС			Т—Н		
		Абсолютная, мкг	Относительная, %		Абсолютная, мкг	Относительная, %	Получено, W мкг	Ошибка		Получено, W мкг	Ошибка	
							Абсолютная, мкг	Относительная, %		Абсолютная, мкг	Относительная, %	
0,10	0,12	+0,02	20,0	0,08	-0,02	20,0	0,09	-0,01	10,0	0,08	-0,02	20,0
0,10	0,09	-0,01	10,0	0,11	+0,01	10,0	0,12	+0,02	20,0	0,09	-0,01	10,0
0,20	0,22	+0,02	10,0	0,17	-0,03	15,0	0,24	+0,04	20,0	0,18	-0,02	10,0
0,20	0,24	+0,04	20,0	0,15	-0,05	25,0	0,17	-0,03	15,0	0,24	+0,04	20,0
0,30	0,37	+0,07	23,3	0,35	+0,05	16,0	0,33	-0,03	10,0	0,37	+0,07	23,3
0,30	0,26	-0,04	20,0	0,28	-0,02	6,6	0,30	0	0	0,26	-0,04	13,3
1,00	1,20	+0,30	20,0	1,20	+0,20	20,0	1,25	+0,25	25,0	1,20	+0,20	5,0
2,00	1,00	0	0	0,70	-0,20	20,0	1,20	+0,20	20,0	0,95	-0,05	20,0
2,00	2,30	10,30	15,0	2,40	+0,40	20,0	2,40	+0,40	20,0	2,40	+0,40	20,0
2,00	1,80	0,20	10,0	2,50	+0,50	25,0	2,30	+0,30	15,0	2,30	+0,30	
3,00	3,50	+0,50	16,6	3,00	+0	0	3,50	+0,50	16,6	2,40	-0,60	20,0
3,00	2,70	-0,80	10,0	3,50	+0,50	16,6	2,70	-0,30	10,0	2,80	-0,20	6,0

Кипячение раствора перед внесением соосадителей не оказывает влияния на полноту выделения вольфрама.

Изучено влияние посторонних ионов на полноту выделения вольфрама. В указанных условиях не соосаждаются: Al (III), Fe (III), (до 400 мг), V (V), Ti (IV) (500 мг), Nb (V), Ta (V), Zr (IV), Sn (IV), (5 мг). Количественно соосаждаются Mo (VI), Sb (V) и Cr (VI).

Методика соосаждения вольфрама с органическими соосадителями: 1 л водопроводной воды (в воду предварительно вносят 0,1—3 мкг/л вольфрама), пропущенной через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме, подкисляют соляной кислотой до 0,2N среды. Раствор нагревают до кипения, добавляют 1 мл 5% раствора Т, 10 мл 1% раствора МС (или Н). В течение 3—5 минут энергично перемешивают и добавляют 50 мл 20% раствора хлорида аммония. Полученную смесь оставляют на 12—15 часов, фильтруют, и фильтр с осадком сжигают и прокаливают при 700°C. Полученный оксид вольфрама (WO₃) сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в 10 мл 0,6 N соляной кислоты и определяют вольфрам (см. таблицу).

Как показывают данные анализа, в установленных условиях смесь МС (или Н) с Т можно применять для соосаждения 0,1—100 мкг вольфрама из 1 л анализируемой воды.

Методика соосаждения вольфрама с гидроксидом железа: 1 л водопроводной воды (в воду предварительно вносят 0,1—3 мкг вольфрама) пропускают через колонку с катионитом КУ-2



в Н-форме. Полученный фильтрат нагревают до 50 С, добавляют 10-20 мг Fe (III) (в виде FeCl₃), а затем по каплям гидроксид аммония (1:1) до слабого запаха аммиака, 10 мл 20% хлорида аммония (для коагулирования осадка). Осадок фильтруют, прокалывают в муфельной печи до 700°C. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в воде и раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме для отделения Fe (III). В полученном фильтрате определяют вольфрам (см. таблицу).

Полученные данные показывают, что удовлетворительные результаты получаются при пропускании воды через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме и последующим упаривании, соосаждением с гидроксидом железа и смесями Т-МС (или Н).

При соосаждении с гидроксидом железа вольфрам соосаждается полностью за короткое время, но дальнейшее определение требует отделения Fe (III) от вольфрама. Отделение проводится вторичным пропусканием раствора через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме, что удлиняет время анализа.

Смесями органических соосаждителей Т-МС (или Н) также полностью осуществляется концентрирование вольфрама. Созревание, фильтрование и прокалывание осадка требует 15—20 часов, что является большим недостатком метода.

Учитывая положительные и отрицательные стороны концентрирования вольфрама, для определения указанного элемента в водах нами рекомендуется пропускание воды через колонку с катионами КУ-2 в Н-форме, упаривание полученного фильтрата и определение вольфрама в концентрате кинетическим или цинк-дитиоловым методами.

Тбилисский государственный университет

Поступило 9.II.1979

ბ. ძოწანიძე, თ. რუსთაშვილი

ვოლფრამის კონცენტრირების მეთოდების შედარებითი შეფასება

რ ე ზ ი უ ე

წყლებიდან ვოლფრამის კონცენტრირების მეთოდის შერჩევის მიზნით შემოწმებულია თანდალექვისა და აორთქლების მეთოდები. კონცენტრირების მეთოდის შემოწმების კრიტერიუმად აღებულია კონცენტრირების სისრულე, მეთოდის სრომატევადობა და კონცენტრატში ვოლფრამის უშუალოდ განსაზღვრის შესაძლებლობა. ვოლფრამის კონცენტრირებას ახდენენ 1—2 ლ მოდელორი ხსნარიდან. განსაზღვრა ჩატარებულია 0,1—1,0, 1,0—3,0 მკგ/ლ ვოლფრამის შემცველობისას შესაბამისად კინეტიკური და თუთია-დითიოლის მეთოდების გამოყენებით.

აორთქლებით კონცენტრირების დროს საანალიზო წყალი კატიონების მოცილების მიზნით წინასწარ ტარდება КУ-2 Н-ფორმის კატიონიტში.

ორგანული დამლექავების როლში გამოყენებულია ტანინის ნარევი ორგანულ ფუძეებთან — მეთილენის ლურჯასთან, ნიტრონთან, აგრეთვე ჩატარებულია თანდალექვა რკინის (III) ჰიდროქსიდის გამოყენებით.

დადგენილია ვოლფრამის თანდალექვის ოპტიმალური პირობეები, შესწავლილია გარეშე იონების გავლენა.

ნალექის მომწიფება, გაფილტვრა, გამოწვა მოითხოვს 15—20 საათს, თანდალექვით კონცენტრირების მეთოდის დიდ ნაკლს წარმოადგენს.

მიღებულია რა მხედველობაში სხვადასხვა მეთოდით ვოლფრამის კონცენტრირების დადებითი და უარყოფითი მხარეები, წყლებში აღნიშნული ელემენტის განსაზღვრისათვის რეკომენდებულია საანალიზო წყლის გატარება KY-2 H-ფორმის კათიონიტებში, აორთქლებით კონცენტრირება და ვოლფრამის განსაზღვრა კინეტიკური ან თუთია-დითიოლის მეთოდებით.

N. E. DZOTSENIDZE T. G. RUSEISHVILI

COMPARATIVE ESTIMATE OF SOME METHODS OF TUNGSTEN CONCENTRATING

Summary

Comparative estimate of some methods of tungsten concentrating has been carried out.

The criteria for the estimate were the completeness of concentrating, labour-consuming character of the method and the possibility of direct determination of tungsten in a concentrate.

Tungsten was concentrated from 1 litre of model solutions. Its content in concentrates was determined by the kinetic and zinc-dithiol methods (when the tungsten content was 0.1-1.0 $\mu\text{g/l}$ and 1-3 $\mu\text{g/l}$, respectively).

While concentrating water by evaporation, it was preliminary filtered through a column with cationite KU-2 in the H-form.

Mixtures of tannin with different organic bases (methylene blue, nitro-num, dianthipyrilmethane, dianthipyrilpropylmethane, dianthipyrilmethylmethane) were studied as coprecipitants. Tungsten coprecipitation was also carried out with iron hydroxide.

Optimal conditions of tungsten coprecipitation were found and the effect of foreign ions was studied.

Ripening, filtration and calcination of precipitates take 15—20 hours and it is a great disadvantage of the methods of concentrating with coprecipitation.

Taking into account positive and negative aspects of the methods of tungsten concentrating it is recommended for determination of this element in waters to pass water through KU-2 in the H form, to evaporate the obtained filtrate and to determine tungsten with the kinetic or zinc-dithiol methods.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах, М., Изд. «Недра», 1973.
2. Кузнецов В. И. ЖАХ, 9, 217, (1954).
3. Обожин В. И. Изучение соосаждения вольфрама с органическими соосаждителями, Кандидатская диссертация, Л., 1956.
4. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод, М., Изд. «Недра», 1970
5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, М., Изд. «Мир», 1971.
6. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа, М., Госхимиздат, 1963.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.62:547.8:678.7:661.882

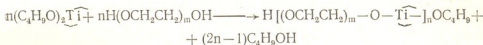
М. Б. МИХАЙЛОВ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, Ш. В. ПИЧХАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА С ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ

Титанорганические полимеры еще не нашли широкого практического применения, хотя имеющиеся в литературе сведения [1] свидетельствуют, что подобные соединения обладают комплексом ценных свойств.

Линейные полимеры, содержащие в главной цепи молекул связи Ti—O—C, были синтезированы на основе внутрикомплексных соединений титана, гидрохинона и 4,4'-диоксидифенилпропана [2].

Нами осуществлен синтез линейных титанорганических полимеров реакцией гетерофункциональной поликонденсации (ГФК) олигоэтиленгликолей с внутрикомплексными соединениями титана — бис-(ацетилацетонат)дибутоксититана и бис-(бензоилацетонат)дибутоксититана по схеме:



где \curvearrowright — хелатные группы (ацетилацетонатные и бензоилацетонатные);
 $m=3; 9$ и 136.

Реакция ГФК между олигоэтиленгликолями и хелатными соединениями титана в молярном соотношении 1:1 при 170°C протекает со значительной скоростью и при этом выделяется бутиловый спирт, нарастает вязкость среды и образуются полимеры оранжево-красного цвета, хорошо растворяющиеся в неполярных органических растворителях.

Процесс контролировали по количеству отогнанного бутилового спирта через определенные промежутки времени и степень завершенности реакции определяли отношением количества бутилового спирта, выделяющегося в данный момент времени, к расчетному количеству бутилового спирта, выделившегося при полной завершенности процесса (рис. 1).

Данная реакция является реакцией нуклеофильного замещения, где роль нуклеофильного реагента выполняют олигоэтиленгликоли. Увеличение количества простой эфирной связи в олигоэтиленгликолях уменьшает их нуклеофильность [3], что соответственно снижает скорость реакции поликонденсации при применении олигоэтиленгликоля с молекулярной массой 6000.

В ИК-спектрах синтезированных полимеров наблюдаются полосы поглощения в области 940—960 см⁻¹, соответствующие Ti—O связи в Ti—O—C группах. Полосы поглощения в области 1360, 1535 и 1590 см⁻¹ соответствуют хелатным группам, обрамляющим атомы титана.

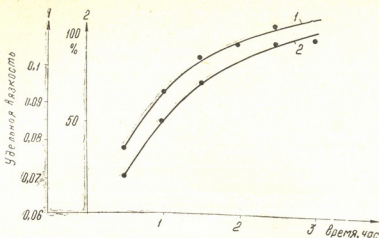


Рис. 1. Реакция гетерофункциональной поликонденсации между бис-(ацетилацетонат) дибутоксиитана и олигоэтиленгликолем. $n=136$: 1—изменение удельной вязкости 2%-ного раствора полимера в бензоле. 2—количество выделившегося бутилового спирта

Изучение термомеханических свойств синтезированных полимеров показывает (рис. 2), что температура стеклования полимера в большой степени зависит от молекулярной массы исходного олигоэтиленгликоля. Температуру стеклования в области температур выше 0°C имеют те полимеры, которые синтезированы на основе бо-

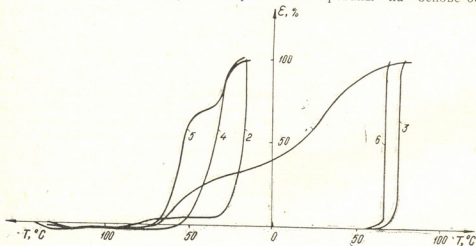


Рис. 2. Термомеханические кривые синтезированных полимеров. 1—3 полимеры на основе бис-(ацетилацетонат) дибутоксиитана и олигоэтиленгликолей с $n=3, 9, 136$ соответственно; 4—6 полимеры на основе бис-(бензоилацетонат) дибутоксиитана и олигоэтиленгликолей с $n=3; 9; 136$ соответственно.

лее высокомолекулярных олигоэтиленгликолей. Как видно из приведенных термомеханических кривых, все синтезированные полимеры имеют низкую молекулярную массу, что подтверждается измерением молекулярных масс полимеров эбуллиоскопическим методом (см. таблицу).



Таблица 1
Элементный состав и значения молекулярных масс синтезированных полимеров

№	Полимеры	Элементный состав, %*			Молек. масса
		C	H	Ti	
1	$\left[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3 - \text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \text{O} - \right]_n$	$\frac{48,69}{48,73}$	$\frac{6,53}{6,59}$	$\frac{12,14}{12,18}$	12200
2	$\left[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9 - \text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \text{O} - \right]_n$	$\frac{50,69}{51,06}$	$\frac{7,47}{7,59}$	$\frac{7,16}{7,29}$	12000
3	$\left[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{136} - \text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \text{O} - \right]_n$	$\frac{53,68}{54,16}$	$\frac{9,12}{8,93}$	$\frac{0,90}{0,76}$	13100
4	$\left[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3 - \text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \text{O} - \right]_n$	$\frac{60,01}{60,23}$	$\frac{5,70}{5,79}$	$\frac{9,46}{9,27}$	11000
5	$\left[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9 - \text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \text{O} - \right]_n$	$\frac{58,15}{58,31}$	$\frac{6,81}{6,91}$	$\frac{5,90}{6,14}$	11400
6	$\left[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{136} - \text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 - \text{O} - \right]_n$	$\frac{54,70}{55,00}$	$\frac{8,74}{8,82}$	$\frac{0,69}{0,75}$	12600

* В числителе даны найденные значения, в знаменателе—вычисленные.



Совокупность данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, кинетических и термомеханических исследований позволяет сделать вывод, что в результате реакции поликонденсации имеет место образование линейных полимеров с Ti—O—C связями и с обрамляющими хелатными группами у атома титана по схеме, приведенной выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества имели следующие константы: тетрабутоксититан — т. кип. 156°/1 тор; ацетилацетон — т. кип. 139/746 тор; бензоилацетон — т. пл. 59°С; триэтиленгликоль — т. кип. 285°/760 тор. В олигоэтиленгликолях (с мол. массой 400 и 6000) содержание основного вещества составляет 97—98%.

Синтез бис-(ацетилацетонат)дибуксититана и бис-(бензоилацетонат)дибуксититана осуществляли по методикам, описанным в литературе [4, 5] соответственно.

Синтез полимеров проводили в 4-х горлой колбе, снабженной капельной воронкой, мешалкой, трубкой для ввода азота, елочным дефлегматором, соединенным через прямой холодильник с приемником. В колбу помещали олигоэтиленгликоль и из капельной воронки добавляли хелатное соединение титана. Реакцию проводили в молярном соотношении 1:1 при 170°С. Температуру реакционной смеси поддерживали постоянной в течение всего опыта. Синтез продолжали до прекращения отгонки бутилового спирта и достижения постоянной вязкости полимера. Реакцию заканчивали при 100°/2 тор.

ИК-спектры синтезированных полимеров снимали на спектрофотометре UR—20. Образцы полимеров готовили прессованием в виде таблеток с бромистым калием.

Термомеханические кривые определяли на термомеханическом приборе с постоянно действующей нагрузкой, равной 100 г, скорость подъема температуры 10 град/мин [6].

Определение молекулярных масс переосажденных полимеров проводили эбулиоскопическим методом в бензоле на приборе ЭП—68.

Тбилисский государственный университет,
Грузинский научно-исследовательский
институт текстильной промышленности.

Поступило 13.XI.1979

მ. მისაილოვი, ლ. ხანაშვილი, შ. ფიჩხაძე

ტიტანის შიგაკომპლექსური ნაერთების ოლიგომეტილენოციკლოვანთა
ჰეტეროფუნქციური პოლიმონდენსაციის რეაქციების გამოკვლევა

რეზიუმე

ტიტანის შიგაკომპლექსური ნაერთების — ბის-(აცეტილაცეტონატ)დიბუტოქსიტანის, ბის-(ბენზოილაცეტონატ)დიბუტოქსიტანისა და ოლიგომეტილენოციკლოვანთა პეტეროფუნქციონალური პოლიმონდენსაციით სინთეზირებული ხაზოვანი პოლიმერები, რომლებიც შეიცავენ ძირითად ჯაჭვში ბმას.

პეტეროფუნქციონალური პოლიმონდენსაციის რეაქციები ოლიგომეტილენოციკლოვანთა და ტიტანის შიგაკომპლექსურ ნაერთებს შორის მოლური შეფარდებით 1:1 170°-ზე მიმდინარეობს მნიშვნელოვანი სიჩქარით და ამ დროს წარ-



მოიქმნება ბუთილის სპირტი, იზრდება სარეაქციო გარემოს სიბლანტე და იღება ნარინჯისფერ-წითელი ფერის პოლიმერები, რომლებიც კარგად ხსნობიან არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელებში.

აღწერილი რეაქციები ითვლება ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებად, სადაც ნუკლეოფილური რეაგენტის როლს ასრულებს ოლიგოეთილენგლიკოლი. ოლიგოეთილენგლიკოლებში მარტივი ეთერული ბმების ვაზრდა ამცირებს მათ ნუკლეოფილობას, რაც შესაბამისად ამცირებს პოლიკონდენსაციის სიჩქარეს 6 000 მოლეკულური მასის ოლიგოეთილენგლიკოლის გამოყენებისას.

სინთეზირებული პოლიმერების ინფრაწითელ სპექტრებში შეიმჩნევა Ti—O ბმებისა და ტიტანის ბენზოილაცეტონატთან და აცეტილაცეტონატთან ბმების დამახასიათებელი შთანთქმის უბნები.

სინთეზირებული პოლიმერების თერმომექანიკური თვისებების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ პოლიმერების გამინების ტემპერატურა დამოკიდებულია საწყისი ოლიგოეთილენგლიკოლის მოლეკულური მასისაგან. დადებითი გამინების ტემპერატურა 0° -ზე ზემოთ გააჩნიათ იმ პოლიმერებს, რომლებიც მიიღება ოლიგოეთილენგლიკოლების გამოყენებით.

ელემენტური ანალიზისა, ინფრაწითელი სპექტრების, კინეტიკური და თერმომექანიკური კვლევების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ პოლიკონდენსაციის რეაქციების შედეგად ადგილი აქვს ზაზოვანი პოლიმერების წარმოქმნას, სადაც ტიტანის ატომები შეკავშირებულია ხელატურ ჯგუფებთან.

M. B. MIKHAILOV, L. M. KHANANASHVILI, Sh. V. PICHKHADZE

STUDIES OF THE REACTION OF HETEROFUNCTIONAL POLYCONDENSATION OF INTRACOMPLEX COMPOUNDS OF TITANIUM WITH OLIGOETHYLENE GLYCOLS

Summary

The synthesis of linear titanium organic polymers was carried out by the reaction of heterofunctional polycondensation (HFC) of oligoethyleneglycols with titanium intracomplex compounds — bis-(acetyl acetone) dibutoxytitanium and bis-(benzoyl acetone) dibutoxytitanium.

The reaction of HFC between oligoethylene glycols and chelate compounds of titanium in the molar ratio 1:1 at 170°C proceeds with a considerable rate and butyl alcohol is isolated, the viscosity of the medium increases and polymers of orange-red colour easily soluble in nonpolar organic solvents are formed.

A given reaction is a reaction of nucleophilic substitution where oligoethyleneglycols play the role of nucleophilic reagents. Increasing of the number of ether bonds in oligoethylene glycols decreases their nucleophilicity causing a decrease of the rate of polycondensation reaction when oligoethylene glycol with the molecular mass of 6,000 is used.

In IR-spectra of the synthesized polymers one observes absorption bands in the region of $940\text{--}960\text{cm}^{-1}$ corresponding to Ti-O bond in Ti-O-C groups,



ՀԱՅԿԱՍՏԱՆԻ
ԳՆԱԳՐԱԳԻՏՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

while absorption bands in the regions of 1360, 1535 and 1590cm⁻¹ correspond to the chemical groups surrounding titanium atoms.

Studies of thermomechanical properties of the synthesized polymers show that the temperature of polymer glass-transition depends to a great extent on the molecular mass of the starting oligoethyleneglycol. The polymers synthesized on the basis of higher molecular oligoethyleneglycols have the temperature of glass transition in the range of positive temperature.

The totality of the data of element analysis, IR—spectroscopy, kinetic and thermomechanical studies permit to conclude that, as a result of the polycondensation reaction, formation of linear polymers with Ti-O-C bonds with surrounding chelate groups of titanium atom are formed.

ՀՈՒՅՈՒՆՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Филд Р. Крув П. Органическая химия титана, М., «Мир», 217, 1969
2. Ногайдели А. И., Михайлов М. Б., Пичхадзе Ш. В. Изв. АН, СССР, сер. хим., 3, 344 (1977).
3. Горбунова В. Г., Урман Я. Г., Храмова Т. С., Кадырова Л. К., Барштейн Р. С., Слоним И. Я. Высокомолек. соед., А15, 20 (1973).
4. Пичхадзе Ш. В., Кандидатская диссертация, М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1963.
5. Коршак В. В., Сладков А. М., Лунева Л. К., Булгакова И. А. Высокомолек. соед., 5, 1288 (1963).
6. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская А. И., Кочкин В. В. Заводск. лабор., 22, 352 (1956).



УДК 547.972.2

М. Д. АЛАНИЯ, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

**ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ASTRAGALUS
 BRACHYCARPUS M. B.**

При исследовании видов *Astragalus* L., сем. Fabaceae (Leguminosae L.), произрастающих на территории ГССР, в листьях и цветках *Astragalus brachycarpus* M. B. — астрагала короткоплодного, собранного в окрестностях г. Тбилиси, были обнаружены вещества флавоноидной природы [1]. Для их выделения воздушно-сухие листья и цветки растения экстрагировали 80%ным этанолом. Из экстракта спирт упаривали, водную жидкость очищали хлороформом и фракционировали на колонке с сефадексом G-75 последовательно водонасыщенным этиловым эфиром, этилацетатом и бутанолом. Из этилацетатной фракции получали сумму флавоноидных веществ в виде желтого аморфного порошка. Разделением этой суммы на колонке с полиамидным сорбентом изолировали 5 флавоноидных и 2 кумариновых соединений, глюкуроновую кислоту и дульцит.

Выделенные вещества и продукты их ферментативного, кислотного и щелочного превращения, идентифицировали по температурам плавления, элементному составу, подвижности на В/Х; ИК-, УФ-, ЯМР-спектральным анализам, сплавлением со щелочью, пробой смещения температуры плавления. Конфигурацию гликозидных связей и размер окисного цикла устанавливали методом сравнения молекулярных вращений.

Основные физико-химические свойства выделенных веществ, данные УФ-, ИК-, ЯМР-спектрального анализов сведены в таблицах 1—4,

Таблица 1
 Химические сдвиги протонов в ЯМР-спектре флавоноидов из *A. brachycarpus*

Вещество	Сигналы протонов флавоноидов						Протоны углеводного остатка
	H-2,6	H-3	H-5	H-6	H-8	H-1 углеводной части	
Кемферол (вещество 1)	7,90 (d)	6,70 (d)		6,20 (d)	6,00 (d)	—	—
Кверцетин (вещество 2)	7,60 (d)	—	6,80 (d)	6,25 (d)	6,70 (d)	—	—
Гиперин (вещество 3)	7,78 (d)		6,38 (d)	6,45 (d)	6,30 (d)	5,20 (m)	3,5—3,7 (m) (6H)
Изокверцигтин (вещество 4)	7,50 (d)		6,70 (d)	6,25 (d)	6,10 (d)	5,10 (m)	3,5—3,4 (m) (6H)
Трифолин (вещество 5)	7,90 (d)	6,80 (d)		6,27 (d)	6,10 (d)	5,15 (m)	3,8—3,6 (m) (6H)

Данные ИК-спектров веществ из *A. brachycarpus*

Вещество	Валентные колебания, см ⁻¹			
	—OH	CH ₃	C=O	C=C
Кемпферол (вещество 1)	3410, 3300, 3400		1650	1540, 1560, 1590
Кверцетин (вещество 2)	3450, 3400		1650, 1620	1540, 1530, 1550
Гиперин (вещество 3)	3300-33400	—	1610, 1680	1580, 1510
Изокверцитрин (вещество 4)	3300-3200		1680, 1620	1515, 1580
Трифолин (вещество 5)	3400-3300 2960		1640	1515, 1550, 1580
Скиммин (вещество 6)	3000		1730	1630, 1655
Скополин (вещество 7)	3300	2990	1730, 1710	1620, 1680

Таблица 3

Сравнение молекулярных вращений флавоноидов из
Astragalus brachycarpus M. B.

Вещество	M	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[K_\Phi]$	$[K_\Phi \cdot M_D]$	Кон- фигу- рация связи	Размер окисного кольца
Гиперин (вещество 3)	464	-10,0	-46,4	0,55	-25,52	β	пираноза
Фенил- β -D-галак- топиранозид	256	-43,0	-1'0,0	1,0	-110,0	—	—
Фенил- α -D-галак- топиранозид	256	-217,0	+555,0	1,0	+555,0		
Фенил- β -D-галак- тофуранозид	256	-148,0	-379,0	1,0	-379,0		
Фенил- α -D-галак- тофуранозид	256	-157,0	+403,0	1,0	+403,0		
Изокверцитрин (вещество 4)	464	-68,3	-306,0	0,55	-168,8	β	пираноза
Фенил- β -D-глю- копиранозид	256	-71,0	-182,0	1,0	-182,0		
Фенил- α -D-глю- копиранозид	256	+157,0	+402,0	1,0	+402,0		
Фенил- β -D-глю- кофуранозид	256	-142,0	-364,0	1,0	-364,0		
Фенил- α -D-глю- кофуранозид	256	+155,0	+394,0	1,0	+394,0		
Трифолин (вещество 5)	448	-33,3	-159,18	0,57	-90,73	β	пираноза

Вещество 1 — с положительной пробой по Брианту [2], отнесено к агликону флавоноида. УФ-спектральным анализом с ионизирующими и комплексообразующими добавками доказано наличие свободных OH-групп в положениях 3, 5, 7, 4' в молекуле флавонола. В ИК-спектре отмечены полосы поглощения в области 3300 см⁻¹ (OH-группа) и 1650 см⁻¹ (—CO группа γ -пирона). На Б/Х имеет подвижность, аналогичную кемпферолу. Сплавлением со щелочью образуются флороглюцин и п-оксибензойная кислота; при восстановлении превращается в



УФ - спектральная характеристика флавоноидов из
A. brachycarpus

Вещество	Полоса поглощения	Исходный раствор	0,001% раствор в абсол. этаноле									
			CH ₃ COONa		AlCl ₃		AlCl ₃ + HCl		H ₃ BO ₃ + CH ₃ COONa		C ₂ H ₅ ONa	
			λ max	Δλ	λ max	Δλ	λ max	Δλ	λ max	Δλ	λ max	Δλ
Кемпферол (вещество 1)	I	360	375	15	415	55	400	40	368	8	410	50
	II	270	275	5	285	15	270	0	280	10	282	12
Кверцетин (вещество 2)	I	372	380	8	440	68	430	58	385	13	412	40
	II	255	270	15	270	15	278	23	260	6	285	30
Гиперин (вещество 3)	I	361	370	10	380	20	370	10	380	20	410	50
	II	259	270	20	280	30	280	30	290	40	280	30
Изокверцетрин (вещество 4)	I	355	370	15	392	37	372	17	385	50	405	50
	II	255	269	14	275	20	271	16	260	5	283	28
Трифолин (вещество 5)	I	355	375	20	405	50	380	30	368	13	365	10
	II	250	275	25	270	20	260	10	278	22	258	8
Скяммин (вещество 6)	I	315										
	II	255										
Умбеллиферон (агликон вещества 6)	I	324	390	66								
	II	255										
Скополин (вещество 7)	I	310										
	II	252										
Скополетин (агликон вещества 7)	I	315	380	65								
	II	300										
		250										

пеларгонидин; тетраацетил производное C₂₃H₁₈O₁₀, с т. пл. 181—182°, оказалось идентичным таковому кемпферола.

Таким образом, вещество I охарактеризовано как 3, 5, 7, 4' тетраоксифлавоин или кемпферол.

Вещество 2 тоже оказалось флавоноидным агликоном [2]. Щелочное сплавление приводит к образованию флороглюцина и протокатеховой кислоты, а восстановлением получается цианидин [4]. УФ-спектральным анализом свободные гидроксилы обнаружены в положении 3, 5, 7, 3', 4'. Ацетилпроизводное состава C₂₅H₂₀O₁₂, с температурой плавления 195—196° отождествлено с ацетатом кверцетина [3].

Данные ИК- и ЯМР-спектров также подтвердили идентичность вещества 2 с кверцетином.

Вещество 3 является флавоноидным гликозидом [2]. Кислотный (2% H₂SO₄) и ферментативный (рамнодиастаза) гидролиз приводит к образованию агликона (62%) кверцетина и моносахарида D-глюкозы. Элементный состав, количественный гидролиз, сравнение интенсивностей поглощения I и II полос в УФ-области спектра гликозида и его агликона, интегральный расчет сигнала при δ=3,0÷4,0 м. д. в ЯМР-спектре подтверждают монозидную природу исследуемого гликозида. Батохромный сдвиг, вызванный добавлением 0,01 м раствора хлорида алюминия, в случае агликона, и его отсутствие в гликозиде указывают на замещенность OH-группы при C₃. Сравнение молекулярных вращений монозида с фенил α- и β-галактозидами фураноз и пираноз указывает на β-конфигурацию гликозидной связи в пиранозной форме сахарного остатка [7], что подтверждается химическим сдвигом акси-

ально расположенного аномерного протона D-галактозы при $\delta = 5,1$ м. д. ($\nu = 7$ гц) [6].

Исходя из полученных результатов, данное вещество отнесено к кверцетин-3-O- β -D-галактопиранозиду или гиперину [8].

Вещество 4 оказалось флавоноидным гликозидом, растворимо в концентрированном и разбавленном этаноле и ацетоне, этилацетате, плохо — в воде, нерастворимо в хлороформе, этиловом и петролейном эфирах. Кислотным и ферментативным гидролизом дает 61,5% агликона — кверцетин и D-глюкозу. Наличие одной молекулы глюкозы в гликозиде установлено элементарным составом, количественным гидролизом, соотношением интенсивностей I и II полос в УФ-спектре гликозида [3] и интегральным расчетом в ЯМР-спектре сигнала при $\delta = 3,2$ –3,7 м. д. УФ-спектральным анализом показано, что в гликозиде свободные OH-группы находятся в положении 5, 7, 3', 4', а в агликоне 5, 7, 3, 3', 4'. Химический сдвиг $\delta = 5,1$ м. д. ($\nu = 7$ гц), и сравнение молекулярных вращений гликозида с фенил α - и β -гликозидами фураноз и пираноз указывают на β -конфигурацию гликозидной связи.

Полученные результаты дают основание охарактеризовать вещество 4 как кверцетин 3-O- β -D-глюкопиранозид.

Имеются сведения, что кверцетин-3 гликозид, описанный различными авторами под названием «изокверцитрин», является либо смесью пиранозной и фуранозной форм, либо одной из этих форм [8–11].

Вещество 4 по своей растворимости, форме кристаллов, т. пл. ацетилпроизводного совпадает с кверцетин 3-O- β -D-глюкопиранозидом [8].

Известно, что протоны флавоноидных агликонов резонируют в слабом поле. В случае введения в молекулу флавонола метоксильных или ацетильных групп соответствующие сигналы проявляются в более сильном поле. Химические сдвиги ацетильных групп и соотношение интегральной интенсивности сигналов меняются в зависимости того, относятся ли они к агликону или сахарному остатку, а в последнем — и от размера окисного кольца, так как при фуранозной форме вне кольца находятся две ацетильные группы, а в пиранозной — одна [6, 8].

В ЯМР-спектре ацетата вещества 4 протоны ацетильных гликозидных остатков имеют химические сдвиги при 1,86; 1,96; 2,06 м. д. Характер их распределения по интегральной интенсивности составляет 1:2:1, что соответствует литературным данным для ацетильных групп в пиранозной форме углеводной части [8].

Таким образом, можно утверждать, что вещество 4 имеет структуру кверцетин 3-O- β -D-глюкопиранозид и является изокверцитрином.

Вещество 5 кислотами и β -гликозидазами расщепляется на кемпферол (61%) и D-галактозу. При исследовании данного соединения аналогично веществу 4 установлено, что оно представляет собой 3-O- β -D-галактопиранозидо-кемпферол или трифолин [3].

При получении флавоноидов на колонке с полиамидом в первых фракциях вымывалась смесь веществ, флуоресцирующих голубым цветом. Хроматографированием этой смеси на колонке были выделены вещества 6 и 7 кумариновой природы. После элюирования кумаринов из последующих фракций были получены вещества 8 и 9.

Вещество 6 в УФ-свете флуоресцирует голубым цветом, который после обработки щелочью усиливается. При кислотном гидролизе получено 49% агликона, идентифицированного с умбеллифероном [3], а в углеводной части обнаружена D-глюкоза. Вещество 6 охарактеризовано как умбеллиферон 7-O- β -D-глюкопиранозид [3].

Вещество 7 при кислотном гидролизе расщепляется на агликон-скополетин и D-глюкозу и отождествлено со скополетин -7-0- β -D-глюкопиранозидом [3, 12].

Вещество 8 растворимо в воде, в разбавленном этиловом спирте, плохо — в концентрированном спирте, дает реакцию с анилинфталатом по Патриджи [13] и Толленсу [14]. При хроматографировании в различных системах растворителей проявляется в области, аутентичной глюкоуроновой кислоте.

Вещество 9. Сладкого вкуса белые кристаллы, растворимые в воде, разбавленном этаноле, плохо — в концентрированном спирте, нерастворимые в ацетоне, оптически неактивные. По хроматографическому поведению аналогично дульциту [13]; ИК-спектр также соответствует последнему. Таким образом, вещество 9 охарактеризовано как дульцит [3].

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 30.X.1979

მ. ალანია, ე. ჭიშკრიძის ქ.

ASTRAGALUS ERACHYCARPUS M. B.
ქიმიური გამოკვლევა

რ ე ზ ი მ ე

საქართველოში მოზარდი მცენარის *Astragalus brachycarpus* M. B. — მოკლენაყოფა ასტრაგალის ფოთლებიდან და ყვავილებიდან გამოყოფილია ცხრა ნივთიერება.

მათი იდენტიფიკაცია ჩატარებულია ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლით, თვისებითი რეაქციებით; ელემენტური ანალიზით, რაოდენობითი მკვლელობით და ფერმენტული ჰიდროლიზით, ულტრაისფერი, ინფრაწითელი, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრალური ანალიზით, ქალაღზე ქრომატოგრაფიით, აუტენტურ ნიმუშებთან და ლიტერატურულ მონაცემებთან შედარების საფუძველზე.

მიღებული მონაცემების შედეგად ნივთიერება 1 დახასიათებულია, როგორც 3, 5, 7, 4'-ტეტრაოქსი ფლავონი (კემბფეროლი); ნივთიერება 2—3, 5, 7, 3', 4'-პენტაოქსი ფლავონი (კვერცეტინი); ნივთიერება 3—კვერცეტინ-3-0- β -D-გალაქტოპირანოზიდი (ჰიპერინი); ნივთიერება 4 — კვერცეტინ-3-0- β -D-გლუკოპირანოზიდი (იზოკვერცეტინი); ნივთიერება 5 — კემბფეროლ-3-0- β -D-გალაქტოპირანოზიდი (ტრიფოლინი); ნივთიერება 6 — უმბელიფერონ-7-0- β -D-გლუკოპირანოზიდი (სკიმინი); ნივთიერება 7 — უმბელიფერონ-6-მეტოქსი-7-0- β -D-გლუკოპირანოზიდი (სკოპოლინი); ნივთიერება 8 — გლუკურონის მჟავა; ნივთიერება 9 — დულციტი.

ყველა შენაერთი *Astragalus brachycarpus* -იდან პირველადაა გამოყოფილი და აღწერილი.

CHEMICAL STUDIES OF ASTRAGALUS BRACHYCARPUS M. B.

Summary

Nine substances have been isolated from leaves and flowers of *Astragalus brachycarpus* M. B. growing in Georgia. Identification of the isolated compounds was carried out on the basis of studies of their physico-chemical properties, element composition, qualitative reactions, data on quantitative acidic and enzymatic hydrolysis, UV-, IR-, NMR-spectral analyses, paper-chromatographic analyses, method of alkalyne alloyage, comparison with reliable samples and information from the literature.

Substance 1 is identified as 3, 5, 7, 4'-tetraoxyflavone (kaempferol), substance 2—3,5,7,3',4'—pentaoxyflavone (quercetin), substance 3—quercetin—3—O— β -D—galactopyranoside (hiperin), substance 4—quercetin—3—O— β -D—glucopyranoside (isoquercetin), substance 5—kaempferol—3—O— β -D—galactopyranoside (trifolin), substance 6—umbelliferone 7—O— β -D—glucopyranoside (skimin), substance 7—umbelliferone—7—methoxy—7— β -D—glucopyranoside (scopolin), substance 8—glucuronic acid, substance 9—polyatomic alcohol—dulcitol. All compounds from *Astragalus brachycarpus* were isolated and described for the first time.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алания М. Д., Кемертелидзе Э. П. Сб. тр. Биологически активные вещества флоры Грузии, Изд. «Мецниереба», Тбилиси, т. 12, 73, 1973.
2. Bruant E. T. J. Amer. Chem. Soc., 39, 481 (1950).
3. Алания М. Д. Автореферат канд. диссертации, Харьков, 1974.
4. Нургалиева Г. М., Чумбалов Т. К. Фенольные соединения и их физиологические свойства, изд. «Наука», Казахская ССР, 143, 1973.
5. Максютин М. П., Литвиненко В. И. Фенольные соединения и их биологические функции, М., изд. «Наука», 3, 1968.
6. Mabry T. Y., Kagan J., Rösler H. Phytochemistry 4, 178, (1965).
7. Ковалев И. П., Литвиненко В. И. ХПС, 4, 233 (1965).
8. Пакудина З. П., Леонтьев В. Б., Камаев Ф. Г., Садыков А. С. ХПС, 5, 555 (1970).
9. Heyl F. W. J. Amer. Chem. Soc., 41, 1289 (1919).
10. Attree L., Perkin A. G. J. Chem. Soc., 234, (1927).
11. Коерен В. Н., Biochem. J. 83, 507 (1962).
12. Алания М. Д., Комиссаренко Н. Ф., Кемертелидзе Э. П. ХПС, 2, 239 (1972).
13. Хейс И. М., Мацек К., Хроматография на бумаге, изд. ИЛ, М., 225, 1962.
14. Vagi V. S., Pharamaz. Zentralhalle deutschl. 82. 541, 1941 цит. по Байер К. Анализ органических соединений. М., 328, 1950.



УДК 547.639

М. Г. КУРИДZE, В. Г. ЛЕОНТЬЕВА, Л. А. МУДЖИРИ,
А. А. СЕМЕНОВ, А. Д. ЛАШКИ

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛИГНАНОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ДУБА

Изучение химического состава экстрактивных веществ древесины является актуальной проблемой в связи с тем, что среди веществ, продуцируемых растениями, имеются биологически активные и практически значимые соединения.

По сравнению с другими фенольными соединениями, распространенными в растительном мире, лигнаны относительно малочисленны. Так, если флавоноидов обнаружено не менее 500 [1], кумаринов свыше 150 [2], то лигнанов насчитывается не более 80 соединений [3]. Некоторые из них нашли практическое применение в качестве антиоксидантов в пищевой промышленности [4], противоопухолевых препаратов [5, 6], синергистов инсектицидов [5].

Большинство работ по лигнанам посвящено исследованию древесины пихты и ели [7—9]; что же касается древесины дуба, то в этом направлении материалы отсутствуют, не считая некоторых предположений [10, 11] и двух соединений, выделенных нами [12, 13].

Целью настоящей работы было дальнейшее изучение лигнанов в древесине дуба.

Исходя из того, что фенольные соединения извлекаются более полярными эстрагентами, то для экстракции вещества из опилок древесины *Quercus ibérica* мы опробовали такие органические растворители, как хлороформ, ацетон, метанол, вода. Сравнение избранных эстрагентов проводили в условиях исчерпывающей экстракции в аппаратах Сокслета.

После изучения качественного и количественного состава полученных экстрактов, наиболее подходящим нами был признан ацетон. После этого экстракцию производили в 20-литровых баллонах настаиванием с трехкратной сменой растворителя в течение 15 дней. Растворитель отгоняли в вакууме при температуре 40°C. Выход экстракта составил 2,1% от веса абсолютно сухой древесины.

Полученный экстракт разделяли на фракции. Выделение суммарных фенольных веществ производили обработкой экстракта органическими растворителями различной полярности.

С целью фракционирования ацетонового экстракта древесины дуба были исследованы различные сорбенты и системы растворителей. Наиболее подходящими сорбентами для разделения экстракта на фракции, содержащие лигнанные соединения, оказались окись алюминия и силикагель. Хроматографирование полученных фракций проводили на пластинках сульфолана. Для качественного определения лигнанов использовали реактив Паули (диазотированная сульфаниловая кислота), 10%-ную фосфорномолибденовую кислоту, 0,5%-ный раствор йода и 1%-ный раствор ванилина в серной кислоте.



В нашей работе ацетоновый экстракт древесины дуба фракционировали по нескольким схемам, из которых мы выбрали более удобную (рис. 1).

По этой схеме ацетоновый экстракт смешивали с окисью алюминия. После этого проводили экстракцию последовательно растворителями с возрастающей полярностью — петролеиным эфиром, хлороформом, ацетоном, метанолом.

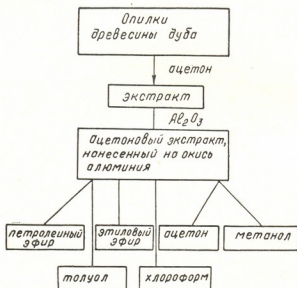


Рис. 1. Схема разделения ацетонового экстракта древесины дуба.

Лигнанные соединения были сосредоточены в основном в эфирной, хлороформной и ацетоновой фракциях.

Отдельные лигнанные соединения выделяли разделением этих фракций на колонках с силикагелем марки Л 40/100.

Эфирную фракцию помещали на колонку с силикагелем. Для элюирования использовали бинарные системы растворителей хлороформ: этилацетат (70:30 и 80:20); отбирали фракции по 50 мл. После хроматографирования фракции, имеющие одинаковый состав, соединяли.

В результате этого получали две лигнаносодержащие фракции, которые отдельно фракционировали на колонках с силикагелем. Последующим элюированием системой хлороформ:метанол (95:5) получили два индивидуальных вещества.

Хлороформную фракцию разделяли также на колонке с силикагелем. Элюирование проводили системой хлороформ:ацетон (80:20). Получили лигнаносодержащие фракции. Далее эти фракции отдельно хроматографировали на колонках с силикагелем следующими системами растворителей: хлороформ:ацетон (70:30) и хлороформ:метанол (97:3). В результате этого получили два индивидуальных соединения.

После выделения отдельных соединений производили их идентификацию.

Температуры плавления определяли на блоке Кофлера. ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR=20 в таблетках с КВг, в растворах хлороформа (с 0,01, 0,001 мол/л).

УФ-спектры записывали на спектрофотометре Unicam SP-8000 в этаноле при концентрациях $1,7 \cdot 10^{-5}$, $2,5 \cdot 10^{-5}$ мол/л, в прямоугольных кварцевых кюветах (1 см).

Молекулярную массу определяли на масс-спектрофотометре «Vario» (тип СН-6) с использованием прямого ввода образцов в ионный источник при ионизирующем напряжении 12,50 и 70 э. в.

Углы вращения измеряли на круговом поляриметре фирмы Carl Zeiss, Jena.

Нитробензольное окисление производили по методике [14]. Во всех случаях получили ванилиновый альдегид.

На основании данных спектрального анализа, по физическим константам и элементному составу выделенные нами соединения идентифицированы как следующие лигнаны: оксиматаирезинол и матеирезинол (из эфирной фракции), лиовил и оливил (из хлороформной фракции).

Выделенные лигнановые соединения характеризуются следующими физико-химическими константами:

Оксиматаирезинол: т. пл. 124—125°C (бензол). $[\alpha]_D^{25} - 13,0^\circ$ (с 3,0; тетрагидрофуран). УФ-спектр: λ_{\max} 232, 283 нм ($\lg \epsilon$ 4,29; 3,99); ИК-спектр: 3440 (ОН), 2850 (ОСН₃), 1760 (С=О лакт. цикла), 1605, 1518, 1432 (С₆H₆), 1465, 1425, 1375 (СН₃), 1275, 1210, 1035 (С—О—С), 990, 860, 830 см⁻¹ (1,2,4-замещение)

Матаирезинол: т. пл. 117—118°C (хлороформ). $[\alpha]_D^{20} - 45,2^\circ$ (с 2,42, ацетон). УФ-спектр: λ_{\max} 231, 283 нм ($\lg \epsilon$ 4,08; 3,73); ИК-спектр: 3430(ОН), 2850(ОСН₃), 1760 (С=О лакт. цикла), 1613, 1520, 1425 (С₆H₆), 1453, 1425, 1380 (СН₃), 1270, 1240, 1035(С—О—С), 985, 865 см⁻¹ (1,2,4-замещение).

Лиовил: т. пл. 173—174°C (метанол), $[\alpha]_D^{20} - 33,5^\circ$ (с 2,7 метанол). УФ-спектр: λ_{\max} 232, 282 нм ($\lg \epsilon$ 4,19; 3,89). ИК-спектр: 3410(ОН), 2850 (ОСН₃), 1605, 1520, 1430(С₆H₆), 1475, 1460, 1380 (СН₃), 1270, 1235, 1035 (С—О—С), 990, 850, 820 см⁻¹(1,2,4-замещение).

Оливил: т. пл. 119—120°C (метанол); УФ-спектр: λ_{\max} 231, 282 нм ($\lg \epsilon$ 4,25; 3,87); ИК-спектр: 3410(ОН), 2865(ОСН₃), 1465, 1395 (СН₃), 1613, 1518, 1435 (С₆H₆), 1275, 1240, 1035 (С—О—С); 970, 870, 823 см⁻¹ (1,2,4-замещение).

Выделенные и идентифицированные нами лигнановые соединения обнаружены в древесине дуба впервые.

Выделенные из древесины дуба лигнаны имеют гваяцильный тип замещения ароматических ядер, подтверждаемый результатами нитробензольного окисления и наличием в ПМР-спектрах сигналов протонов фенольных метоксигрупп в области δ 3,7—3,9.

Получение ванилинового альдегида в результате нитробензольного окисления лигнанов не исключает возможности их влияния на аромат и вкус коньячных спиртов.

რეზიუმე

მუხის მერქნის აცეტონის ექსტრაქტიდან, სხვადასხვა სორბენტებით, აღმავალი პოლარობის ორგანული გამხსნელებით და ქრომატოგრაფიულ სვეტებზე შემდგომი დაყოფით გამოყოფილია და იდენტიფიცირებულია ოთხი ინდივიდუალური ფენოლური ნაერთი. ფიზიკური კონსტანტების, ელემენტური შემდგენილობისა და სპექტრული ანალიზის მონაცემების საფუძველზე გამოყოფილი ნაერთები იდენტიფიცირებულია, როგორც ლიგნანები: ოქსიმატაირეზინოლი, მატაირეზინოლი, ლიოვილი და ოლივილი. მუხის მერქნიდან გამოყოფილ ლიგნანებს გააჩნიათ არომატული ბირთვების ჩანაცვლების გვარიცილური ტიპი, რაც მტკიცდება ნიტრობენზოლური დაქანგვის შედეგებით და პმრ-სპექტრებში ფენოლური მეთოქსიგუფების არსებობით δ 3,7—3,9 არეში.

M. G. KURIDZE, V. G. LEONTIEVA, L. A. MUDZHIRI, A. A. SEMENOV,
A. D. LASHKHI

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF LIGNANS FROM OAK WOOD

Summary

Four individual compounds of the phenol nature were isolated and identified from acetone extract of oak wood by fractionation on different supports by organic solvents with increasing polarity and separation in chromatographic columns. According to their physical constants, element composition and the data of spectral analysis the compounds isolated from oak wood are identified as lignans: oxymatairesinol, mat airesinol, lyovil and olyvil. Lignans isolated from oak wood have the guaiacyl type of substitution of aromatic nuclei confirmed by the results of nitrobenzene oxidation and the presence of signals in PMR-spectra of protons of phenol methoxy groups in the range δ 3.7—3.9.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Karrer W. Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. Birkhäuser—Verlag, 1958.
2. Кузнецова Г. А. Природные кумарины и фурукумарины, изд. «Наука», М., 5 (1967)
3. Weignes K., Spanig R. Oxidation Coupling of Phenols. ed. W. T. Taylor., A. R. Batters by Marseck Dekker. Inc. 324 (1967).
4. Эмануэль Н. М., Ляскова Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. Пищепромиздат, 17 (1961)
5. Herrman K. Pharmazie, 12, 147 (1957).
6. Fitzgerald D. B., Hartwell I. L., Leiter I. I. Natl. Cancer Inst., 13, 895 (1953), C. A. 51, 83 (1957).
7. Haworth R. D. I. Chem. Soc., 448. 1942,



8. Леонтьева В. Г., Модонова Л. Д., Тюкавкина Н. А. Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. серия химич. наук, 4, (отдельный оттиск), 158 (1974)
9. Леонтьева В. Г., Модонова Л. Д., Тюкавкина Н. А. Химия природных соединений, 2, 268 (1973)
10. Brauns E. F., Brauns D. A. The chem. of lignine, 64 1960.
11. Freudenberg K., Knof L. B. Ber. chem, 90, 2, 857, 1957.
12. Муджири Л. А., Куридзе М. Г., Лашхи А. Д. Тезисы докладов девятой научно-технической конференции специалистов коньячной промышленности Грузии, 24, (1976).
13. Куридзе М. Г. Муджири Л. А. Тезисы докладов республиканской конференции молодых ученых и аспирантов Груз. СХИ, 32 (1977)
14. Pepper I. M., Siddguellah M. Can. J. chem, 39, 390 (1961)



УДК 678.684

А. Л. БЕРИДЗЕ, М. К. КУТАТЕЛАДЗЕ, Г. Ш. ПАПАВА,

П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

СМЕШАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ С ГРУППИРОВКАМИ КАРДОВОГО ТИПА

Ароматические простые полиэфиры с группировками норборнанового типа характеризуются высокой термостойкостью, химической устойчивостью, хорошими механическими свойствами и повышенной теплоустойкостью [1, 2].

Известно, что одним из путей модификации свойств полимеров — улучшения растворимости, повышения тепло- и термостойкости, огнестойкости, изменения физической структуры и т. д., является синтез смешанных полимеров.

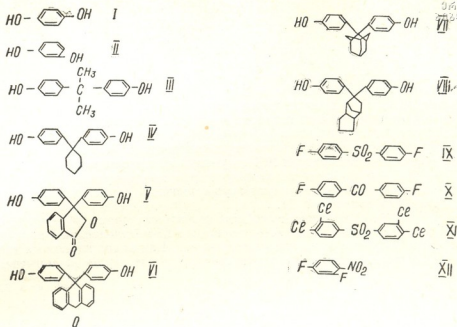
В литературе имеется мало сведений о смешанных простых полиэфирах с кардовыми группировками. В связи с этим было интересно проследить влияние на свойства полимеров изменения химической структуры взятых в реакцию исходных компонентов.

Были синтезированы смешанные ароматические простые полиэфиры. В одном случае получены были полнариленсульфоноксиды на основе 4,4'- (гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола (VIII) в паре со следующими двухатомными фенолами и бисфенолами: с гидрохиноном (I), резорцином (II), 2,2-бис(4'-оксифенил)пропаном (III), 1,1-бис(4'-оксифенил)циклогексаном (IV), фенолфталеином (V), 9,9-бис(4'-оксифенил)антроном-10 (VI) и 2,2-бис(4'-оксифенил)адамантаном (VII); в качестве второго компонента был использован 4,4'-дифтордифенилсульфон (IX). В другом случае были синтезированы смешанные ароматические простые полиэфиры на основе 4,4'- (гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и смеси различных галогенариллов: 4,4'-дифтордифенилсульфона (IX), 4,4'-дифторбензофенона (X), 3,3', 4,4'-тетрахлордифенилсульфона (XI) и 2,4-дифторнитробензола (XII).

Синтез полимеров был осуществлен реакцией нуклеофильного замещения, взаимодействием бисфенолятов с дигалогенарилами в диметилсульфоксиде при повышенных температурах.

Изучена физическая структура, термо- и теплостойкость, хемо- и светостойкость, растворимость в органических растворителях полученных полимеров.

Все синтезированные смешанные ароматические простые полиэфиры после осаждения из раствора представляют собой белые порошкообразные вещества. По данным рентгенографического анализа они обладают аморфной структурой, легко растворяются во многих доступных органических растворителях: в хлороформе, тетрахлорэтано, дихлорэтано, метилхлориде, образуя из них прозрачные и прочные пленки.



В таблице 1 приведены свойства смешанных полимеров, полученных на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона и полициклического бисфенола VIII в паре с двухатомными фенолами и бисфенолами различной структуры (I—VII). Из полученных результатов видно, что наличие в главной полимерной цепи группировок кардового типа повышает теп-

Таблица 1
Свойства смешанных полиарилсульфоноксидов на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона (IX) и 4,4'-гексагидро-4.7-метилениндан-5-илден)дифенола (VIII) в паре со следующими двухатомными фенолами и бисфенолами*)

Диоксисоединение	η_{sp}^{20} при 0,5% раствора полимера в тетрагидрофтале, дл/г	Температура размягчения, °C		Температура 10%-го уменьшения массы, °C
		в капилляре	определена по термомех. кривой**	
I	0,40	280—310	230	440
II	0,68	270—285	225	430
III	1,48	270—275	220	375
IV	0,87	280—290	225	—
V	0,90	285—310	250	—
VI	0,86	290—315	250	440
VII	1,40	300—320	270	—

*) Молярное соотношение диоксисоединений 0,5:0,5. Номера диоксисоединений соответствуют нумерации, приведенной в тексте.

**) Температура размягчения гомополимера на основе бисфенола VIII и 4,4'-дифтордифенилсульфона по термомеханической кривой равна 265°C.

лостойкость полимеров. Так, если температура размягчения однородного полиарилсульфоноксида на основе 2,2-(4'-оксифенил)пропана равна 180—200°C (3), то введение в состав главной полимерной цепи гек-



сагидрометилениндановой группировки кардового типа повышает этот показатель до 270—275°C (по термомеханической кривой с 190° (3) до 220°C).

При наличии же в главной полимерной цепи двух различных по химической структуре групп кардового типа температура размягчения полимеров несколько ниже по сравнению с однородными полимерами, но все же остается довольно высокой. Наличие разнородных объемных группировок, по-видимому, нарушает плотность упаковки в большей степени, следствием чего является некоторое снижение температуры размягчения полиариленсульфооксидов.

Рассматриваемые полиариленсульфооксиды имеют высокую термостойкость — температура 10%-го уменьшения массы лежит в области 375—440°C (см. таблицу 1). Она примерно такого же порядка, как и для соответствующего полиариленсульфооксида с гексагидрометилениндановой группировкой (1).

В таблице 2 приведены свойства смешанных ароматических простых полиэфиrow на основе 4,4'- (гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и смеси различных галогенарилow. Как видно из данных таблицы, полимеры имеют довольно высокие температуры размягчения.

Таблица 2
Свойства смешанных ароматических простых полиэфиrow на основе 4,4'- (гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)-дифенола и разных галогенарилow*)

Смесь исходных галогенарилow	η_{sp}^{20} 0,5%-го раствора полимера в тетрахлорэтане, дл/г	Температура размягчения, °C	
		в капилляре	определена по термомеханической кривой
IX и X	1,22	280—300	235
IX и XI	0,96	310—320	260
IX и XII	0,40	270—290	225
X и XI	0,68	290—310	255

*) Галогенарилы брались по молярному соотношению 0,5:0,5. Номера галогенарилow соответствуют нумерации в тексте.

Наличие в главной полимерной цепи разнородных звеньев галоидсодержащего компонента не оказывает столь сильного влияния, как это имеет место при наличии групп кардового типа.

Была исследована химическая стойкость синтезированных смешанных ароматических простых полиэфиrow в воде и в агрессивных средах, а также изучена стойкость к ультрафиолетовому облучению. В качестве объектов исследования были выбраны полимеры на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона и 4,4'- (гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола в паре со следующими соединениями: I, III и VI, а также полимер на основе 4,4'- (гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и галогенарилow IX и XII. Оказалось, что смешанные полимеры, как и однородные [4], практически не меняют веса, приведенной вязкости и растворимости в органических растворителях в условиях кипячения в воде, сильных кислотах (37% HCl, 50% H₂SO₄) и щелочах (50% KOH), а также в условиях ультрафиолетового облучения (прямая ртутно-кварцевая лампа ПРК-4, 10-часовое облучение).

Например, при 100°C масса образца полиэфира на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона, фенолфталеина и 4,4'- (гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола уменьшается на 1—2% в воде в течение 180 суток, в 36%-ной соляной кислоте — в течение 60 суток, в 50%-ном KOH — в течение 58 суток. Полиэфир на основе 4,4'- (гексогидро-4,7-ме-



თილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლა, 4,4'-დიფტორდიფენილსულფონა და 4,4'-დიფტორბენზოფენონა უსтойივ ვა ვაშეუკაზანნა უსლოვია პრი დლიტელივოვ ვოდეივთვი. მასა ბრაზა პოლიზფირა ნა ბსოვე 4,4'-გეკსაჰიდრო-4,7-მეტილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლა, 4,4'-დიფტორდიფენილსულფონა და 2,4-დიფტორნიტობენზოლა პრი 100°C უმენაშაეტა ნა 1—3% ვა ვოდე ვა ტეჩენე 53 სუტოკ, ვა 36%-ნოი სოლიანო კისლოტე — ვა ტეჩენე 44 სუტოკ ვა 50%-ნომ KOH — 41 სუტოკ. პრივედენნა ვიკოსთ ვოლიმეროვ ვა ვაშეუკაზანნა უსლოვია უმენაშაეტა ვსეო ლიშ ნა 0,01—0,05 დლ/გ. პოლუჩენნე რეზულთათი უკაზივათ ნა ბსოვთსე ვა პროცესოვ დესტრუქციი და სტრუქტურიროვანია.

ვა ტეჩერეგორლოუ კობლუ, საბჟენნუ მესალკოი და ჰიდროზატვორომ, ტრუბკოი დია ვვოდა ინერტნო გოზა, ნასადკოი ვიურცა ს ალონჟემ (ს ხლორკალშინოვი ტრუბკოი) და პრიემნიკომ, ზარუჟაოთ 0,005 მოლი ბისფენოლა (ილი პო 0,0025 მოლი დუხ დიოქსისოედიენიეი), 3 მლ დიმეტილსულფოქსიდა და 3 მლ ხლორბენზოლა. ივ კობლა ვოზდუხ ვაშესიანოთ პროდუვკოი არგონომ და პრი ტემპერატურე 90°C დობაველით 0,8 გ 50% რასტვორა NaOH. აზეოტროპნუ მოსე ვოდი და ხლორბენზოლა ბგონიათ პრი 150—170°C, დობაველით 0,005 მოლი გალოგენარილა (ილი პო 0,0025 მოლი დუხ რაზლიჩნა გალოგენარილოვ) და პოლიკონდენსაციუ პროვოდათ პრი 180—185°C ვა ტეჩენე 5—7 ჟოვო.

რეაქციონუ მოსე ბოლჟადათ, დობაველით ხლოროფორმ ს რასტვორა პოლიმერა, ბსაჟადათ ვა აცეტონე, პოლიმერ ბფილტროვიათ ბსოვდოვთელით პრომევათ აცეტონომ, ვოდი, სუშათ ვა ვაკუუმნო შკაფუ პრი ტემპერატურე 90—100°C ვა ტეჩენე 10 ჟოვო. ვაშო პოლიმეროვ 90—95% ბტეორეტიკისოგო.

ინსტიტუტ ფიზიკისკოი და ბრგანიკისკოი ხიმი
იმ. პ. გ. მელიკიშვილი ან გცსრ

პოსტუპილო 28.III.1979

ლ. ბერიძე, მ. ჭუთათილაძე, ზ. პაპავა, პ. ცისარევილი

კარგული ბიოს ჯგუფების შემცველი შერეული მარტივი პოლიეთერები

რეზიუმე

სინთეზირებულა შერეული არომატული მარტივი პოლიეთერები 4,4'-დიფტორდიფენილსულფონისა და 4,4'-(ჰექსაჰიდრო, 4,7-მეტილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლის სხვადასხვა ქიმიური აგებულების მქონე ორატომიან ფენოლებთან და ბისფენოლებთან — ჰიდროქინონთან, რეზორცინთან, 2,2-ბის(4'-ოქსიფენილ)პროპანთან, 1,1-ბის (4'-ოქსიფენილ)ციკლოჰექსანთან, ფენოლფტალიცინთან, 9,9-ბის(4'-ოქსიფენილ)ანტრონ-10-თან, 2,2-ბის(4'-ოქსიფენილ) ადამანტანთან ნარევის საფუძველზე.

სინთეზირებულა აგრეთვე შერეული არომატული მარტივი პოლიეთერები 4,4'-(ჰექსაჰიდრო, 4,7-მეტილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლისა და წყვილად აღებული შემდეგი დიჰალოგენარილების: 4,4'-დიფტორდიფენილსულფონის, 4,4'-დიფტორბენზოფენონის, 3,3', 4,4'-ტეტრაჰლორდიფენილსულფონის, 2,4-დიფტორნიტრობენზოლის საფუძველზე.

პოლიმერების სინთეზი მიმდინარეობს ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციით, ფენოლიატების ურთიერთქმედებით დიჰალოგენარილებთან დიმეთილსულფოქსიდში, მაღალ ტემპერატურაზე.



შესწავლილია მიღებული პოლიმერების ფიზიკური სტრუქტურა, თერმომდგრადობა, მდგრადობა ქიმიური აგენტებისა და ულტრაიისფერი გამოსხივების მიმართ, ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში.

სინთეზირებული შერეული არომატული მარტივი პოლიეთერები ამორფული ფხვნილებია, ადვილად იხსნებიან ქლორირებულ ნახშირწყალბადებში, ფენოლებში და სხვ. მტკიცე, გამჭვირვალე აფსკების წარმოქმნით.

პოლიეთერები ხასიათდება მაღალი თბო-და თერმომდგრადობით.

პოლიმერულ ჯაჭვში კარდული ტიპის ჯგუფების არსებობა ზრდის შერეული პოლიეთერების თბომდგრადობას. თერმოგრავეიმეტრიული ანალიზის მონაცემებით მასის 10% -ით კლება ხდება 375—440°C ტემპერატურულ ინტერვალში.

შერეული მარტივი პოლიეთერები მდგრადია კონცენტრირებულ მჟავებსა და ტუტეების მიმართ 100°C-ზე და აგრეთვე ულტრაიისფერი გამოსხივებისადმი.

A. L. BERIDZE, G. SH. PAPAUA, M. K. KUTATELADZE P. D. TSISKARISHVILI

MIXED AROMATIC POLYETHERS WITH A CARD-LIKE TYPE GROUP

Summary

Mixed aromatic polyethers are synthesized on the basis of 4,4'-difluorodiphenylsulfone and 4,4'-(hexahydro, 4,7-methylene indan-5-iliden) diphenol in pair with diatomic phenols and bis-phenols of different chemical structure: hydroquinon, resercine, 2,2-bis (4'-oxiphenyl) propane, 1,1-bis (4'-oxiphenyl) cyclohexane, phenolphthalein, 9,9-bis (4'-oxiphenyl) antronom-10, 2,2-bis (4' oxiphenyl) adamantan.

Mixed aromatic polyethers were also synthesized on the basis of 4,4'-(hexahydro, 4,7-methylene indan-5-iliden) diphenol and taken in pairs the subsequent digalogenaryls: 3,3', 4,4'-difluorodiphenylsulfone, 2,4-difluorinenitrobenzene.

The synthesis of polymers was carried out by the reaction of nucleophilic substitution, by interaction of phenols with digalogenaryls in dimethylsulphoxide at elevated temperatures.

The physical structure, thermal—and heat resistance, chemostability, solubility in organic solvents of the produced polymers have been studied.

Synthesized mixed aromatic polyethers are white, amorphous powders, they are well soluble in many available organic substances (chlorinated hydrocarbons, phenols and some others) forming transparent, strong films.

The produced polymers have high thermal—and heat resistance. Addition of the groups of card type to the polymeric backbone increases heat resistance of mixed polyethers. The temperature at which the mass is decreased by 10% according to the data of thermogravimetric analysis, is in the range 375-440°C.

Mixed polyethers are resistant to the action of concentrated alkalis and acids at 100°C as well as to the action of ultraviolet radiation.

1. Беридзе А., Л. Папава Г. Ш., Кутателадзе М. К., Цискаришвили П. Д., Известия АН ГССР, серия химическая, 2, 3, 227 (1976).
 2. Беридзе А., Л. Коршак В. В., Виноградова С. В., Кутателадзе, М. К., Папава, Г. Ш., Цискаришвили. П. Д. Авт. свид. СССР № 503859, 1974; Бюлл. изобр. № 7, 1976.
 3. Виноградова С. В., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Кульков А. А. Высокомолекул. соед., 14А, 2545 (1972).
 4. Беридзе А., Л. Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д. Сообщения АН ГССР, 84, 2, 401 (1976).
-

УДК 547.242

Р. Д. ГИГАУРИ, Н. И. ГУРГЕНИДZE, Б. Д. ЧЕРНОКАЛЬСКИЙ,
 М. А. ИНДЖИЯ, Г. Н. ЧАЧАВА

ГИДРОАРСЕНИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

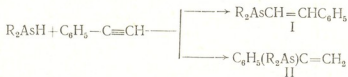
Полифункциональность соединений представляет, как правило, возможность использования их в практических целях. Так, большинство биологически активных препаратов обладает рядом функциональных группировок. Биологическая активность мышьякорганических соединений широко известна. В связи с этим возникает вероятность высокой и специфической биологической активности соединений, содержащих в своей молекуле одновременно кратные связи, гидроксильные группы и атом мышьяка. С другой стороны, в непредельных мышьякорганических соединениях создается широкая возможность различного рода воздействия атома мышьяка на кратную связь. Выявление природы этих эффектов представляет интерес для теоретической органической химии.

Химические свойства вторичных арсинов, как известно, в основном обусловлены наличием неподеленной пары электронов ($4s^2$) у атома мышьяка и сравнительно непрочной связью $\text{As}-\text{H}$. Так, диалкил-(арил)арсины легко присоединяются к непредельным органическим соединениям как ацетиленового [1], так и этиленового ряда [2], давая при этом мышьякорганические соединения весьма разнообразного состава.

Настоящая работа является логическим продолжением наших прежних исследований [3—5] и ставит целью изучить взаимодействие диалкиларсинов с некоторыми непредельными органическими соединениями, а именно, с фенилацетиленом и кротоновым альдегидом.

Реакции проводили в запаянных ампулах без растворителя в температурном интервале 24—100°C. При 100° гидроарсенирование фенилацетилена заканчивалось в течение 6—8 часов, тогда как реакции между кротоновым альдегидом и диалкиларсинами завершаются через 35—40 часов.

При взаимодействии вторичных арсинов с фенилацетиленом ожидалось образование двух изомеров (I и II):



Состав и строение полученных соединений, некоторые свойства которых приведены в табл. 1, были установлены по данным элементного анализа ИК- и ПМР-спектров. Так, исследование ИК-спектров



показало, что в них исчезает поглощение при 2200 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям тройной связи, и появляется поглощение при 1610 см^{-1} ($\nu > \text{C}=\text{C} <$), что однозначно указывает на протекающие гидроарсенирование тройной связи фенилацетиленом. притом с образованием только моноаддуктов. В спектрах также наблюдаются по-

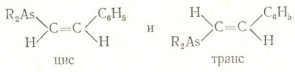
Таблица 1

1—диалкиларсинил-2-фенилэтины $\text{R}_2\text{AsCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$

R	выход, %	Т. кип. (р,мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено AR_DAS	Найдено As, \%	Формула	Вычислено As, \%
изо— C_8H_7	77,5	110—112° (1)	1,1136	1,5695	13,78	28,18, 28,21	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{As}$	28,41
H— C_6H_9	74,3	145(1,5)	1,0718	1,5562	14,41	25,98, 25,88	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{As}$	25,68
изо— C_4H_9	71,5	136—138 (1)	1,0714	1,5530	14,00	26,05, 26,07	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{As}$	25,68
H— C_6H_{11}	73,8	182—184 (1)	1,0452	1,5450	14,33	23,70, 23,43	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{As}$	23,44
изо— C_3H_{11}	72,5	162—164 (1)	1,0475	1,5455	14,29	23,70, 23,59	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{As}$	23,44

лосы поглощения, обусловленные колебаниями связи $\text{As}-\text{C}_{\text{алиф}}$. в области $560-570 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах всех соединений не были найдены частоты, подтверждающие существование метиленовых групп, что указывает на то, что присоединение идет против правила Марковникова.

Продукты гидроарсенирования, как и все аналогичные органические соединения, могут существовать в виде двух (цис- и транс-) изомеров:



В ИК-спектрах всех соединений наблюдаются полосы поглощения в области 720 и 950 см^{-1} , которые характерны для цис- и транс-изомеров соответственно. Анализ спектров ПМР по [6] продуктов гидроарсенирования также показывает, что они состоят из смеси цис-транс-изомеров (табл. 2).

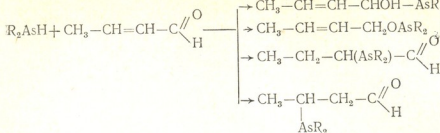
Таким образом, с помощью ИК- и ПМР-спектров исследованных веществ доказывается, что присоединение диалкиларсинов к фенилацетилену протекает за счет тройной связи против правила Марковникова с образованием смеси цис-транс-изомеров.

Более интересным оказалось исследование взаимодействия диалкиларсинов с кротоновым альдегидом. Как известно [7], вторичные арсины взаимодействуют с кетонами с образованием мышьяксодержащих третичных спиртов. В литературе отсутствуют сведения о взаимодействии диалкиларсинов с непредельными альдегидами. Исследование такого взаимодействия вызывает особенный интерес и потому, что непредельные альдегиды содержат два реакционных центра: карбонильную группу и связь $\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}\equiv\text{C}$. Поэтому мы поставили целью изучить взаимодействие вторичных арсинов с кротоновым альдегидом. Ожидали, что реакция пойдет по одному из следующих четырех направлений:

Данные ПМР-спектров продуктов гидроарсенирования фенилстилена

Таблица 2

№№	Соединения	Химические сдвиги (δ, м. д. относительно ТМС)								КССВ JAB, Гц		Соотношение изомеров	
		C ₄ H ₉	C ₃ H ₁₁	C ₄ H ₁₃	C—CH ₂ (К)	C ₄ H ₉	O—CH ₂	OH	—HC=CH—		цис		транс
									А	В		цис/транс	
1	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{As}(\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{As}(\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	0,7— 1,8 (α)	—	—	—	7,1— 7,6 (α)	—	—	6,17 6,73	7,08 6,82	12,4 —	— 17,5	2:1
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{As}(i-\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{As}(i-\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	0,7— 2,1 (α)	—	—	—	7,1— 7,6 (α)	—	—	6,18 6,72	7,05 6,88	12,6 —	— 17,6	



Выяснилось, что ИК-спектры исследуемых веществ не содержат полосы поглощения двойной С=С и С—О связей, зато появляются полосы поглощения в области 1730 см^{-1} , что соответствует карбонильной (>C=O) группировке.

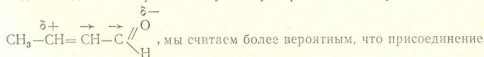
Существование альдегидных функциональных групп в исследуемых соединениях (некоторые свойства приведены в табл. 3) подтверждается и качественным анализом. Так, при взаимодействии этих веществ с аммиачным раствором гидроксида меди (II) образуется красноватый осадок — оксид меди (I).

Таблица 3

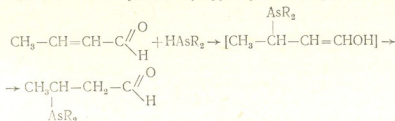
3—диалкиларсинилбутаналы $CH_3-CH(AsR_2)-CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$

№№ п/п	R	Выход, %	Т. кип. (р, мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Найде- но As, %	Формула	Вычи- слено As, %
						найде- но	Вычи- слено			
1	изо—C ₃ H ₇	69,8	119—120° (2,5)	1,5035	1,1129	61,66	61,29	35,52, 32,63	C ₁₀ H ₂₁ AsO	32,32
2	H—C ₄ H ₉	61,4	140—141 (2,5)	1,4892	1,0624	70,65	70,58	28,88, 28,97	C ₁₂ H ₂₅ AsO	28,84
3	изо—C ₃ H ₁₁	65,2	145 (1)	1,4900	1,0345	80,48	79,87	26,00, 26,09	C ₁₄ H ₂₉ AsO	26,04

Таким же образом, нами показано, что при взаимодействии диалкиларсинов с кротоновым альдегидом присоединение идет по двойной С=С связи. Принимая во внимание тот факт, что в кротоновом альдегиде вследствие сопряжения существует разделение зарядов



диалкиларсина идет в β-положение. Можно допустить, однако, и 1,4-присоединение с последующей перегруппировкой непредельного спирта:





Исследование в этом направлении продолжается. Учитывая, что диалкиларсины токсичны, легко окисляются, а низкие представители самовоспламеняются на воздухе, работы по синтезу и выделению целевых продуктов проводили в атмосфере сухого инертного газа (азот, аргон, углекислый газ). Используя в работе вторичные арсины получали по методике [1]. ИК-спектры исследуемых образцов снимали на спектрометре «Perkin Elmer» в области 400—600 см⁻¹ в виде суспензии в вазелиновом масле, а ПМР-спектры — на ЯМР-спектрометре «Varian DA-60» с рабочей частотой 60 Мгц, в растворе ССl₄. Химические сдвиги измеряли относительно ТМС, использованного в качестве внутреннего стандарта. При расчете молекулярной рефракции принимали AR_D[As] 11.55 см³ [8].

Синтез 1-диизопропиларсинил-2-фенилэтана. Смесь, из 5,0 г пропиларсина и 3,15 г фенилацетилену запаивали в ампулу и нагревали 6 часов при температуре кипения воды. После двукратной перегонки продукта получали 6,2 г (77.5%) бесцветной жидкости с т. кип. 110—112°C (1 мм), n_D²⁰ 1,5695, d₄²⁰ 1,1136. Найдено, %: As 28,18; 28,21. C₁₄H₂₁. Вычислено, %: As 28,41.

Таким же путем синтезированы и другие продукты гидроарсенирования фенилацетилену (табл. 1).

Синтез 3-диизопропиларсинилбутанала. В ампуле смешивали 5,0 г диизопропиларсина и 2,0 г крстонового альдегида и после запаивания нагревали 36 часов при температуре 90—100°C. В результате двукратной перегонки выделили 5,0 г (69.8%) бесцветной жидкости с т. кип. 119—120° (1,5 мм), n_D²⁰ 1,5035, d₄²⁰ 1,1179. Найдено, %: As 32,52; 32,63; C₁₀H₂₁ AsO. Вычислено, % As 32,32.

Таким же путем получены и другие 3-диалкиларсинилбутаналы (Табл. 3).

Тбилисский государственный университет.
Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова,

Поступило 6.IV.1979

რ. ზიზაშვილი, ნ. ბურბანიძე, ბ. ჩაინოპალაძე, ი. იმეჯია, ზ. ჩაჩაბაძე

ფენილაცეტილენისა და კროტონის ალდეჰიდის ჰიდროარსინირება

რეზიუმე

მეორადი არსინები ადვილად უერთდებიან არანაჯერი რიგის ორგანულ ნერთებს სხვადასხვა შედგენილობის დარიშხანორგანულ ნიეთიერებების წარმოქმნით. დარიშხანის (III) შემცველი არანაჯერი ორგანული ნერთების შესწავლის მიზნით, მიზანშეწონილად იქნა ჩათვლილი დიალიკლარსინების ურთიერთქმედების შესწავლა ფენილაცეტილენთან და კროტონის ალდეჰიდთან.

რეაქციები ტარდებოდა შემერწილ ამპულებში გამხსნელის გარეშე 24—100°C-ის პირობებში. ოპტიმალური ტემპერატურა აღმოჩნდა 100°C. ამ ტემპერატურაზე ფენილაცეტილენის ჰიდროარსინირება მთავრდება 6—8 საათის, ხოლო კროტონის ალდეჰიდისა — 35—40 საათის განმავლობაში.

საკვლევ ნერთთა იწ- და ბირთვული ჰმრ-სპექტრების დაზმარებით მტკიცდება, რომ დიალიკლარსინების მიერთება ფენილაცეტილენთან მიმდინარეობს

სამმაგი ბმის ხარჯზე მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგოდ ცის-ტრანს-არსო-მერების ნარევის წარმოქმნით, ხოლო კროტონის ალდეჰიდთან $C=C$ ბმის ხარჯზე დარიშხანშემცველი ალდეჰიდების წარმოქმნით.



R. GIGAURI, N. CURGENIDZE, B. CHERNOKAL'SKIY, M. INDZHIYA,
G. CHACHAVA

HYDROARSENATING OF PHENYLACETYLENE AND CROTONALDEHYDE

Summary

As it is known secondary arsines are easily added to the unsaturated organic compounds both of acetylene and ethylene series giving arseno-organic compounds of extremely various composition. In this connection and continuing our previous studies of arsenium unsaturated organic compounds (III) it seemed expedient to study the interaction between dialkyl arsines with phenyl acetylene and crotonaldehyde.

The reactions proceeded in sealed ampoules without a solvent in the temperature range from 24 to 100°C. The temperature of 100°C was found to be optimal. At this temperature hydroarsenating of phenyl acetylene finishes during 6-8 hours and that of crotonaldehyde during 35-40 hours.

Using IR—and PMR—spectra of the studied substances it is proved that addition of dialkylarsines to phenyl acetylene occurs due to a triple bond contrary to Markownikov's rule with formation of a mixture of cis—trans— isomers and crotonaldehyde due to $C=C$ bond with the formation of arsenic containing aldehydes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Кудрявцева Л. В. Изв. АН СССР, серия химическая, 9, 1973 (1969).
2. Mann F. G., Wilkinson A. J. J. Chem. Soc., 3336, (1957); C. A. 52, 4648, (1957)
3. Гигаური Р. Д., Гургенидзе Н. И., Чернокальский Б. Д., Чачава Г. Н. ЖОХ, 47, 387 (1977).
4. Гигаური Р. Д., Гургенидзе Н. И., Чернокальский Б. Д., Бурдуладзе О. О. Сообщ. АН ГССР, 82, 2, 369 (1976).
5. Гургенидзе Н. И., Гигаური Р. Д., Чернокальский Б. Д., Чачава Г. Н., ЖОХ, 47, 411 (1977).
6. Ионин Б. И., Ершов Б. А. ЯМР—спектроскопия в органической химии, Изд. «Химия», Л. О., 1249 (1967).
7. Dub M. Organometallic Compounds. Springer—Verlag, Heidelberg, New—York, vol. 111. 37 (1972).
8. Справочник химика, Изд. «Химия», М.—Л., 1, 394 (1966).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42:538.615

В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, Л. П. ШИШКИН

СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C СПИРОХРОМЕНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА. СИЛЬНОПОЛЬНАЯ ОБЛАСТЬ СПЕКТРА

Исследование спирохроменов производилось в растворах. Для приготовления растворов спирохроменов (рис. 1) использовались следующие растворители: хлороформ- D , бензол- D_6 , ацетон- D_6 (дейтерированные растворители фирмы Stohler Isotop Chemicals). Все исследованные растворы были насыщенными при температуре съемки спектров равной $+40^\circ\text{C}$. Использование дейтерированных растворителей было связано с применением метода ядерной стабилизации по сигналу резонанса дейтерия. Сигналы резонанса ядер углерода растворителей использовались в качестве внутренних эталонов. Последующий вывод информации о положении резонансных линий поглощения ядер

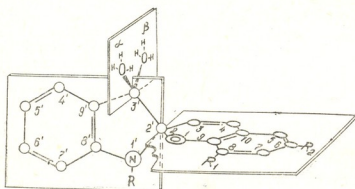


Рис. 1. Молекула спирохромена в «закрытой» форме.

углерода в цифровом виде позволил легко привести все химические сдвиги резонансных линий к тетраметилсилану (ТМС) как универсальному эталону.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировались на спектрометре «WP-89/FT Bruker» в условиях широкополосного подавления взаимодействия ядер ^{13}C — ^1H . В этом случае, как известно [1], получаются спектры «первого порядка» без мультиплетной структуры, обусловленной расщеплением резонансных линий ядер углерода при их взаимодействии с протонами.

Прибегать к методике «внерезонансного подавления» [2] взаимодействия ^{13}C — ^1H , при которой может быть получена информация о том, с каким количеством протонов связано данное ядро углерода, не было необходимости. Действительно, в слабополюсной части спектра

(рис. 2) расположены резонансные линии ядер углерода в положениях 3, 4, 5, 6, 7, 8, 4', 5', 6' и 7'. И каждый из этих атомов углерода связан с одним протоном, а отличить эти линии от резонансных линий поглощения, соответствующих непротонированным атомам углерода, легко за счет существенной разницы в интенсивностях, вызванной отсутствием ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) для непрото-

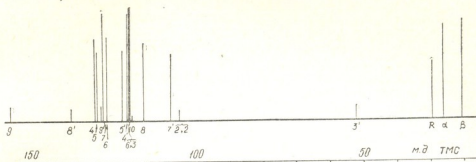


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C молекулы спирохромена в «закрытой» форме. Насыщенный раствор в дейтеробензоле; температура $+40^\circ\text{C}$.

нированных атомов углерода. Что касается сильнополюсной области спектра, в которой наблюдаются резонансные линии поглощения атомов углерода с электронной гибридизацией, близкой к sp^3 , то в этом случае непротонированные атомы углерода также дают резонансные линии существенно меньшей интенсивности, а отнесение сигналов, соответствующих резонансу ядер углерода метильных групп α и β и ядер углерода алкильных радикалов при атоме азота $1'$, не вызывает никаких трудностей.

Все рассматриваемые ниже спектры ЯМР ^{13}C относятся к молекулам спирохроменов индолинового ряда в «закрытой» (неокрашенной) форме, т. к. спектры регистрировались непосредственно после приготовления растворов без УФ облучения при температуре $+40^\circ\text{C}$.

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯДЕР УГЛЕРОДА

Сигналы магнитного резонанса ядер углерода неароматических атомов (четвертичных атомов углерода с электронной гибридизацией, близкой к sp^3), находящихся в положениях 2,2' и 3', должны наблюдаться в сильнополюсной части спектра. Их интенсивность будет малой из-за отсутствия ЯЭО. Сигналы резонанса ядер углерода α - и β -метильных групп, а также метильной и метиленовой групп радикала R будут наблюдаться в той же части спектра, но иметь относительно большую интенсивность из-за наличия у них ЯЭО.

Выделение в этой области сигналов резонансного поглощения ядер углерода метильных групп α и β не составило особого труда, т. к. имелась возможность сравнить спектры для спирохроменов, отличающихся характером радикала R (алкил- и фенил-замещенных). Как и следовало ожидать (в работе [3] была показана магнитная неэквивалентность протонов этих метильных групп), разница в химических сдвигах для ядер углерода в метильных группах α и β существенная и составляет приблизительно 6 миллионных долей (м. д.). Окончательное отнесение соответствующих резонансных линий было проведено на основе данных по селективному измерению времен спин — решеточной

релаксации ядер углерода. Применительно к отнесению сигналов протонного магнитного резонанса эта методика описана в [4]. В настоящем случае следует отметить только то обстоятельство, что если для протонов процесс спин-решеточной релаксации определяется диполь-дипольным взаимодействием, и времена релаксации пропорциональны характеристическим частотам вращения метильных групп, то для ядер углерода в процессы релаксации большой вклад может вносить спин-вращательное взаимодействие, для которого взаимосвязь между временами релаксации и частотами вращения обратно пропорциональна.

Нами получены следующие значения времен релаксации ядер углерода: $3,5 \pm 0,5$ сек для ядра с химическим сдвигом приблизительно 26 м. д. и $2,5 \pm 0,5$ сек для ядра с химическим сдвигом 20 м. д. Допуская, что основным механизмом релаксации ядер углерода метильных группа α и β является диполь-дипольное взаимодействие и учитывая, что заторможенным будет вращение β -метильной группы, можно отнести сигнал резонансного поглощения при 26 м. д. к α -метильной группе, а при 20 м. д. — к β -метильной. Отметим, что такое отнесение сигналов не противоречит отнесению, проведенному для спектров протонного резонанса.

Для строгого обоснования проведенного отнесения необходимо показать, что основным механизмом релаксации является действительно диполь-дипольное взаимодействие. В том случае, если ядро углерода релаксирует благодаря тому же взаимодействию, что и протоны в той же метильной группе, справедливо следующее отношение между временами релаксации ядер углеродов и протонов:

$$T_{1(c)} = 13,8 T_{1(n)}$$

Это соотношение легко получить, используя известные выражения для времен релаксации и геометрию пространственного строения метильной группы. При сравнении полученных значений времен $T_{1(c)}$ с определенными ранее в работе [4] значениями $T_{1(n)}$ имеем для ядер углерода $T_{1(d)} = 0,32 \pm 0,02$ сек и $T_{1(\beta)} = 0,180 \pm 0,015$ сек. Соотношение $T_{1(c)}$ и $T_{1(n)}$ (в пределах экспериментальных погрешностей) выполняется только для β -метильной группы. Эффективное увеличение скорости релаксации для ядер углерода α -метильной группы, по всей видимости, связано с ощутимым вкладом в релаксацию ядер углерода еще и спин-вращательное взаимодействие, хотя и в этом случае диполь-дипольный механизм релаксации, несомненно, является доминирующим. В противном случае время релаксации рассматриваемого ядра углерода было бы значительно меньше полученного значения. Отсутствие вклада, спин-вращательного механизма в эффект релаксации ядра β -метильной группы подтверждается тем, что вращение β -метильной группы является более медленным по сравнению с вращением α -метильной группы.

Химический сдвиг ядра углерода β -метильной группы для незамещенных в хромоновой части соединений с $R = CH_3$ равен 20,3 м. д., а для всех остальных исследованных нами спирохромонов значение химического сдвига постоянно и составляет 20 м. д. Для ядра углерода α -метильной группы значение химического сдвига хотя и слабо, но зависит как от заместителей в хромоновой части молекулы, так и от характера радикала R.

Отнесение резонансных линий, соответствующих ядрам углерода в метильной и метиленовых группах радикала R, было проведено на основании общих правил [5]. Тем не менее, небезынтересно рассмотреть полученные результаты на основании имеющихся данных по химическим сдвигам ядер углерода в алканах.



Рассмотрим молекулу спирохромена с алкильным радикалом при атоме азота в положении I' как монозамещенный алкан $\text{XCH}_2(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. В такой простой модели расчет химических сдвигов метильного и метиленовых ядер углерода можно провести по схеме Линдемана-Адамса [6], согласно которой химический сдвиг К-го ядра

$$\text{углерода есть } \delta_K = B_S + \sum_{M=2}^4 D_M A_{SM} + \gamma_S N_{K3} + \delta_S N_{K4}, \text{ где } B_S, A_{SM}, \gamma_S \text{ и } \delta_S \text{ это}$$

известные постоянные; N_{Kp} число атомов углерода, находящихся на расстоянии P связей от К-го ядра углерода. D_M — число атомов углерода, непосредственно соединенных с К-тым ядром и имеющих по M углеродных заместителей; S — число ядер углерода, связанных с К-тым ядром. Схема Линдемана-Адамса дает возможность предвычислить значения химических сдвигов с точностью $\pm 0,8$ м. д. В данном случае схему Линдемана-Адамса следует расширить путем учета влияния «заместителя» X на химические сдвиги ближайших трех ядер углерода радикала R. Отметим, что ограничение влияния «заместителя» X только на три ближайших ядра углерода является обычным при рассмотрении влияния заместителей на алканы [7].

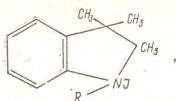
Обозначим соответствующие влиянию «заместителя» X инкременты через X_1, X_2 и X_3 (цифровой индекс показывает на какой атом углерода радикала R оказывает влияние данный инкремент). В табл. 1 приводятся экспериментальные данные по химическим сдвигам ядер углерода радикала R в сопоставлении с результатами расчета. При расчете инкременты вводились аддитивно, причем X считался «неуглеродным заместителем» [7, 8]. Установлено, что расчет по схеме, где «заместитель» X считается углеродным, приводит к недопустимо большому разбросу значений инкрементов X_1, X_2 и X_3 .

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. В пределах погрешностей эксперимента химические сдвиги ядер углерода радикала R не зависят от растворителя и вида заместителя в хромоновой части молекулы спирохромена.

Хорошая сходимость величин инкрементов (полученные средние значения составляют: $X_1 = 21,2 \pm 0,8$; $X_2 = -3,35 \pm 0,3$ и $X_3 = -5,05 \pm 0,3$) для алкильных радикалов с разным числом атомов углерода и тот факт, что величины расхождений между экспериментальными и расчетными химическими сдвигами ядер углерода, предположительно не испытывающих влияния «заместителя» X, не выходят из пределов, характерных для исходной аддитивной схемы погрешностей, указывают на правомерность применения модификации аддитивной схемы для данного случая.

Таким образом, экранирование ближайших к атому азота (положение I') ядер углерода обусловлено чисто электронными эффектами и может быть количественно охарактеризовано значениями инкрементов X_1, X_2 и X_3 . Следует отметить, что эти величины связаны не только с электронным состоянием атома азота в положении I', но и с электронным строением всей молекулы спирохромена.

При рассмотрении спектров ЯМР ^{13}C спирохроменов видно, что в сильнополюсной области наблюдается только один сигнал относительной малой интенсивности. Это можно объяснить следующим образом: т. к. дезэкранирующее влияние атома кислорода в положении I и атома азота в положении I' на химический сдвиг ядер углерода в положении 2,2' должно быть весьма значительно, то в сильнополюсной области может наблюдаться только сигнал резонансного поглощения ядра углерода в положении 3'. Косвенным подтверждением этого отношения является спектр ЯМР ^{13}C соединения



для которого сигнал резонансного поглощения ядра углерода в положении 3' наблюдается в той же области.

Величина химического сдвига линии поглощения ядра углерода в положении 3' составляет приблизительно 52 м. д. и практически не зависит от заместителей в хроеновой части молекулы спирохромена.

Таблица 1

Радикал R	Химические сдвиги ядер углерода, м.д. ^{а)}		И н к р е м е н т ы			Δ ^{б)}
	эксперимент	расчет	X ₁	X ₂	X ₃	
CH ₃ X	29,10	6,80 + X ₁	22,30			
CH ₃ CH ₂ CH ₂ X	11,65 22,06 45,36	16,36 + X ₃ 25,09 + X ₂ 25,09 + X ₁	20,27	-3,03		-4,71
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ X	13,68 20,04 31,11 43,34	13,86 25,09 + X ₃ 34,84 + X ₂ 22,10 + X ₁	21,24	-3,73		-0,18 -5,05
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ X	13,86 22,37 29,47 28,65 43,66	13,86 22,59 34,84 + X ₃ 31,85 + X ₂ 22,59 + X ₁	21,07	-3,20		0,00 -0,22
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ X	29,47 28,65 43,66	34,84 + X ₃ 31,85 + X ₂ 22,59 + X ₁				-5,37

^{а)} Приведенные экспериментальные химические сдвиги ядер углерода алкильного радикала R усреднены по образцам в различных растворителях (разброс не превышает 0,005 м.д.) и с различным замещением в хроеновой части молекулы (разброс не превышает 0,01 м.д.).

^{б)} Расхождение экспериментальных и рассчитанных значений химических сдвигов ядер углерода радикала R, удаленных более чем на три связи от X (т. е. от ядра азота в положении 1').

от характера радикала R и растворителей. Интересен следующий амплитудная интенсивность линии резонансного поглощения этого ядра увеличивается с ростом массы радикала R (вне зависимости от его структуры), а интегральная интенсивность остается постоянной. Этот результат позволяет дать качественную картину релаксационных процессов, характерных для ядра углерода в положении 3'.

С увеличением массы радикала R растет вероятность вращения всей молекулы спиروهромена вокруг мгновенных осей, проходящих вблизи рассматриваемого ядра углерода. Ввиду того, что интегральная интенсивность линий поглощения остается постоянной (в рамках использованной нормировки), в первом приближении можно считать фактор ЯЭО постоянным, т. е. изменение скорости диполь-дипольного механизма релаксации компенсируется изменениями вкладов других механизмов релаксации. Для рассматриваемого ядра углерода изменение вероятности вращения вокруг тех или иных осей приведет к изменению вклада в релаксацию не только диполь-дипольного, но и других механизмов, т. е. в данном случае результаты [9] о доминировании диполь-дипольного механизма релаксации неприменимы. Известно [10], что в пределе «сужения линии», т. е. когда частота резонанса много меньше частоты вращения, и в случае доминирующего спин-вращательного механизма релаксации при преимущественном вращении вдоль оси, проходящей вблизи релаксирующего ядра, скорость релаксации уменьшается [11]. Это приводит к сужению линий, т. е. к увеличению амплитудной интенсивности при постоянной интегральной.

Для ядер углерода в положении 3' диполь-дипольный и спин-вращательный механизм релаксации являются конкурирующими в том смысле, что первый приводит к уширению линии поглощения, а второй — к ее сужению. Установленное монотонное сужение линии с ростом массы радикала R указывает на доминирующий характер спин-вращательного взаимодействия для данного ядра.

На основе рассмотрения сильнополюсной части ЯМР спектра ¹³C растворов спиروهроменов можно утверждать, что их спектральные характеристики определяются, в основном, структурой молекулы и мало зависят от вида растворителя.

Институт фармакохимии им.
И. Г. Кутателадзе АН ГССР,
Республиканский центр спектроскопии
ядерного магнитного резонанса,
Институт кибернетики АН ГССР

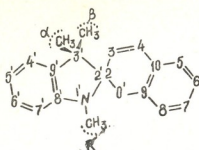
Поступило 12.VII.1979

ბ. ციციშვილი, ლ. შიშკინი

ბიომედიკალური მკვლევარების ინსტიტუტის სამეცნიერო ცენტრის
სპიროქრომენების, სამეცნიერო მუშაობის ნაწილი

რეზიუმე

შესწავლილია ინდოლინური რიგის სპიროქრომენების „დახურული“ ფორმის ხსნარები.



გამსწელებად ნახშირი იყო: დეიტერობენზოლი, დეიტეროაცეტონი და დეიტეროქლოროფორმი. სპექტრების რეგისტრირება ტარდებოდა სპექტრომეტრზე "WP-80/FT Bruker".

სპექტრის მაღალი ველის ნაწილს შეადგენენ 3'-ში მყოფი ნახშირბადატომის ბირთვის 3'-ის მეთილის ჯგუფის და R რადიკალის ბირთვების რეზონანსული ხაზები. R რადიკალის ბირთვის რეზონანსული ხაზები გამოყოფილია სხვადასხვა R-ის მქონე სპიროქრომენების სპექტრების შედარებით და გამოანგარიშებათა საფუძველზე ჩატარებულია მიკუთვნებანი ჩვენს მიერ გაფართოებული ლინდემან-ადამსის სქემაში. გაფართოება გამოიხატება ინკრემენტების შემოტანაში, რომლებიც ითვალისწინებს აზოტის ბირთვებს.

მიკუთვნება და განსხვავება 3'-ში არსებული მეთილის ჯგუფის რეზონანსული ხაზებისა ჩატარებული იქნა ბირთვების სპინურ-მესერული რელაქსაციის დროის სელექტიური ვაზომებით.

მოლეკულის გეომეტრიის გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ ერთ-ერთი ჯგუფის (β) ბრუნვა გაძნელებულია სივრცული ფაქტორებით. 3' ბირთვის რეზონანსული ხაზის მიკუთვნება ჩატარებულია ლიტერატურაში ცნობილი მონაცემების საფუძველზე და ანალოგიური ფრაგმენტების მქონე ნივთიერებების სპექტრებთან შედარებით. გამსწელები და ჩამნაცვლებლები R₁ და R₂ განზილული ხაზების შეცვლაზე სპექტრში პრაქტიკულად გავლენას არ ახდენენ.

დადგენილია, რომ არსებობს დამოკიდებულება 3'-ბირთვის ხაზის ამპლიტუდასა და R-ის მასას შორის.

V. G. TSITSISHVILI, L. P. SHISHKIN

NMR-SPECTRA OF ¹³C SPIROCHROMENS OF THE INDOLINE SERIES, A STRONG FIELD RANGE OF THE SPECTRUM

Summary

We have studied solutions of spirochromens of the indoline series in the «closed» form.

Deuterobenzene, deuterioacetone and deuteriochloroform were used as solvents. Spectra were registered by a spectrometer «WP-80/FT Bruker». A strong field portion of the spectrum consists of resonances of lines of nuclei 3', nuclei of methyl groups at 3' and nuclei of the radical R. The resonances of the line of the radical R nuclei were isolated by a comparison of spectra of spirochromens with different R and attributed on the basis of

calculations by means of a widened by us scheme of Lindeman-Adams. Widening consisted in introduction of increments taking into account the electron state of nitrogen nucleus.

Attributing and distinguishing of resonance lines of methyl groups at 3' were carried out on the basis of selective measurements of the time of spin lattice relaxation of nuclei. The studies of the molecule geometry has shown that rotation of one of the groups (β) is made difficult due to steric factors.

Attributing of the resonance line of the nucleus 3' was made on the basis of the available data in the literature and comparison with attributed spectra of substances having similar fragments.

The kind of solvents and substitutes R^1 and R^2 , respectively, does not practically influence the shift of the considered lines. The dependence of the amplitude of the nucleus 3' amplitude on the mass of R has been found.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ernst R. R. J. Chem. Phys., 45, 3845 (1966)
2. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. «Мир», М., 1973.
3. Джапаридзе К. Г., Павленишвили И. Я., Цицишвили В. Г., Майсурадзе Д. П. Сообщения АН ГССР, 70, 2, 349, (1973).
4. Джапаридзе К. Г., Цицишвили В. Г., Шишкин Л. П. Сообщения АН ГССР, 92, 3 (1978).
5. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. «Мир», М., 1975.
6. Lindeman L. P., Adams J. Q. Anal. Chem, 43, 1245 (1971).
7. Cheney B. V., Grant D. M. J. Am. Chem. Soc., 89, 5913 (1967).
8. Mason J. J. Chem. Soc., (A), 1038 (1971).
9. Allerhand A., Doddrell D., Komorski E. J. Chem. Phys., 55, 189 (1971).
10. Hubbard P. S. Phys. Rev., 131, 1155(1963).
11. Levy G. C., Cargioli J. D. J. Am. Chem. Soc., 95, 1527 (1973).

УДК 541.135.6

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

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ГИДРОКСИЛАМИНА В НЕВОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Полярнографическое поведение гидроксилламина [1—6] и вольтамперометрия последнего на вращающихся твердых микроэлектродах [7—9] изучены, в основном, в водных растворах. Лишь одно сообщение [10] посвящено исследованию хронопотенциометрии гидроксилламина в диметилсульфоксиде в условиях окисления NH_2OH на платиновом и золотом электродах.

В настоящем сообщении представлены результаты изучения вольтамперометрии гидроксилламина на вращающихся микродисковых электродах из меди, цинка, кадмия, олова, никеля, титана, вольфрама и амальгамированной меди в безводных этаноле, диметилформамиде (ДМФ) и диметилсульфоксиде (ДМСО).

Вольтамперометрические измерения на вышеупомянутых особо чистых металлах производились с помощью электронного полярографа ОН-105 (венгерской фирмы «Раделкис») в закрытых ячейках в атмосфере аргона. Все применявшиеся в работе твердые реактивы были дважды перекристаллизованы из бидистиллята и тщательно просушены. В качестве электрода сравнения применялся водный насыщенный каломельный электрод.

Очистка растворителей производилась следующим образом.

Этанол вначале кипятился с обратным холодильником над оксидом кальция (предварительно прокаленной при $900\text{—}950^\circ$ в течение суток) 8—9 часов, после чего подвергался перегонке. Затем небольшое количество предварительно просушенного таким образом спирта нагревалось с магниевой стружкой и йодом до полного превращения магния в этилат магния. После этого добавлялось остальное количество предварительно осушенного этанола, смесь кипятилась с обратным холодильником в течение часа, после чего производилась перегонка.

ДМФ в течение 10 часов встряхивался с предварительно прокаленным сульфатом меди, после чего подвергался двукратной перегонке в токе аргона.

ДМСО в течение 10 часов встряхивался с молекулярными ситами типа 4А, предварительно активированными прокаливанием при 200° . Далее растворитель пропусклся через колонку, заполненную цеолитом вышеуказанного типа (также предварительно активированным), после чего перегонялся при $50\text{—}55^\circ$ и давлении $(1\text{—}3) \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Средняя фракция дистиллята отбиралась в специальные вакуумные колбы и использовалась для приготовления рабочих растворов.

К измерениям электроды готовились следующим образом. Вначале они полировались тонким стеклянным порошком, после чего обрабатывались смесью азотной и уксусной кислот (цинк и кадмий), азотной кислотой (медь), серной кислотой (олово), щелочью (никель, ти-

тан, вольфрам). После этого электроды подвергались катодной поляризации в растворе фона с одновременной продувкой ячейки аргоном в течение 1,5—2 часов при потенциалах: — 1,0 В (никель, вольфрам), — 1,3—1,5 В (цинк, кадмий, медь, олово, титан). Медный электрод амальгамировался специально очищенной ртутью предварительно протравленной азотной кислотой меди.

На всех изученных электродах гидроксилламин образует по одной волне, соответствующей (во всех трех растворителях) восстановлению молекулярной формы NH_2OH до иона аммония. Волны — необратимые, подчиняющиеся закономерностям смешанной кинетики (о чем свидетельствуют высокие значения угловых коэффициентов полулогарифмических зависимостей (0,12—0,37) и отклонение зависимостей

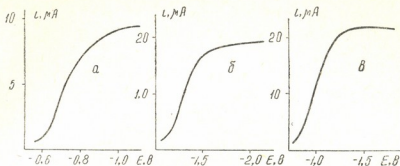


Рис. 1. Вольтамперограммы NH_2OH на никелевом электроде в неводных органических растворителях. 1140 об/мин., 20° ; а — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 0,1 М NaClO_4 ; $2 \cdot 10^{-3}$ М NH_2OHCl ; б — ДМСО; 0,1 М LiClO_4 ; $8 \cdot 10^{-3}$ М NH_2OHCl ; в — ДМФ; 0,1 М NaClO_4 ; $4 \cdot 10^{-3}$ М NH_2OHCl

предельных токов от скорости вращения электродов от прямолнейных с ростом числа оборотов последних). На рис. 1 и 2 показаны вольтамперограммы NH_2OH , снятые на никелевом и цинковом микроэлектродах в этаноле, ДМФ и ДМСО.

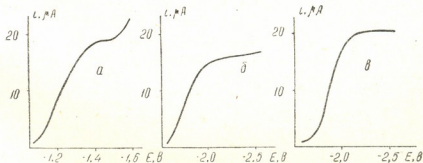


Рис. 2. Вольтамперограммы NH_2OH на цинковом электроде в неводных органических растворителях. 1140 об/мин., 20° ; а — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 0,1 М NaClO_4 ; $4 \cdot 10^{-3}$ М NH_2OHCl ; б — ДМСО; 0,1 М LiClO_4 ; $8 \cdot 10^{-3}$ М NH_2OHCl ; в — ДМФ; 0,1 М NaClO_4 ; $4 \cdot 10^{-3}$ М NH_2OHCl

Ниже приводятся значения потенциалов полуволны $E_{1/2}$ NH_2OH (в В) на изученных нами электродах в четырех растворителях — воде (значения взяты из [9]), этаноле, ДМФ и ДМСО.



	Вода (0,1M NaCl)	Этанол (0,1M NaClO ₄)	ДМФ (0,1M NaClO ₄)	ДМСО (0,1M LiClO ₄)
Ni	-0,73	-0,71	-1,00	-1,31
Cu	-1,17	-1,24	-1,40	-1,38
Ti	-1,25	-1,04	-2,11	-2,06
Zn	-1,29	-1,22	-1,87	-1,79
Cd	-1,40		-1,94	-1,86
Cu(Ag)-Hg	-1,47		-1,86	-2,22
Sn		-0,85	-1,66	-1,60
W	-0,66		-1,55	

Из этих данных видно, что значения $E_{1/2}$ гидроксилamina в протонных растворителях — воде и этаноле на различных электродах близки друг к другу. В апротонных растворителях — ДМФ и ДМСО значения $E_{1/2}$ NH_2OH заметно отрицательнее. Результаты проведенных нами ранее исследований препаративного электровосстановления гидроксилamina во всех четырех упомянутых растворителях [11] показывают, что данный процесс во всех случаях протекает весьма интенсивно: выход продуктов восстановления — аммиака или иона NH_4^+ близки или равны количественному. Таким образом, изменение природы растворителя не оказывает заметного влияния на осуществление процесса электровосстановления гидроксилamina: несмотря на сдвиг значений $E_{1/2}$ NH_2OH в отрицательную сторону в апротонных средах, процесс и в этих условиях протекает с высокими выходами продукта.

По известному методу, предложенному для процессов, протекающих в режиме смешанной кинетики [12], были рассчитаны константы скорости данного процесса. Из выражения для предельного тока i :

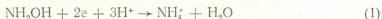
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkc} + \frac{1,61 \nu^{1/6}}{nFD^{2/3}c} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

(где n — число электронов, F — число Фарадея, k — константа скорости, c — концентрация деполяризатора, ν — кинематическая вязкость, D — коэффициент диффузии, ω — число оборотов электрода) с помощью экстраполяции прямой зависимости $1/i - 1/\sqrt{\omega}$ к $\omega \rightarrow \infty$ определяется значение предельного кинетического тока $i_k = nFkc$ и далее — константа скорости. Ниже приводятся значения констант скорости k_0 для некоторых случаев, в которых были получены четкие зависимости $1/i - 1/\sqrt{\omega}$.

Вода (0,1M NaCl)	Этанол (0,1M NaClO ₄)
Ni; $k_0 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ см/сек	Ni; $k_0 = 0,72 \cdot 10^{-10}$ см/сек
ДМФ (0,1M NaClO ₄)	ДМСО (0,1M LiClO ₄)
Ni; $k_0 = 1,06 \cdot 10^{-6}$ см/сек	Ni; $k_0 = 0,91 \cdot 10^{-12}$ см/сек
W; $k_0 = 1,96 \cdot 10^{-7}$ см/сек	Ti; $k_0 = 2,22 \cdot 10^{-13}$ см/сек
Ti; $k_0 = 1,59 \cdot 10^{-13}$ см/сек	Cu; $k_0 = 0,95 \cdot 10^{-11}$ см/сек
Zn; $k_0 = 2,80 \cdot 10^{-12}$ см/сек	Zn; $k_0 = 1,84 \cdot 10^{-11}$ см/сек

Заметная разница в значениях k_0 для некоторых металлов в различных растворителях связана, прежде всего, с разными значениями αn .

Факт отсутствия сильного влияния природы растворителя на процесс электровосстановления гидроксилamina связан, во-первых, со значительно невысокой потребностью рассматриваемого процесса



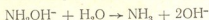
в ионах водорода, а также с тем обстоятельством, что в качестве деполаризатора нами использовалась соль NH_2OH , катион который — NH_3OH^+ сам является донором протонов. Одной из причин влияния природы растворителя на скорость электродных процессов является также изменение энергии сольватации реагирующей частицы и, как следствие, изменение величины стандартного электродного потенциала процесса. В случае восстановления молекулярного NH_2OH это обстоятельство не должно существенно влиять на константу скорости процесса, поскольку сольватация молекул (даже полярных) в различных растворителях, как известно, невелика. Слабо влияет на значение константы скорости рассматриваемого процесса и факт изменения толщины плотной части двойного слоя с изменением природы растворителя. Молекула NH_2OH занимает в двойном слое, очевидно, цис-положение, т. е. ориентирована по отношению к отрицательно заряженной поверхности электрода положительными концами — атомами водорода (подобная транс-цис-переориентация молекулы NH_2OH из транс-конформации в основном колебательном состоянии не связана со значительными энергетическими затратами; транс-цис-барьер составляет всего 12 ккал/моль [13]). Поскольку, учитывая геометрические размеры молекулы NH_2OH в цис-конформации [13], расстояния от атомов N и O до поверхности электрода меньше 1 Å, можно заключить, что во всех изученных растворителях она будет находиться в плотной части двойного слоя.

Процесс электровосстановления гидроксилamina во всех изученных растворителях характеризуется высоким перенапряжением (величина т. н. «полярнографического перенапряжения», т. е. разницы между значениями $E_{1/2}$ и стандартного электродного потенциала, в ряде случаев превышает 1,5 В). Это обстоятельство кажется несколько странным с учетом того факта, что при восстановлении NH_2OH в NH_3 происходит лишь разрыв относительно слабой связи N—O (энергия диссоциации данной связи в молекуле NH_2OH равна 61 ккал/моль [14]). Причины высокого перенапряжения в рассматриваемом процессе в литературе не обсуждались. Между тем, полученные в работе [13] результаты подробного расчета параметров электронной структуры молекулы NH_2OH с помощью неэмпирического (*ab initio*) метода показывают, что энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) 8а данной молекулы в обеих конформациях имеют очень высокие значения (10,9—11,2 эВ). Таким образом, высокое перенапряжение процесса электровосстановления гидроксилamina может быть связано с высоким значением энергии НСМО NH_2OH , на которую помещается электрон при восстановлении. В связи с этим интересно отметить, что с наименьшим перенапряжением NH_2OH восстанавливается на электродах из металлов, имеющих высокие значения энергии Ферми, в частности, на меди и никеле. Ясно, что на этих металлах для осуществления переноса электрона на НСМО NH_2OH требуется меньшее перенапряжение, чем в случае других металлов.

Таким образом, механизм электровосстановления гидроксилamina включает первоначальное образование неустойчивого анион-радикала:



разлагающегося в водной среде по реакции:



или в апротонной среде:



В водных растворах, как было показано нами ранее [9], возможно восстановление NH_2OH и с помощью атомарного водорода в случае электродов из металлов, хорошо адсорбирующих атомы H.

С помощью результатов вольтамперометрических измерений на вращающихся электродах нами вычислены значения коэффициентов диффузии NH_2OH в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и в водных растворах. Значения D определялись из углов наклона зависимостей $1/i - 1/\sqrt{\omega}$ (уравнение (1)). Средние значения $D_{\text{NH}_2\text{OH}}$, полученные из отдельных значений для разных электродов, равны:

	ДМФ	ДМСО	Вода
	(0,1M NaClO_4)	(0,1M LiClO_4)	(0,1M NaCl)
$D_{\text{NH}_2\text{OH}}, \text{см}^2/\text{сек}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$0,42 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-5}$

Значение $D_{\text{NH}_2\text{OH}}$ для водных растворов находится в хорошем согласии с аналогичными значениями, полученными другими методами: $2,9 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{сек}$, $2,54 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{сек}$ и $2,36 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{сек}$ [15—17]. Значение $D_{\text{NH}_2\text{OH}}$ в ДМСО также близко к аналогичной величине, полученной в работе [10] и равной $(0,17 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{сек}$. Сведений о значении $D_{\text{NH}_2\text{OH}}$ в ДМФ в литературе не имеется.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 18.IV.1979

რ. კვარაცხელია, თ. ზაბრიამ-შაბაპარიანი

პირობისა და მისი მახასიათებელი უწყლო ორგანული გამსხვავების

რეზიუმე

შესწავლილია ჰიდროქსილამინის ელექტროქიმიური აღდგენა უწყლო ორგანული გამსხვავების — ეთანოლის, დიმეთილფორმამიდისა და დიმეთილსულფოქსიდის გარემოში სპილენძის, თუთიის, კადმიუმის, კალას, ნიკელის, ტიტანის, ვოლფრამისა და ამალგამირებულ სპილენძის მბრუნავ მიკროელექტროდებზე. განსაზღვრულია ამ პროცესის სიჩქარის კონსტანტების მნიშვნელობა და ჰიდროქსილამინის დიფუზიის კოეფიციენტები სხვადასხვა გამსხვავებულ ნაჩვენებებში. ნაჩვენებია, რომ გამსხვავების ბუნების შეცვლა არ ახდენს შესამჩნევ გავლენას ჰიდროქსილამინის სხვადასხვა ელექტროდზე ელექტროქიმიური აღდგენის პროცესის სიჩქარის კონსტანტის მნიშვნელობაზე.

ნაჩვენებია, რომ განხილული პროცესის მაღალი გადაძაბვის მიზეზს წარმოადგენს ჰიდროქსილამინის მოლეკულის ქვედა თავისუფალი 8a — მოლეკულური ორბიტალის ენერჯის მაღალი სიდიდე.

გამოთქმულია მოსაზრება ჰიდროქსილამინის ელექტროაღდგენის პროცესის მექანიზმის შესახებ უწყლო ორგანულ გამსხვავებათა გარემოში. ნაჩვენებია



ბია, რომ ჰიდროქსილამინის მოლეკულაზე პირველი ელექტრონის გადატანის პროდუქტს წარმოადგენს არამდგრადი ანიონ-რადიკალი, რომელიც იმდენად აზოტ-ჟანგბადის ბმის გაწყვეტითა და ამიაკის წარმოქმნით.

R. K. KVARATSKHELIYA, T. SH. GABRIADZE-MACHAVARIANI
 VOLTAMMETRY OF HYDROXYLAMINE IN ANHYDROUS
 ORGANIC SOLVENTS

Summary

Electrochemical reduction of hydroxylamine was studied in the medium of anhydrous organic solvents-ethanol, dimethyl formamide and dimethyl sulphoxide on rotating microelectrodes of copper, zinc, cadmium, nickel, titanium, tungsten and amalgamated copper. The rate constants of a given process were determined as well as the diffusion coefficients of hydroxylamine in different solvents. It is shown that a change of the solvent nature does not affect appreciably the values of the rate constants of hydroxylamine reduction at different electrodes. It is shown that the cause of a high overvoltage of the considered process is a high value of energy of the lowest free molecular orbital 8a of hydroxylamine. It is assumed that the product of the first electron attachment to a hydroxylamine molecule is an unstable anion-radical, then the latter decomposes with breaking of a nitrogen-oxygen bond and ammonia formation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Petru F. Chem. Listy, 41, 2, 255 (1947).
2. Vodrazka Z., Chem. Listy 45, 3, 293, (1951).
3. Жданов С. И., Фрумкин А. Н. ДАН СССР, 92, 4, 789 (1953).
4. Жданов С. И., Фрумкин А. Н. ЖФХ, 29, 8, 1459 (1955).
5. Грабовски З. Р., Жданов С. И. ЖФХ, 31, 6, 1162 (1957).
6. Heyrovsky M., Vavricka S. Coll. Czech. Chem. Comm., 34, 4, 1204 (1969).
7. Möller D., Heckner K.-H. Z. Phys. Chem., 255, 1, 33 (1974).
8. Кварацхелия Р. К. Электрохимия, 9, 11, 1630 (1973).
9. Кварацхелия Р. К. Известия АН ГССР, серия химическая, 2, 1, 50 (1976).
10. Goolsby A. D., Sawyer D. T. J. Electroanal. Chem., 19, 4, 405 (1968).
11. Кварацхелия Р. К., Габриадзе Т. Ш. Депонировано в ВИНТИ, № 2334—78 (редколлегия журнала «Электрохимия»).
12. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод, М., Изд. «Наука», 82, 1972.
13. Fink W. H., Pan D. C., Allen L. C. J. Chem. Phys., 47, 3, 895 (1967).
14. Behar D., Shapira D., Treinin A. J. Phys. Chem., 76, 2, 180 (1972).
15. Möller D., Heckner K. H. Phys. Chem., 251, 1/2, 80 (1972).
16. Möller D., Knaack J. D. J. Electroanal. Chem., 63, 2, 303 (1975).
17. Lord S. I., Rogers C. B., Anal. Chem., 28, 2, 284 (1954).

УДК 541.13

Б. В. ЦАНАВА, Т. И. ЛЕЖАВА

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ПОТЕНЦИАЛ ОБЕСТОЧЕННОГО ЭЛЕКТРОДА ИЗ ЭЛЕКТРОСАЖДЕННОЙ МЕДИ

Одной из основных задач электрохимиков, работающих в области электроосаждения металлов, является воздействие на процесс фазообразования с целью получения осадков с заданными свойствами. Главным образом это осуществляется введением в раствор различных ПАВ, вызывающих торможение процесса кристаллизации. В настоящее время о степени торможения процесса кристаллизации судят по величине суммарного перенапряжения. Однако, можно предполагать, что природа молекул ПАВ (размер, структура, наличие функциональных групп и другие особенности) может по-разному влиять на составляющие общее перенапряжения, в том числе на величину кристаллизационного перенапряжения.

Согласно [1], в процессе электроосаждения возможно возникновение систем с повышенной свободной энергией. Это, в свою очередь, должно сопровождаться сдвигом потенциала обесточенного электрода в отрицательную сторону относительно равновесного потенциала металла. После отключения тока, по мере исчезновения неустойчивых структурных образований потенциал электрода должен возвращаться к равновесному значению. При осаждении относительно толстых слоев структурные образования с повышенной свободной энергией и, соответственно, потенциал, отличающийся от истинного равновесного значения, могут сохраняться длительное время, что является отголоском условий кристаллизации. Отсюда следует, что должен существовать параллелизм между величинами кристаллизационного перенапряжения и потенциала свежееобразованной поверхности металла, измеряемого по кривой спада потенциала после размыкания цепи. Запись кривой спада потенциала производилась на самописце КПС-4, который позволял фиксировать начальное значение спада потенциала ($\varphi_{нач.}$) по истечении одной секунды после размыкания цепи. За это время двойной электрический слой полностью успевал разрядиться. Изменением потенциала из-за концентрационного обеднения в растворе пренебрегалось благодаря невысокого значения плотности тока. Электрод был изготовлен в виде фторопластового цилиндра, в боковую поверхность которого была запрессована платиновая проволока $d=2$ мм. Кислый раствор сульфата меди готовился из реактивов марки «чда» на дистилляте. С целью выбора концентрации добавки, приводящей к заданной величине перенапряжения при заданной плотности тока, снимались классические поляризационные кривые при различных концентрациях ПАВ.

Значения перенапряжений для поляризационной кривой брались спустя 3 мин после установления определенной величины плотности тока. Были выбраны следующие внешние параметры электролиза: $i=20$ mA/cm^2 , перенапряжение $\eta=170$ мВ. В этих условиях электроосажде-



ние проводилось в течение 10 мин, после чего цепь размыкалась и на самописце записывалось изменение потенциала.

В табл. 1 приведены результаты измерений начальных величин спада потенциала ($\varphi_{нач.}$) а также потенциалов электрода спустя 3 мин после замыкания цепи. Величины потенциалов измерены относительно медного электрода сравнения.

Из таблицы видно, что несмотря на одинаковые внешние параметры процесса электроосаждения ($\eta=170$ мВ. $i=20$ мА/см²), начальные значения спадов потенциала отличаются друг от друга.

Таблица 1

Потенциалы обесточенного электрода при электроосаждении меди в растворе 1М CuSO₄+0,5 М H₂SO₄ в присутствии различных ПАВ. $i=20$ мА/см²

Д о б а в к а	Концентрация, г/л	τ , мВ*	$\varphi_{нач}$, мВ	φ спустя 3 мин, мВ
Трилон - Б	0,0012	170	16	15
Глицин	2,0	170	19	13
Сапонин	1,0	169	27	23
Тиомочевина	0,012	172	32	32
Бензотриазол	0,002	178	31	35
Аспарагиновая к-та	1,5	170	23	11
Серин	0,6	172	17	8
Цистеин	0,006	170	43	22
Метионин	0,06	170	28	16
Трифтофан	0,004	171	35	27
Норлейцин	0,04	171	23	15
Глутаминовая кислота	0,5	170	23	14
Валин	0,002	169	21	10
α -аланин	1,4	170	22	14
β -аланин	1,0	172	20	12
	0,5	169	23	13

Данные табл. 1 указывают на то, что несмотря на одинаковые значения величин суммарных перенапряжений, степень ингибирования процесса кристаллизации оказывается различной. Следовательно, по величине общего перенапряжения невозможно судить о степени торможения стадий кристаллизации. В связи с этим, становятся понятными данные [2] о том, что тиосемикарбазид и тиогликолевая кислота при определенных их концентрациях, вызывая примерно одинаковую поляризацию, образуют различную структуру осадков меди.

Интересно отметить, что высокие значения потенциалов после 3-х минутной выдержки сохраняются почти во всех случаях, однако этот эффект особенно выражен в присутствии тех веществ, которые вызывают большие внутренние напряжения в осадках (тиомочевина, бензотриазол). В случае бензотриазола потенциал спустя три минуты становится даже более отрицательным, чем это было в начале спада.

Связь между внутренними напряжениями и потенциалом обесточенного металла отмечалась в [3] и подтверждается изучением влияния 2,6—2,7 дисульфонафталиновой кислоты на величину спада потенциала в присутствии тиомочевинны. Известно, что дисульфонафталиновая кислота в присутствии тиомочевинны снижает внутренние напряжения осадков меди. Из табл. 2 видно, что в присутствии дисульфонафталиновой кислоты величина потенциала обесточенного электрода снижается существенно, тогда как общее перенапряжение меняется незначительно. Можно полагать, что дисульфонафталиновая кислота уменьшает кристаллизационное перенапряжение и увеличивает перенапряжение перехода.

На рис. 1 приведены результаты влияния тиомочевины на началь- ные величины спада потенциала. При всех изученных концентрациях тиомочевины величина перенапряжения с плотностью тока растет, од- ко начальная величина спада потенциала меняется сложным образом.

Таблица 2
Влияние 2,6—2,7 дисульфонафталиновой кислоты на потенциал обесточенного электрода. Раствор 1M CuSO₄+0,5 M H₂SO₄+1 г/л CS(NH₂)₂

i , мА/см ²	Дисульфонафталиновая кислота, г/л	η , мВ	φ спустя 3 мин, мВ
20	—	265	54
20	0,2	255	35
40	—	306	51
40	0,2	296	33
60	—	331	42
60	0,2	331	34

При концентрациях тиомочевины 0,1—0,5 г/л величина спада потенциала проходит через максимум, а при концентрации 1 г/л тиомочевины — через минимум. Эти данные лишней раз убеждают в том, что прямой зависимости между величиной перенапряжения и степенью

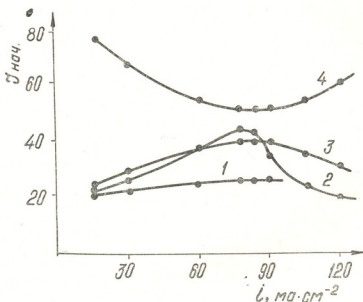


Рис. 1. Зависимость начальной величины спада потенциала ($\varphi_{нач}$) от катодной плотности тока в растворе 1 M CuSO₄+ + 0,5 M H₂SO₄+xM CS(NH₂)₂ при следующих значениях (x): 1—0,01; 2—0,1; 3—0,5; 4—1,0

ингибирования стадии электрокристаллизации не существует. Не имеется также прямой зависимости между степенью торможения процесса кристаллизации и отражательной способностью получаемого медного покрытия. Блестящие осадки меди получены в области экстремумов кривых зависимости начальной величины спада потенциала от плотности тока. Кроме того, следует отметить, что начальные значения спада



პოტენციალს ვსრუტვინ ბლესკობრავთელელ «იუბაკ» ვესმეა ნიშნის სიღრმე (~13 მვ) და ნე მენიეაი ვო ვსეი ბლასი ისრუდუემი პლთნოსტეა. ეი დანიე ბლესკობრავთელელ ვრავილნოსტე პრედსრავლენი [5] ო თომ, ჭო ბლესკ ბლევანობრავთელელ ბობლუვლენიეა ვეღმ კომპლესომ თონკი ფიზიკო-ხიმიკესკი პროცესოს, პროსოდიეხი ნე კათოდე.

ინსტიტუტ იეორგანიკესკი ხიმიი
და ელექტროხიმიი ან გსსრ

პოსრუტილო 12.IX.1979

ბ. ცანავა, თ. ლეჰავა

ზეღაპირულად აპტიური ნივთიერებების გავლენა ელექტროდებზე მიღებული სპილენძის ელექტროდის პოტენციალზე

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ხსნარში ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების თანაობისას ელექტროლიზით მიღებული სპილენძის დანაფარის პოტენციალი მნიშვნელოვნად განსხვავდება სპილენძის წონასწორული პოტენციალისაგან. სპილენძის პოტენციალის ცვლილების სიდიდე დენის სიმკვრივისა და გადამეტაბვის ერთი და იგივე პირობების მიუხედავად დამოკიდებულია ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ბუნებაზე. უდენოდ მყოფი ელექტროდის პოტენციალის ყველაზე უარყოფითი მნიშვნელობები შეიმჩნევა ხსნარში იმ ნივთიერებების თანაობისას, რომლებიც იწვევენ სპილენძის დანაფარის ძლიერ შინაგან დაძაბულობას. ნივთიერებები, რომლებიც ასუსტებენ დანაფარის შინაგან დაძაბულობებს ამცირებენ უდენოდ მყოფი სპილენძის ელექტროდის პოტენციალსაც. ნავარაუდევია, რომ ელექტროკრისტალიზაციის სტადიის ინჰიბირების ხარისხი არ უნდა იყოს უშუალო კავშირში საერთო გადამეტაბვის სიდიდესთან. ნაჩვენებია, რომ უდენოდ მყოფი სპილენძის ელექტროდის პოტენციალის კათოდური დენის სიმკვრივისაგან დამოკიდებულება ხსნარში თიოზარდოვანას სხვადასხვა კონცენტრაციების დროს გაივლის ექსტრემუმს. მაღალი არეკვლის უნარის მქონე სპილენძის დანაფარები მიღებულია აღნიშნული დამოკიდებულების ექსტრემუმის უბანში.

B. V. TSANAVA, T. I. LEZHAVA

EFFECT OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES ON THE POTENTIAL OF ELECTRODE OF ELECTRODEPOSITED COPPER

Summary

It is shown that the potential of a copper electrode prepared by electrolysis in the presence of surface active substances in solutions considerably differs from the copper equilibrium potential. The value of potential change, in spite of similar current densities and overvoltages at which electrodeposition proceeds, depends on the nature of surface active substance. The greatest negative values of potentials of discurrent of electrodeposited copper electrodes are observed in the presence of those substances which cause strong internal strains in copper deposits. Substances decreasing internal strains in deposits decrease the potential of copper electrode. It has been proposed that the degree of inhibition of the electrocrystallization stage must not be in direct



connection with the value of total overvoltage. It is shown that the dependence of the potential of the electrodeposited copper electrode on the cathode current density passes through the extremum in the presence of different concentrations of thiourea in the solution. Copper deposits with high reflectivity were obtained in the region of the extremum of the above-mentioned dependence.

ՀՈՅՈՐԵՆՈՒԹՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Горбунова К. М., Бондарь В. В., Моисеев В. П., Полукаров Ю. М., Сутягина А. А. Физика металлов и металловедение, 9, 73 (1960).
 2. Barnes S. C. Electrochem. Soc. 111, 296 (1964).
 3. Волчков Л. М., Плясунов В. Д., Красильщиков А. И. Ж. физ. химии, 34, 543 (1960).
 4. Персианцева В. П., Кудрявцев Н. Т., Калб В. М. Металловедение и обработка металлов, 9, 42 (1958).
 5. Матулис Ю. Ю., Ж. ВХО им. Менделеева, 8, (5), 482 (1963).
-

УДК 541.183:547.212.665.582

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, В. М. ПАВЛИАШВИЛИ

ГЛУБОКАЯ ОСУШКА ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Во многих случаях допускаемые концентрации воды в органических жидкостях составляют $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ вес.%, что обычно достигается применением для их осушки синтетических цеолитов типа А [1]. Природный цеолит — клиноптилолит также является эффективным осушителем газов и жидкостей [2].

Для определения возможности использования клиноптилолита для глубокой осушки жидкостей было проведено сравнительное исследование природных цеолитов различных месторождений СССР и промышленного синтетического цеолита NaA без связующего.

В таблице 1 приведены величины адсорбции паров воды из воздуха при температуре 20°C и относительной влажности $\varphi=0,75\%$ адсорбентами, регенерированными при температурах от 200 до 400°C .

Таблица 1
 Адсорбция паров воды клиноптилолитом из воздуха $\varphi=0,75\%$, $t=20^{\circ}\text{C}$

Адсорбент	Температура регенерации, $^{\circ}\text{C}$		
	200	300	400
Величина адсорбции, вес. %			
Клиноптилолит ГССР (Дзегви)	10,5	10,6	11,0
Клиноптилолит ГССР (Хежордаула)	11,0	12,0	12,0
Клиноптилолит Аз. ССР	10,5	10,5	10,7
Клиноптилолит УССР (Закарпатье)	10,2	10,5	10,9
Цеолит NaA без связующего	17,4	21,7	22,0
Партия № 200—3			
МРТУ 6-01-906-66			

Как видно из таблицы 1, в исследованном диапазоне температур величина адсорбции паров воды клиноптилолитами различных месторождений мало чувствительна к температуре регенерации, тогда как для синтетического цеолита NaA без связующего изменение температуры регенерации значительно влияет на величину адсорбции паров воды. Почти полная десорбция воды из клиноптилолита может быть осуществлена при температуре 200°C , а для полной регенерации синтетического цеолита NaA без связующего требуется температура 400°C .

Для определения степени глубокой осушки органических жидкостей клиноптилолитом и синтетическим цеолитом NaA без связующего

использовали установку, схема которой приведена на рис. 1. Растворитель с известной концентрацией воды заливали в емкость 2, к которой трубопроводом присоединен адсорбер 5. Объем емкости $W=5$ л. Диаметр адсорбера 0,051 м, высота слоя в адсорбере 0,5 м. Адсорбент загружали в адсорбер и подвергали термической регенерации с продувкой

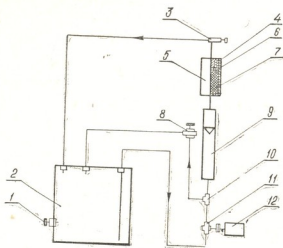


Рис. 1. Схема установки адсорбционной осушки
1,3 — вентили-пробоотборники, 2 — емкость,
4 — поджимная пружина, 5 — адсорбер, 6 — сетка,
7 — адсорбент, 8 — вентиль, 9 — ротаметр,
10 — тройник, 11 — насос, 12 — электродвигатель.

сухим (точка росы минус 70°C) воздухом в течение 4 часов. Температура регенерации клиноптилолита 200°C , температура регенерации синтетического цеолита NaA без связующего — 400°C . После регенерации адсорбер при закрытых вентилях 3,8 устанавливали на трубопровод, охлаждали, а затем открывали 3,8 и включали насос 11. Скорость жидкости измеряли калиброванным ротаметром 9 и регулировали в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $4,7 \cdot 10^{-3}$ м/сек вентилями 3,8. Для отбора проб на анализ использовали вентили 1,3. Для определения концентрации воды в органических жидкостях использовали установку-кулонометр «Влага», обеспечивающую в области концентраций (2—10), 10^{-4} вес. % точность не менее 6 % отн. [4]. Так как высота слоя адсорбента велика, то концентрация воды в потоке за слоем адсорбента оставалась постоянной в течение всего опыта и равной минимуму достигаемого значения (рис. 2). Концентрация воды в емкости 2 изменялась по уравнению:

$$C_0 = C_M + (C_n - C_M) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{W} \cdot \tau\right), \quad (1)$$

- где C_n — начальная концентрация воды в емкости 2, вес. %
 C_0 — текущая концентрация воды в емкости 2, вес. %
 C_M — концентрация воды в потоке за адсорбером, вес. %
 Q — объемная скорость жидкости через адсорбер, м³/сек.
 τ — текущее время
 W — объем емкости 2, м³.

Выражение (1) получено решением уравнения материального баланса для емкости 2

$$\frac{dC_0}{d\tau} = \frac{Q}{W} (C - C_0)$$

Результаты определения минимальной достигаемой в динамическом процессе концентрации воды в различных растворителях приведены в таблице 2. На рис. 2 приведены опытные данные, полученные при осушке синтетического фреонового холодильного масла ХФ 22с-16.

Таблица 2
Минимальная концентрация воды в растворителях ($C \cdot 10^{-4}$ вес. %) при осушке их клиноптилолитами различных месторождений и цеолитом NaA

Растворитель	Клиноптилолит месторождений				NaA без связующего партия №200 -З. МРТУ 6-01-906-66
	Дзевги, ГССР	Хекордзула, ГССР	Аз. ССР	Закарпатье, УССР	
Четыреххлористый углерод	6	4	6	8	3
Гексан	5	5	6	7	3
Циклогексан	8	10	10	13	4
Бензол	12	12	13	16	8
Пропанол	18	20	20	25	10
Изопропанол	15	20	21	28	12
Бутанол	15	18	19	25	10
Масло ХФ-12-18	6	6	7	9	4
Трансформаторное Масло сернокислотной очистки	8	7	12	15	5
Масло ХФ 22с-16	13	12	16	22	8

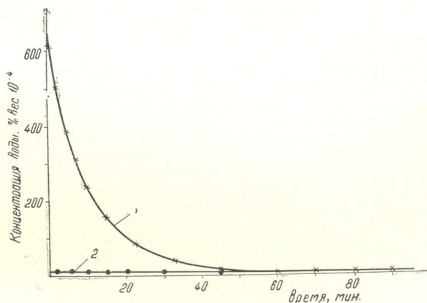


Рис. 2. Изменение концентрации воды в масле ХФ-22с-16 при осушке его клиноптилолитом месторождения Дзевги $Q = 0,785 \cdot 10^{-3}$ м³/сек.; $C_{нач} = 605 \cdot 10^{-4}$ вес. % 1—в емкости, 2—за слоем адсорбента.



Клиноптилолиты месторождений ГССР (Дзегви и Хекордзула) и Азербайджанской ССР при исследованных условиях обеспечивают получение практически одинаковых концентраций воды, которые близки к получаемым при использовании синтетического цеолита NaA без связующего. При этом регенерация клиноптилолита может быть осуществлена при сравнительно низкой температуре (200°C), что существенно уменьшает энергетические затраты.

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

Поступило 4.II.1980

ბ. ციციშვილი, ვ. პავლიაშვილი

ორგანული სითხეების ღრმა გაშრობა კლინოპტილოლიტითაა

რეზიუმე

გამოკვლეულია ბუნებრივი ცეოლიტების გამოყენების შესაძლებლობა ორგანული სითხეების ღრმა გაშრობისათვის.

ნაჩვენებია, რომ კლინოპტილოლიტის გამოყენება ორგანული სითხეების ღრმა გაშრობისათვის დაახლოებით ისეთივე შედეგს იძლევა, როგორც სინთეზური ცეოლიტები. ამასთანავე კლინოპტილოლიტის აღდგენის ტემპერატურა გაცილებით დაბალია, რაც მნიშვნელოვნად ამცირებს ენერგეტიკულ ხარჯებს.

G. V. TSITSISHVILI, V. M. PAVLIASHVILI

DEEP DRYING OF ORGANIC LIQUIDS BY CLINOPTILOLITES

Summary

To determine a possibility of clinoptillolite use a comparative study of natural zeolites from different deposits in the USSR and of the synthetic zeolite NaA was carried out without a binding agent in the process of deep drying of organic liquids.

It is shown that the use of clinoptilolite as an adsorbent in the processes of deep drying of organic liquids permits to obtain residual concentrations of water usually reached when synthetic zeolites are used. Clinoptillolite regeneration can be performed at a relatively low temperature and that considerably decreases the energy consumption.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Kipling I. I., Wright E. M. Trans. Farad. Soc. 55, 1959, 1185.
2. Цицишвили Г. В. Сб. Исследования синтетических и природных минеральных адсорбентов. Изд. Саратовского университета, 67, 1974.
3. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Горохова Н. С. ЖФХ, XVIII, вып. 1, 23. (1974).
4. Ничуговский Г. Ф., Малкин Л. Ш. Сб. Методы анализа и контроля в химической промышленности. НИИТЭХИМ, 3, 8, (1969).

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.13

Р. И. АГЛАДЗЕ, М. Н. ДЖАЛИАШВИЛИ, С. В. СМЫКОВА,
С. Е. МАЛЬДОНАТО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВВЕДЕНИЯ ОКСИ АЛЮМИНИЯ В ФЕРРИТОВОЕ СЫРЬЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ РАСТВОРЕНИЕМ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В ферритовой промышленности широко используются материалы, содержащие в своем составе окись алюминия. Среди них перспективными материалами для новых СВЧ-устройств являются магний-алюминиевые ферриты разнообразных составов. Устройства, работающие на таких материалах, потребляют энергию для управления только в момент переключения, а остальная работа протекает за счет остаточной намагниченности феррита. В состав указанных ферритов входит и окись марганца.

В качестве исходного сырья для алюминийсодержащих ферритов используется окись алюминия реактивной чистоты (ч. д. а., МРТУ 6-09-2046-64). В требованиях МРТУ указываются ограничения по содержанию кремния и суммы щелочных и щелочноземельных металлов.

Получение окиси алюминия марок «ч. д. а.» и «ч.» как исходного сырья для ферритов является довольно трудоемким процессом. Кроме того, полученный окисел содержит ионы натрия в количестве превышающем допустимую сумму щелочных и щелочноземельных металлов [1]. Часто реактивная окись алюминия содержит и другие регламентированные примеси, какими являются кальций, кремний, марганец, свинец и медь.

Существуют различные способы получения окиси алюминия как квалификации «ч.» и «ч. д. а.», так и «спектрально чистой». Однако существующие методы довольно сложны и требуют больших объемов, а также сложного аппаратного оформления, поэтому стала необходимой разработка новой технологии производства окиси алюминия, соответствующей требованиям ферритовой промышленности.

Известно [2—5], что ферритовое окисное сырье, полученное электрохимическим растворением соответствующих ферритообразующих металлов, гомогенно, реакционноактивно, дисперсно, а сам метод в технологическом и аппаратном отношении значительно проще существующей технологии. Поэтому была проведена работа по получению окиси алюминия и ферритов-алюминатов анодным растворением электролитического алюминия и сплавов на его основе. Так как намечалось введение окиси алюминия в систему ферритов марганец-цинк, то соответственно присадка алюминия была рассчитана на электрохимическое растворение железо-марганцевого сплава совместно со сплавом системы алюминий-цинк.

Для получения окиси алюминия и ферритов-алюминатов марганца применяли электроды из электролитического алюминия и синтети-



ческих сплавов следующих составов (вес. %): 20,20% Al—79,80% Zn, 43,00% Al — 57,00% Zn, 61,20% Al — 38,80% Zn, 82,20% Al — 17,80% Zn.

При сплавлении обоих металлов в первую очередь расплавляли алюминий, а затем вводили металлический цинк. Так как температура плавления обоих металлов невысока, плавление проводили в муфельной печи в алундовых тиглях. Полученный расплав отливали в изложницы с $d = 1,5$ см, $h = 10$ см.

Растворение алюминия и сплавов алюминий-цинк приводили в 1 н растворе хлористого натрия со скоростью $i = 10, 25$ и 50 А/дм². Рентгенофазовым анализом идентифицированы продукты анодного растворения. В качестве излучения использовалось излучение Fe-антикатада без фильтра. В табл. 1—3 приводятся наборы межплоскостных расстояний исследуемых продуктов и для наглядности — данные литературы для предполагаемых соединений.

При анодном растворении металлического алюминия образуются белые желеобразные хлопья, превращающиеся при 120° в трудно-растворимую массу. Идентификацией образцов по набору межплоскостных расстояний установлено, что соединение, получаемое анодным растворением алюминия, является γ -AlO(OH) — бёмитом с большим количеством фазы хлористого натрия (табл. 1).

Таблица 1

Набор межплоскостных расстояний продукта анодного растворения алюминия

Исследуемый образец		NaCl		γ -AlO(OH)	
l	d	d	l	d	l
1	3,077			3,16	8
5	2,806	2,81	9		
1	2,342			2,34	10
6	1,974	1,99	10		
2	1,833			1,849	10
2	1,610	1,625	6	1,646	7
3	1,422			1,452	8
1	1,296			1,306	10
3	1,256	1,259	10		
4	1,144	1,149	10		

Это соединение можно также идентифицировать как фазу Al_2O_3 , которая имеет дефектную структуру каменной соли и отличается от последней тем, что в ней недостает каждого третьего иона алюминия [6] (то, что приписывается нами примесям хлористого натрия).

Растворением сплава алюминий-цинк (82,2%—17,8%) получается гидрат окиси алюминия β -модификации. Дебаеграмма образца по ключевым линиям находится в полном соответствии с β - $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ — байеритом. Возможно присутствие и γ -AlO(OH) — бёмита.

Появление линий байерита можно объяснить старением бёмита γ -AlO(OH), чему способствует наличие в системе гидроокиси цинка, которая образуется в растворе вследствие ионизации цинка, находящегося в составе сплава Al—Zn. Можно допустить также, что полученная при анодном растворении сплава Al—Zn гидроокись алюминия в начале процесса при pH 7 является псевдобёмитом, частицы которого с повышением pH растворе укрупняются, образуя самостоиды байерита [7].

С повышением содержания цинка в сплаве (57,0%) в продукте анодного растворения наряду с Al_2O_3 появляется фаза окиси цинка.

При анодном растворении сплава 20% Al — 80% Zn (табл. 2) на рентгенограммах продуктов анодного растворения, полученных при разных скоростях процесса (5 и 50 А/дм²), наряду с фазами окиси цинка и бёмита появляются линии алюмината цинка — ганита ZnAl₂O₄, имею-

Таблица 2
Набор межплоскостных расстояний продукта анодного растворения сплава 20% Al—80% Zn

Исследуемый образец		ZnO		ZnAl ₂ O ₄	
I	d	d	I	d	I
1	3,832				
2	2,866	2,816	71	2,85	7
5	2,648	2,602	56		
5	2,497	2,476	100	2,44	10
3	2,319				
1	1,958	1,91	29		
5	1,637	1,625	40		
1	1,548			1,65	4
2	1,481	1,477	35	1,55	4
2	1,388	1,379	28		
1	1,043	1,042	10		

щего структуру шпинели [8, 9]. Очевидно, при совместном анодном растворении алюминия и цинка происходит взаимодействие гидроокисей с образованием гидроксоалюминатов. Последние являются «предструктурой» алюминатов и способствуют понижению температуры об-

Таблица 3
Набор межплоскостных расстояний продукта совместного анодного растворения двух синтетических сплавов Al—Zn и Fe—Mn

Исследуемый образец			α -Al ₂ O ₃		ZnAl ₂ O ₄	
I	d	hkl	d	I	d	I
2	3,694		3,68	4		
1	(3,249)	2204				
5	2,952	220	(2,98)	3		
2	2,897					
2	2,774	311 β	(2,768)	2		
5	2,688		2,656	10		
10	2,514	311	2,518	10		
3	2,466				2,44	10
1	2,185		2,199	6		
4	2,071	400				
5	1,833		1,834	10		
1	1,769	511 β				
4	1,693	422	1,688	10		
1	1,662				1,65	4
8	1,598	511	1,595	5		
3	1,562				1,55	4
9	1,473	440	1,483	9	1,48	6
4	1,438		1,448	9	1,431	3
1	1,315		1,307	5		
2	1,265	533	1,257	3		
1	1,132		1,137	4		
2	1,111	642				
1	1,096		1,101	6		
4	1,081	731				
1	1,059					
1	1,039	800				

разования алюминатов цинка [10]. С повышением температуры выше 580° отчетливее становятся линии, соответствующие структуре $ZnAl_2O_4$, что вызвано участием в реакции газообразной фазы ZnO [10].

Продукты совместного растворения двух синтетических сплавов— 40% Al—60% Zn и Fe—Mn, используемых для синтеза марганцевых ферритов-алюминатов (табл. 3), представляют собой, в основном, соединения со шпинельной структурой с параметром элементарной ячейки $a=8,337 \text{ \AA}$, а также $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющую набор межплоскостных расстояний, аналогичный набору для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Шпинельную структуру можно приписать как $ZnAl_2O_4$ — ганиту, так и $MnAl_2O_4$ — галакситу, имеющему параметр $a=8,28 \text{ \AA}$.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 6.V.79

რ. აბლაძე, მ. ჯალიაშვილი, ს. სმიკოვა, ს. მალდონატო

ალუმინისა და მისი შენადნობის ელექტროქიმიური გახსნით საფარიბა კაპოზი
ალუმინის ქანვის შეტანა

რეზიუმე

შესწავლილია ნატრიუმის 1 N ხსნარში ელექტროქიმიური მეთოდით ალუმინის ქანვისა და ფერიტალუმინატის მიღების შესაძლებლობა. რენტგენოფაზური მეთოდით იდენტიფიცირებულია ალუმინისა და ალუმინ-თუთიის, აგრეთვე რკინა-მანგანუმისა და ალუმინ-თუთიის შენადნობების თანაური ანოლური გახსნის პროდუქტები.

ალუმინის ანოლური გახსნის პროდუქტია ალუმინის ქანვი ბიომიტური $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ფაზის მინარევეებით, თუთია-ალუმინის შენადნობის გახსნით მიიღება ალუმინისა და თუთიის ქანგეულები Al_2O_3 და ZnO ფაზების სახით. შენადნობში თუთიის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად ანოლური გახსნის პროდუქტში ფორმირდება თუთიის ალუმინატი.

რკინა-მანგანუმისა და თუთია-ალუმინის შენადნობების ერთდროული გახსნის შედეგად მიიღება შპინელის ტიპის ნაერთი (რომლის პარამეტრია $a=8,337 \text{ \AA}$) და $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

R. I. AGLADZE, M. N. JALIAŠVILI, S. V. SMIKOVA, S. E. MAL'DONATO

STUDIES OF POSSIBLE ADDITION OF ALUMINIUM OXIDE TO RAW FERRITES BY ELECTROCHEMICAL DISSOLVING OF ALUMINIUM AND ALLOYS ON ITS BASIS

Summary

We have studied a possibility of obtaining a pure aluminium oxide and ferrites—aluminates by the electrochemical method when electrolysis is carried out in 1N solution of sodium chloride. The method of roentgenophase analysis was used to identify the products of aluminium anode dissolving.

alloys of aluminium—zinc and also of joint dissolving of synthetic alloys of aluminium—zinc and iron—manganese.

Aluminium oxide Al_2O_3 with an admixture of bemitte $\gamma-AlO(OH)$ is the product of anode dissolving of metallic aluminium. When the alloys of aluminium—zinc are dissolved the phases of aluminium oxide and zinc oxide are obtained. With increasing zinc content in the alloy the phase of zinc aluminate is formed in the product of anode dissolving.

Spinel phases with the parameters $a=8.337\text{\AA}$ and $\alpha-Al_2O_3$ were obtained by a joint dissolving of two alloys: iron—manganese and aluminium—zinc.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мазель В. А. Производство глинозема, М., Metallurgizdat, 1955.
2. Агладзе Р. И., Лочошвили М. Ю., Джалишвили М. Н. Сообщения АН ГССР, 61, 2 (1971).
3. Агладзе Р. И., Мампория Г. Ш., Джалишвили М. Н., Гогичадзе Д. Л. Сообщения АН ГССР, 75, 1, 121 (1974).
4. Джалишвили М. Н., Берикашвили И. Г., Смыкова С. В. Сб. Электрохимия марганца, вып. 7, изд. «Мецნიერება», Тбилиси, 145, 1978.
5. Джалишвили М. Н., Смыкова С. В. Тезисы докл. VI межотраслевого совещания по ферритам, Донецк, 150, 1978.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, т. 2, изд. «Мир», М., 288, 1969.
7. Винякова Г. П., Дзисько В. А., Кефем Л. М., Локотко Л. Ф., Плясова Л. М., Рыжак И. А., Тихонова А. С. Кинетика и катализ, 11, 1545 (1970).
8. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов, Геологиздат, М., 1957.
9. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Госгеологиздат, М., 1961.
10. Гейлис Л. И., Рашевская Л. П., Яковлев Б. И. Материалы III межотраслевого совещания по ферритам, Донецк, 99, 1971.

УДК 54:620, 193, 197

Г. Ш. ЭКИЗАШВИЛИ, Е. А. ҚАНЕВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В МИНЕРАЛЬНЫХ СЕРОВОДОРОДНЫХ ВОДАХ

Минеральные воды с большим содержанием различных неорганических солей и сероводорода могут оказать существенное влияние на химическую устойчивость лакокрасочных покрытий, а следовательно и на их защитные свойства.

В связи с этим представлялось важным изучить химическую устойчивость основных пленкообразующих для покрытий, имеющих высокие защитные свойства в водах, близких по составу к минеральным водам. Минеральные воды содержат все элементы морской воды [1, 2]. По данным сравнительной стойкости основных видов лакокрасочных покрытий при эксплуатации в морской воде более высокими защитными свойствами обладают покрытия на основе виниловых и эпоксидных смол [3].

Объектами исследования служили смола Э-41, которая является основой грунт-шпатлевки ЭП-00-10 и других эпоксидных материалов, смола ПСХ—С, входящая в состав перхлорвиниловых эмалей. Для изучения химической устойчивости пленкообразующих были получены свободные пленки. Для этих пленок изучали кинетику набухания при выдержке в минеральной воде Тбилисского метрополитена следующего состава:

Таблица 1
 Состав и свойства минеральной воды

Состав и параметры	Един. измерен.	Количество
Аммоний	мг/л	3,5
Натрий—калий	"	105
Магний	"	95
Кальций	"	300
Железо	"	5,2
Алюминий	"	7,5
Марганец	"	1,5
Хлор	"	110
Бром	"	2,5
Сульфат	"	1115,5
Гидросульфат	"	5,6
Гидрокарбонат	"	256,5
Окись углерода	"	20,5
Сероводород	"	10,6
Общая минерализация	"	3000,7
Сухой остаток, при 110°C	"	2500,0
Температура, °C	°C	17,5
Водородный показатель, pH	—	7,5

В минеральную воду был пропущен сероводород до концентрации 78,2 мг/л (максимально возможная концентрация в водах Тбилисского метрополитена). Для ускорения процессов старения испытания проводили при 30°C.

Результаты исследования набухания свободных пленок приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследования набухания свободных пленок на основе эпоксидной и перхлорвиниловой смолы

Вид пленки	Время набухания, в сут		
	5	10	75
Э-41	0,14%	0,14%	0,14%
ПСХ-С	0,18%	0,18%	0,37%

*Как видно из приведенных данных, пленки из смолы Э-41 набухают меньше, чем из смолы ПСХ-С. Равновесная степень набухания для пленки из смолы Э-41 достигается уже после 5 суток и далее вес пленки не меняется. Для пленок из смолы ПСХ-С после 30 суток испытаний привес увеличивается вдвое в сравнении с 10 сутками испытаний.

ИК-спектры пленок из смолы Э-41 толщиной 10 мкм и из смолы ПСХ-С толщиной 50 мкм представлены на рис. 1 и 2. Видно, что хи-

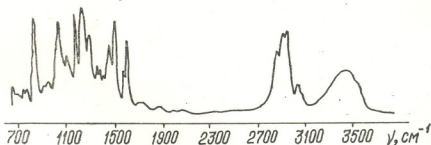


Рис. 1. ИК-спектры смолы Э-41 до и после испытания в сероводородной минеральной воде, толщина пленки 10 мкм.

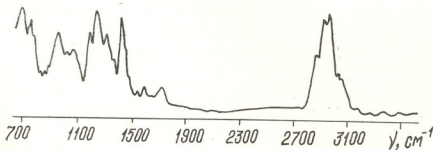


Рис. 2. ИК-спектры смолы ПСХ-С до и после испытания в сероводородной минеральной воде, толщина пленки 30 мкм.



мическая структура пленкообразующих после месячных испытаний в минеральной воде не меняется. Это свидетельствует о высокой химической устойчивости эпоксидных и перхлорвиниловых пленкообразующих в минеральных водах вышеуказанного состава.

Для свободных пленок покрытий на основе эпоксидных и перхлорвиниловых смол изучали изменение прочности на разрыв после выдержки в минеральной воде при температуре 30°C и концентрации H₂S 78,2 мг/л. Результаты этих исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3

Прочность на разрыв свободных пленок из эпоксидных и перхлорвиниловых лакокрасочных материалов до и после испытаний в минеральной воде при 30°C и концентрации H₂S 78,2 мг/л

Вид пленки	До испытания	После испытания в течение 75 сут.
ЭП-00-10	55 кг/см ²	40 кг/см ²
ЭП-255	132 кг/см ²	110 кг/см ²
ХВ-113 Т	210 кг/см ²	150 кг/см ²

Некоторое уменьшение прочности пленок на разрыв после испытаний объясняется их набуханием. Чем выше набухание пленкообразующего, тем больше снижается прочность пленки, как, например, для пленки из эмали ХВ-113Т.

ИК-спектры суспензий пленок из ЭП-00-10 и ХВ-113Т в вазелиновом масле не выявили никаких химических изменений в их структуре после испытаний в минеральной воде при 30°C с концентрацией H₂S 78,2 мг/л в течение 2,5 мес.

Таким образом, эпоксидные и перхлорвиниловые пленкообразующие, а также покрытия на их основе имеют высокую химическую устойчивость в сероводородной минеральной воде.

Представляют определенный интерес результаты исследований адгезии на прессе марки «Э» и устойчивости к ударным воздействиям на приборе У-1 (ГОСТ 4765-59) лакокрасочных покрытий до и после испытаний в течение 75 сут. непосредственно в грунтовой воде в подземном помещении Тбилисского метрополитена. Данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Физико-механические свойства лакокрасочных покрытий до и после испытаний в течение 2,5 мес. в помещении ВК-6 Тбилисского метрополитена

Системы покрытий	Адгезия, мм		Удар, кгс	
	до испытан	после 2,5 мес.	до испытан.	после 2,5 мес.
2 слоя грунт-шпатель. ЭП-00-10	9	4,5	50	50
2 слоя эмали ЭП-255	10	5,0	40	30
1 слой грунта ХС-010	3,5	3,2	10	10
2 слоя эмали ХВ-113 Т				

Видно, что после испытания все изученные лакокрасочные покрытия сохраняют удовлетворительные физико-механические свойства. Это обусловлено высокой химической устойчивостью пленкообразователей.



Следовательно, устойчивость лакокрасочных покрытий в минеральных сероводородных водах определяется в основном их защитными свойствами.

Результаты опытно-промышленных испытаний различных схем лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных и перхлорвиниловых связующих на самых агрессивных участках Тбилисского метрополитена даны в таблице 5.

Таблица 5
Результаты опытно-промышленных испытаний лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных и перхлорвиниловых связующих в Кузбаслака

	Схемы пок, ытий	состояния покрытия
1.	Грунт ВА — 0112 Б 1 сл. Шпатлевка ЭП — 0010 — 2 сл.	7 лет без измен.
2.	Очистка пастой „Целлогель“ Шпатлевка ЭП — 0010 — 2 сл.	2 года без измен. 2,5 года отслаивание, коррозия
3.	Очистка пастой „Целлогель“ Шпатлевка ЭП — 0010 — 1 сл. Эмаль ОЭП—4137 — 2 сл.	3 года отслаивание, коррозия металла
4.	Очистка пастой ОМ — 1 Шпатлевка ЭП — 0010 — 1 сл. Эмаль ОЭП — 4173 — 2 сл.	8 лет без измен. пок, ытие на 50% сохранило блеск
5.	Грунт ВА — 0112 Б — 1 сл. Шпатлевка ЭП — 0010 — 1 сл. Эмаль ОЭП — 4173 — 2 сл.	8 лет без заметных измен.
6.	Очистка пастой ОМ — 1 Грунт ХС — 010 — 2 сл. Эмаль ПХВ — 26—3 сл.	8 лет без измен.
7.	Очистка пастой ОМ — 1 Кузбаслак — 3 сл	3—4 мес. покрытие теряет защитные свойства

Как видно из таблицы, в условиях минеральных сероводородных вод применяемое в настоящее время покрытие из кузбаслака теряет защитные свойства уже через 3—4 мес., когда лакокрасочные материалы на основе эпоксидных и перхлорвиниловых связующих остаются почти без изменения в течение 7—8 лет. Низкая коррозионностойкость схем 2 и 3 обусловлена методом подготовки поверхности металла под покрытием.

Таким образом, натурные испытания защитных покрытий на основе эпоксидных и перхлорвиниловых смол в течение нескольких лет подтверждают данные лабораторных исследований.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 22.11.1980

ბ. შიშკაშვილი, ძ. კანკასაძე

ლაქსალბაგავების დანაზარების ქიმიური მდგომარეობის შესწავლა მინერალურ გომპირდნაზალბადინა წულავში

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ეპოქსიდური და პერქლორვინილის ფისზე დამზადებული ლაქსალბაგავების აფსკვარბომქმნელთა ქიმიური მდგომარეობა გოგირდწყალბად-შემცველ მინერალურ წყლებში. შესწავლილია შ-41 და ПСХ—С ფისებით



მიღებული თავისუფალი აფსკის გაყენების ხარისხი გარკვეული ქიმიური შემადგენლობის მქონე მინერალურ წყალში. გადაღებულია აფსკების ირრები, გარკვეულია მათი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები წყალში გამოცდის წინ და შემდეგ. დადგენილია, რომ აფსკარმომქმნელთა ქიმიური მდგომარეობა არ იცვლება, რის გამოც ეპოქსიდურ და პერქლორვინილის ფისებზე დამზადებული ლაქსაღებავები შეიძლება რეკომენდირებულ იქნას, როგორც კოროზიამდეგი მასალები გოგირდწყალბადის დიდი შემცველობის მქონე მინერალურ წყლებში.

G. Sh. EKIZASHVILI, E. A. KANEVSKAYA

STUDIES OF THE CHEMICAL STABILITY OF PAINT AND VARNISH COATINGS IN MINERAL HYDROGEN SULFIDE WATERS

Summary

The chemical stability of the main film-forming for paint and varnish coatings was studied on the basis of epoxy and perchlorvinyl resins in mineral water with a high content of hydrogen sulfide. For this purpose free films were obtained, kept in mineral water of a certain composition and the kinetics of film swelling was studied. Resin E-41 and resin PSKh-Kh were taken as the objects of studies. IR-spectra were obtained and physico-mechanical properties of these films were studied before and after their testing in water, it confirmed once more high chemical stability of the epoxy and perchlorvinyl film-forming in mineral hydrogen sulfide water.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Основы курортологии, т. 1, М., 1956.
2. Красноярский В. В., Цикерман П. Я. Коррозия и защита подземных металлических сооружений, Изд. «Высшая школа», М., 1968.
3. Любимов Б. В. Защитные покрытия изделий, Изд. «Машиностроение», Л., 1969.

УДК 621.039.324

Б. М. АНДРЕЕВ, А. С. ПОЛЕВОЙ

НЕПРЕРЫВНОЕ ПРОТИВОТОЧНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТРИТИЯ В СИСТЕМЕ «ВОДОРОД-ПАЛЛАДИЙ»

Проблемы концентрирования трития, возникающие при организации контроля за его содержанием в окружающей среде [1—3], а также при производстве и локализации высококонцентрированного трития [4—6], могут быть успешно решены в случае использования в непрерывных противоточных процессах разделения системы «водород-палладий». Проявляемый в последние годы интерес к этой системе вызван высокой радиационной устойчивостью палладия [7], его способностью поглощать, независимо от изотопного состава, большие количества водорода [8, 9], а также значительными величинами однократных коэффициентов разделения [8—10] и высокой скоростью межфазного изотопного обмена [10, 11], которые наблюдаются при разделении изотопов водорода в этой системе. Важной особенностью рассматриваемой системы является также то обстоятельство, что из-за протекания на палладию реакции гомомолекулярного изотопного обмена $2\text{HT} = \text{H}_2 + \text{T}_2$ [8] она позволяет в принципе организовать процесс выделения чистого трития в одной колонне без промежуточного концентрирования тритида против трития (HT), а ввиду отсутствия сорбции на палладию гелия может быть полезной для извлечения ценного изотопа He^3 , образующегося в процессе распада трития [7].

Тем не менее широкое практическое использование этой системы из-за технических трудностей, связанных с организацией непрерывного противоточного процесса разделения, характеризующегося высокой производительностью и непрерывностью действия, ограничивалось до настоящего времени низкопроизводительными хроматографическими [3, 12] и циклическими [13] процессами, главным образом, в аналитических целях.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности концентрирования трития в непрерывном противоточном процессе с использованием системы «водород-палладий», а также снятие кинетических характеристик процесса при непосредственном разделении изотопов водорода в противоточной колонне.

Разделение изотопной смеси H—T производилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Основной частью установки является разделительная колонна длиной 30 см и диаметром 15 мм, заполненная палладиевой чернью с размером зерен 0,3—0,5 мм. После предварительного прогрева и откачки форвакуумным насосом, палладиевую чернь насыщали тритий-третичной смесью и начинали процесс разделения. Твердая фаза двигалась сверху вниз сплошным слоем под действием силы тяжести по колонне, состоящей из двух частей: адсорбера (3) и разделительной секции (4). Скорость движения

гидрида палладия устанавливалась числом оборотов диска (9) дозатора (8), расположенного на выходе из колонны. Вращение диска осуществлялось с помощью электродвигателя (13), связанного ременной передачей (12) с магнитом (11). Удаленная при этом при помощи

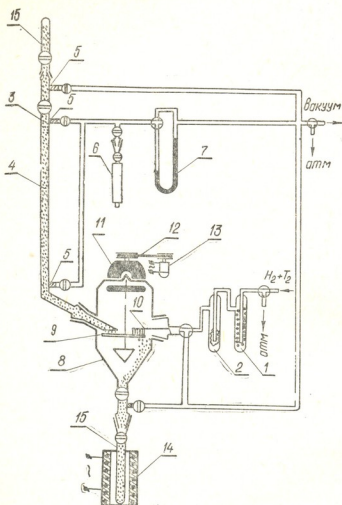


Рис. 1. Схема установки: 1,2—система охлаждаемых ловушек; 3—адсорбер; 4—разделительная секция; 5—шестовские фильтры; 6—счетчик СБМ—8; 7—манометр; 8—дозатор; 9—диск дозатора; 10—щетка; 11—магнит; 12—ременная передача; 13—электродвигатель; 14—электропечь; 15—емкости для палладия

щетки (10) с диска дозатора твердая фаза периодически собиралась в нижнюю емкость (15), где вакуумированием и прогревом в печи (14) освобождалась от водорода, после чего вновь переносилась на верх колонны. Одновременно с началом движения твердой фазы вдоль колонны начинали подачу в нее против-третиевой смеси, которая продолжалась непрерывно в течение всего эксперимента. Подача исходной смеси в колонну производилась из металлического баллона через систему охлаждаемых жидким азотом ловушек (1, 2). Исходная смесь против с тритием, проходя снизу вверх по колонне противотоком к



твердой фазе, обогащалась тритием (тритий в системе «водород-палладий» концентрируется в газовой фазе) и поглощалась в адсорбционной фазе свежими порциями палладия. Положение зоны сорбции водорода палладием контролировалось по повышению температуры, обусловленному тепловым эффектом адсорбции (9,8 ккал/моль [14]). Все вакуумные линии установки, соединенные с разделительной колонной и местами регенерации палладия, во избежание уноса палладиевой черни во время откачки и взятия проб были снабжены шетовскими фильтрами (5). Пробы газа на анализ трития отбирались непосредственно в счетчик внутреннего наполнения (6) (СБМ-8), давление в котором контролировалось при помощи заполненного дибутилфталатом манометра (7). Анализ проб водорода на содержание трития производился по методике, изложенной в [15].

В процессе работы на описанной выше установке был проведен один эксперимент, длившийся 30 минут, в результате которого при комнатной температуре и атмосферном давлении было достигнуто 300-кратное обогащение водорода тритием, причем стационарное состояние еще не было достигнуто. Скорость подачи палладиевой черни в процессе разделения составляла 2 см³/мин, что соответствовало линейной скорости движения сорбента вдоль колонны $\omega = 1,13$ см/мин. Опыт был прекращен до выхода разделительной колонны в стационарный режим в связи с существенными потерями палладиевой черни из-за налипания ее на вакуумную смазку шлифов соединения емкостей (15) с разделительной колонной, а также из-за малого запаса палладия в системе, ограничивающего время его регенерации в нижней части колонны. Тем не менее полученные в результате эксперимента данные позволили определить величину ВЭТС, для расчета которой была использована формула Клемма [16], модифицированная для случаев, аналогичных нашему, в работах [17, 18]:

$$K = \exp \frac{2\epsilon}{(\pi h)^{1/2}} (u - \omega)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (1)$$

Здесь:

K — степень разделения, достигнутая в колонне ко времени t ,

$\epsilon = \alpha - 1$ — коэффициент обогащения,

α — коэффициент разделения,

ω — линейная скорость движения твердой фазы (отрицательная величина), см/мин,

h — ВЭТС (высота эквивалентной теоретической ступени), см,

u — скорость движения фронта сорбции относительно стенок колонны (в нашем случае $u = 0$ см/мин.).

Значение однократного коэффициента разделения α для случая разделения смеси тритий — палладий при комнатной температуре было принято равным 2,71 (по данным [8, 10]). В результате проведенного расчета оказалось, что величина ВЭТС составляет $\sim 1,4$ см, что хорошо согласуется с измерениями этой величины, проведенными в аналогичных условиях с использованием методики ступенчатого изменения концентрации одного из разделяемых компонентов на входе в колонну с неподвижным слоем сорбента и измерения размывания фронта вещества на выходе из нее (ВЭТС = $1,2 \pm 0,6$ см) [11].

Таким образом, результаты проведенного эксперимента свидетельствуют о высокой эффективности использования системы «водород — палладий» в процессах концентрирования трития, а также, указывая на перспективность исследования путей создания непрерывных противо-

точных процессов разделения в системах с твердой фазой, подтверждают сделанные ранее [11] выводы о лимитирующих массопереносных стадиях в процессе изотопного обмена водорода на палладий. Кроме того, практическое совпадение значений ВЭТС, полученных с использованием разных методик в условиях движущегося и неподвижного слоя твердой фазы, свидетельствует о незначительном влиянии эффектов продольного перемешивания, вызванных движением твердой фазы, на эффективность процесса разделения.

Научно-исследовательский институт
стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 9.XII.1979

ბ. ანდრეევი, ა. პოლევი

უწყვეტი უკუნაქადით ტრიტიუმის კონცენტრირება სისტემაში „წყალბადი—
პალადიუმი“

რეზიუმე

განხორციელებულია უწყვეტი უკუნაქადით ტრიტიუმის კონცენტრირება პროტიუმი-ტრიტიუმის ნარევიდან ჰიპერსორბციულ კოლონაში (სიგრძე 30 სმ, დიამეტრი 15 მმ), რომელშიაც ჩაყრილია 0,3—0,5 მმ ზომის პალადიუმის ფხვნილი. ოთახის ტემპერატურისა და ატმოსფერული წნევის პირობებში აღსორბერში პალადიუმის მიწოდებისას 2 სმ³/წთ სიჩქარით 30 წუთის განმავლობაში მიღწეულია ტრიტიუმის 300 ჯერადი გამდიდრება, ამასთან სტაციონარული მდგომარეობა ჯერ მიღწეული არ არის. კლემის მოდიფიცირებული ფორმულის გამოყენებით და იზოტოპური წონასწორობის მონაცემებით გამოთვლილია თეორიული თევზის ეკვივალენტური სიმაღლე, რომელიც შეადგენს 1,4 სმ და კარგად ეთანადება აღრინდელ ლიტერატურულ მონაცემებს.

მიღებული მონაცემები ადასტურებს „წყალბადი-პალადიუმის“ სისტემის გამოყენების პერსპექტიულობას ტრიტიუმის კონცენტრირებისათვის. მეთოდი გამოსადეგია ტრიტიუმის შემცველობის კონტროლის, აგრეთვე მაღალკონცენტრირებული ტრიტიუმის წარმოების ორგანიზაციისა და ამ იზოტოპის ლოკალიზაციისათვის.

B. M. ANDREEV, A. S. POLEVOI

CONTINUOUS COUNTERCURRENT TRITIUM CONCENTRATION IN HYDROGEN-PALLADIUM SYSTEM

Summary

There has been carried out a continuous countercurrent concentration of tritium from a protium-tritium mixture in hypersorption column 30 cm in length, 15 mm in diameter, packed with palladium black of a grain size 0,3—0,5 mm. 300-fold enrichment in tritium was achieved in 30 minutes at room temperature, atmospheric pressure, and a palladium flow rate 2 cm³/min without reaching the steady-state.

The HEPT value was calculated by using a modified Klemm formula and the isotopic equilibrium data and was found to be 1,4 cm, which is in agreement with the previous literature data.

The results obtained demonstrate the potential usefulness of hydrogen—palladium system for solving tritium concentration problems involved in pollution control and in the production and localization of highly—enriched tritium.

உணர்ச்சிபெற — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тритий, Тематический сборник переводов, М., ЦНИАтоминформ, 106, 1971.
 2. Kaufman S., Lybby W. F. Phys. Rev., 93, 1337 (1954)
 3. Ной Т. Е. Science, 161, № 3840, 464, (1968)
 4. Robinson E. S., Briesmeister A. C. McInteer, Potter R. M. Radioisotopes in the physical sciences and Industry, Vienna, 431, II, 1961.
 5. Мясоедов Н. Ф., Попов В. К., Атомная техника за рубежом, 8, 26 (1974)
 6. Hugeny F., Sauvage H., Roth E. Bull. Inform. sci. et. techn. CEA, 178, 3 (1973)
 7. Тупицын И. Ф. Тяжелые изотопы водорода. Дейтерий и тритий, М., Госатомиздат, 38, 1961.
 8. Sicking G., Z. Phys. Chem. (BRD), 93, 53 (1974)
 9. Wicke E., Nernst G. H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 68, 224 (1964)
 10. Sicking G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, № 8, 790 (1972)
 11. Андреев Б. М., Полевой А. С., Петренко О. В. Атомная энергия, 40, 5, 431 (1976)
 12. Tistchenko S., Dirian G., Bulletin de la societe chimique de France, 1, 16 (1970)
 13. Weaver E., Hamrin C. E., Tr., chem. Eng. Sci. 29, 9, 1873 (1974)
 14. Андреев Б. М., Доманов М. М., Медведева Г. А. Isotopen praxis, 7, 6, 236 (1971)
 15. Андреев Б. М., Полевой А. С., Уборский В. В. ЖФХ, I, 10, 2648 (1976)
 16. Klemm A., Z. Naturforsch., 7, 417 (1952)
 17. Сафонов М. С., Потешнов В. А. ЖФХ, 45, 687 (1971)
 18. Байрамов В. Т., Сафонов М. С., Горшков В. И. ЖФХ, XLV, 11, 2909 (1971)
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1

В. Ю. МИНДИН, А. Е. МАЙСТРЕНКО

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ МАССАМ

Вопрос подбора теоретического распределения достаточно хорошо аппроксимирующего распределение неорганических соединений по молекулярным массам (м. м.) представляет не только теоретический, но и определенный практический интерес [1].

Преимуществом теоретического распределения по сравнению с эмпирическим наряду с другими факторами является использование ограниченного числа параметров [2]. С этой целью нами были рассчитаны выборочные моменты эмпирических распределений по [3—5].

Таблица 1

Выборочные моменты распределения*) неорганических соединений по молекулярным массам

Источ- ник	Число соедин., n	Среднее, \bar{x}	Моменты			Диспер- сия, S^2 $\times 10^{-4}$	Показатели	
			2-й, m_2 $\times 10^{-4}$	3-й, m_3 $\times 10^{-6}$	4-й, m_4 $\times 10^{-8}$		асиммет- рии, $\sqrt{b_1}$	экссесса b_2
[3]	910	209	1,945	3,244	17,076	1,947	1,196	4,516
[4]	1132	228	1,844	3,107	17,241	1,846	1,241	5,070
[5]	2738	292	3,892	11,593	89,710	3,894	1,510	5,922

*) методика расчета изложена в [6]

Как следует из результатов расчета, все изученные эмпирические распределения обладают правосторонней асимметрией ($\sqrt{b_1} > 0$) и более островершинны, чем нормальное распределение ($b_2 > 3$). Используя графики, приведенные в [6], можно предположить, что наиболее подходящим видом теоретического распределения для описания рассматриваемых эмпирических распределений является гамма-распределение. Плотность вероятности гамма-распределения задается уравнением:

$$f(x; \eta; \lambda) = \frac{\lambda^\eta}{\Gamma(\eta)} x^{\eta-1} e^{-\lambda x} \quad (1)$$

Параметры, входящие в (1), оцениваем с помощью приближенных равенств [6]:

$$\lambda = \frac{\bar{x}}{s^2}; \quad \eta = \lambda \cdot \bar{x}$$

Для рассмотренных трех распределений получаем (табл. 2):

Таблица 2

Данные по м. м. из литературных источников	Параметры гамма-распределения	
	масштаба (λ) $\times 10^2$	формы (η)
(3)	1,073	2,243
(4)	1,235	2,816
(5)	0,750	2,190

На рис. 1 представлены фактическое и расчетное распределения неорганических соединений по м. м. для самой большой выборки (по [5]).

Наряду с гамма-распределением была исследована возможность описания эмпирического распределения другими распределениями — во всех случаях получен существенно худший результат. В качестве оценки использовалась сумма квадратов отклонений расчетного числа соединений от фактического.

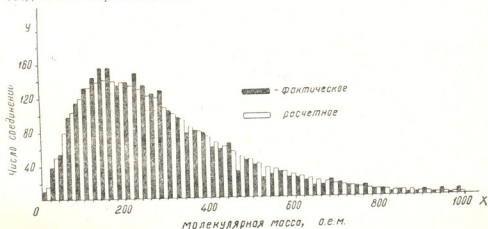
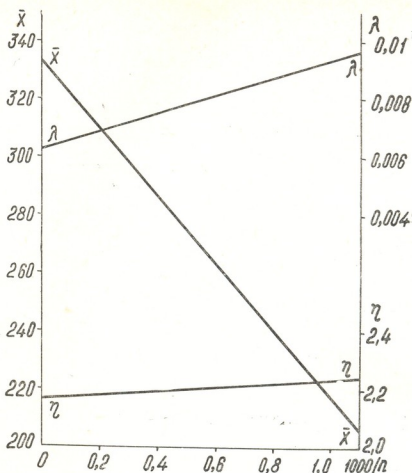


рис. 1 Фактическое по [5] и расчетное распределения химических соединений по молекулярным массам при аппроксимации распределения химических соединений гамма-распределением

Таким образом, для описания распределения неорганических веществ по молекулярным массам может быть рекомендовано гамма-распределение.

Так как нами исследовались выборки из генеральной совокупности, то обращает на себя внимание неадекватность отдельных выборок друг другу. Подобный результат не удивителен, так как выборки фактически неслучайны. Оставляя в стороне вопрос о корреляции между статистическими показателями выборок и принципами подбора соединений для этих выборок, попытаемся определить параметры генеральной совокупности, экстраполируя λ и η на $n \rightarrow \infty$. Приведенные построения (рис. 2) приводят к значениям:



რის. 2 Зависимость параметра формы (η), параметра масштаба (λ) и среднего значения (\bar{x}) от числа химических соединений (n) в выборке.

$$\lambda = 0,0063; \quad \eta = 2,16$$

и уравнению для плотности вероятности

$$f(x; \eta; \lambda) = \frac{0,0063^{2,16}}{\Gamma(2,16)} x^{1,16} e^{-0,0063x} \quad (3)$$

Из (2) следует $\bar{x} = 343$, что близко к результатам экстраполяции x на $n \rightarrow \infty$ (рис. 2).

Грузинский политехнический институт
имени В. И. Ленина

Поступило 25.IX.1979

მ. მისიძე, ა. მაისტრინკო

მოლეკულური მასების მიხედვით არაორგანული ნაერთების განაწილების შესახებ

რეზიუმე

ჩატარებულა მოლეკულური მასების (მ. მ.) მიხედვით არაორგანული ნაერთების ემპირიული განაწილების მათემატიკური განაწილების სახისა და პარამეტრების თეორიული განსაზღვრა.



დადგენილია, რომ გამოკვლეული თეორიული განაწილებიდან საუკეთესოა გამა-განაწილება. ნაჩვენებია, რომ ამონაკრებში არაორგანული ნაერთების რიცხვის გაზრდისას გამა-განაწილების მასშტაბის (λ) და ფორმის (η) პარამეტრები მისწრაფვიან ზღვრული მნიშვნელობებისაკენ: $\lambda=0,0063$ და $\eta=2,16$. ამ დროს მაქსიმალური ალბათობა შეესაბამება მოლეკულური მასების მნიშვნელობებს 330—340 ინტერვალიდან.

V. Yu. MINDIN, A. E. MAISTRENKO

ON DISTRIBUTION OF INORGANIC COMPOUNDS BY MOLECULAR MASSES

Summary

The problem of approximation of the empirical distribution of inorganic substances by molecular masses (m. m.) was studied with a theoretical distribution. It was found that the best of the studied distributions was the gamma-distribution, the parameters of which were proportional to the volume of sampling. Extrapolation gives the following values of the parameters of the scale and form for the general totality: $\lambda=0.0063$; $\eta=2.16$. It is predicted that most inorganic compounds at a general increase of their number will be inorganic compounds with m. m. of 330—340 a. u. m.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Миндин В. Ю., Морозов А. М. Известия АН ГССР, серия химическая 5, 3, 284 (1979)
2. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., ГИФМЛ, 1960.
3. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин, М., «Атомиздат», 1971.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии, М., «Химия», 1971.
5. Справочник химика. М.—Л., «Химия», 1964.
6. Хан Г., Шапиро С. Статистические модели в инженерных задачах. М., «Мир», 1968.

ХРОНИКА

На Октябрьском (1980 г.) Пленуме ЦК КПСС Генеральный секретарь ЦК КПСС товарищ Л. И. Брежнев отметил: «Из больших народнохозяйственных вопросов хотел бы еще сказать о химии. Сдвиги здесь произошли очень крупные. И тем не менее химия отстает от потребностей экономики. Надо усилить ее роль в развитии сельского хозяйства и отраслей группы «Б»...

Без современной большой химии сегодня нет эффективной экономики».

Актуальным вопросам развития химии была посвящена вторая Встреча-совещание академиков-секретарей, представителей химических отделений Академии наук СССР и академий наук союзных республик, с участием ответственных работников директивных органов и союзных министерств химического профиля, которая состоялась 9—10 декабря 1980 года в г. Тбилиси и была организована Отделением общей и технической химии АН СССР и Отделением химии и химической технологии АН ГССР.

Инициатором первой Встречи-совещания, проведенного в 1976 году в г. Баку, было Отделение общей и технической химии АН СССР (академик-секретарь Отделения акад. Н. М. Эмануэль). Прошедшее время показало, что бакинская встреча-совещание имела важное значение для дальнейшего подъема уровня и направленности фундаментальных и прикладных научных исследований и объединения усилий химиков академических и отраслевых институтов в решении задач, поставленных XXV съездом КПСС.

Тбилисская встреча-совещание проводилась после Октябрьского Пленума ЦК КПСС (1980), в период подготовки к XXVI съезду КПСС и начала всенародного обсуждения проекта ЦК КПСС по основным направлениям экономического и социального развития СССР на 1981-85 годы и период до 1990 года.

С приветственным словом на Встрече-совещании выступил Президент АН Грузинской ССР член-корр. АН СССР Е. К. Харадзе.

Академик-секретарь Отделения общей и технической химии АН СССР Н. М. Эмануэль посвятил свой большой и содержательный доклад основным достижениям, полученным в десятой пятилетке, в области фундаментальных и прикладных исследований химическими институтами АН СССР, перспективам развития научно-исследовательских работ в одиннадцатой пятилетке, мероприятиям усиления связи с отраслевыми институтами, промышленностью и др. вопросам повышения эффективности и качества научных исследований.

С научными и научно-организационными сообщениями и по обсуждаемому вопросу выступили — начальник Управления науки и техники Минхимпрома СССР В. Ф. Ростунов, зам. начальника Управления Миннефтехимпрома СССР А. В. Донченко, директор Института защиты от коррозии И. А. Степанов, акад. Х. М. Миначев, члены-корреспонденты АН СССР В. А. Кабанов, М. Г. Слинько, А. А. Петроз, О. М. Нефедов, В. С. Шпак, которые осветили крупные достижения советской химической и нефтехимической промышленности в десятой пятилетке, новые подходы к созданию эффективных катализаторов и каталитических процессов, новых полимерных веществ, мер по борьбе с коррозией, недостатков в отношении публикации научных результатов и др.

С докладами выступили академики-секретари и представители отделений химических наук академий союзных республик, от: Азербайджана (акад. АН Азерб. ССР Т. Н. Шахтагинский), Армении (акад. АН Арм. ССР А. Б. Налбандян), Белоруссии (акад. АН Белорусской ССР Б. В. Ерофеев), Грузии (акад. АН ГССР Г. В. Цицишвили), Казахстана (акад. АН Казахской ССР Б. А. Жубанов), Киргизии (акад. АН Кир-



гизской ССР В. И. Иванов), Латвии (акад. АН Латвийской ССР Б. А. Пурин), Молдавии (член-корр. АН Молд. ССР И. Б. Берсукер), Таджикистана (член-корр. АН Таджикской ССР И. У. Наумов), Туркмении (д.х.н. А. М. Ниязов), Узбекистана (член-корр. АН Узб. ССР Н. К. Абубакиров), Украины (акад. Укр. ССР В. П. Кухарь), Эстонии (член-корр. АН Эст. ССР Вейдерма М. А.).

В этих докладах были освещены наиболее важные результаты, полученные в десятой пятилетке, перспективы дальнейшего развития и намечены необходимые мероприятия по усилению связи с производством, подготовки кадров, укреплению материально-технической базы, улучшения снабжения информационными материалами и другие вопросы, стимулирующие научные исследования в республиканских академиях.

Во время работы совещания отмечались значительные успехи советской химико-технологической науки и промышленности в деле выполнения директив XXV съезда КПСС.

Совещание приняло решение, где подчеркивается, что в соответствии с Проектом ЦК КПСС к XXVI съезду партии «Основные направления экономического и социального развития на 1981—1985 гг. и период до 1990 года» первостепенное значение приобретают «Создание химико-технологических процессов получения новых веществ и материалов с заданными свойствами, научных основ технологии комплексного использования сырья и побочных продуктов, сберегающих энергетические и трудовые ресурсы, использующих замкнутые технологические циклы».

Должно быть обеспечено увеличение объема производства в химической и нефтехимической промышленности, значительно повысится комплексность переработки древесного сырья.

В целях концентрации усилий химиков академических институтов и отраслевых министерств на важнейших направлениях научно-технического прогресса проведена большая работа по организации совместных исследований, что способствует внедрению новых веществ, материалов и технологий. Проведена полезная работа по проведению целенаправленных научных сессий, широкое развитие получили международные научные связи.

Вместе с тем, некоторые важные проблемы решаются недостаточными силами, мала доля программно-целевых работ в общем объеме исследований и др.

Совещание решило считать главной задачей концентрацию усилий на решении задач активного участия в формировании комплекса мер, позволяющих преодолеть отставание химической и нефтехимической промышленности в соответствии с решением Октябрьского (1980 г.) Пленума ЦК КПСС, указаниями Генерального секретаря ЦК КПСС тов. Л. И. Брежнева, Проектом ЦК КПСС к XXVI съезду партии «Основные направления экономического и социального развития СССР на 1981—1985 гг. и на период до 1990 года».

В решении отмечена необходимость сосредоточения усилий на выполнении разработанных целевых комплексных программ, продовольственной программы, повышении роли химических отделений в решении наиболее важных общесоюзных и региональных народнохозяйственных проблем, продолжения систематической работы по профилированию и научной специализации учреждений и др.

Перед руководством промышленных министерств химического профиля ставится вопрос о материальном обеспечении совместных работ. Обращено внимание на необходимость усиления материально-технической базы, снабжения реактивами, выпуска опытных партий химических веществ и материалов на опытных базах академических институтов и др.

В заключительном слове академик-секретарь ООТХ АН СССР Н. М. Эмануэль отметил, что Тбилисская Встреча-совещание прошла на высоком научном и организационном уровне и выразил благодарность директивным органам республики и руководству Академии наук Грузии, оказавшим содействие в проведении Встречи.

В работе Встречи-совещания приняли участие ответственные работники ЦК КПСС т.т. Ю. В. Бородкин и В. И. Мальцев, зав. отделом науки и учебных заведений ЦК КП Грузии тов. Э. А. Сехнишвили, академик-секретарь АН ГССР Н. А. Ландия и ответственный работник ЦК КП Грузии тов. О. В. Купатадзе.

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 20.04.81; подписано к печати 24.06.81; УЭ 09315; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 8,4; уч.-изд. л. 6,6;
тираж 1100; заказ 1467; цена 70 коп.

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

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

681/25



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐԱԿԱՆ ԳՐԱԴԱՐԱՆ

Цена 70 коп.

76 203