

784-    
1982

ISSN—0132—6074  
ქართული  
ბიბლიოთეკა

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკი

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1982 N 2

თბილისი ტომი  
- ТБИЛИСИ - ТОМ  
TBILISI VOL.

8





# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 8, № 2  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1982  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

909008 09009  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

8-И-2  
ТОМ

Журнал основан в 1937 году

Известия АН СССР  
© Серия химическая. 1982

1982



სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (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

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца



# შინაარსი

საქართველოს კომპარტიის თბილისის საქალაქო კომიტეტის თაობაზე სკკპ ცენტრალური კომიტეტის დადგენილების მე-10 წლისთავთან დაკავშირებით 87

## არაორგანული და ანალიზური ძივნი

დოლაბერიძე ლ., კამკამიძე დ., ყლენტი ქ., ჯალიაშვილი ა. ბარიუმის განსაზღვრა ბარიტულ-პოლიმეტალურ მადნებში და მათი გამდიდრების პროდუქტებში 94

ხინთიბიძე ლ., სუპატაშვილი გ. ბუნებრივ ობიექტებში ქრომის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული განსაზღვრა ანტიბირინის ნაწარმებით 100

## ორგანული ძივნი

ჭაყარავა რ., ხარაძე დ., ავალიშვილი ლ., ზაალიშვილი მ. აქტიურივრებული ეთერების სინთეზი თავისუფალი დიკარბონის შეყვებიდან 108

ქუთათელაძე მ., პაპავა გ., ბერიძე ლ., ცისკარიშვილი პ. 4,4' დიფტორდიფენილსულფონისა და კარდული ჯგუფების შემცველი პოლიციკლური ბისფენოლების ქლორწარმოებულების ბაზაზე ქლორშემცველი პოლიარილენსულფონოქსიდების სინთეზი 114

ედიბერიძე დ., ზერნიშვილი ე. დიფენილდიქლორსილანისა და მისი ციკლური ანალოგის 9,9-დიქლორ-9-სილაფლუორენის ბაზაზე სინთეზირებული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა 119

## ფიზიკური ძივნი

ბერიოზკინი ვ., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., გველესიანი ზ. ალურ-იონიზაციური დეტექტორის კონსტრუქციული ნიშანთვისებები ნახშირბადის ალწარმოქმნელად გამოყენების დროს 125

## ბიქნოლოგია

თაუაძე ფ., კერვალიშვილი ზ., დვალის თ., ოთარაშვილი ა., ზედგინიძე ლ. აბრატურის მასალის გავლენა ფენოლის ხარისხზე 130

დრაკინი ლ. ცხელი დაყალიბებული კოქსით ნახშირის გასახურებელი წინაღდენის დოლერი თბოგადამცემის ტექნოლოგიური გაანგარიშება 138

სალდაძე კ., კურცხალია ც., სიმონია ზ., ყარაულაშვილი დ. კაუჩიკი რ. ელექტროლიზის პროცესებში ზოგიერთი ორგანული ნივთიერების იონგაცვლით შემზარანებში გადატანის მექანიზმის შესახებ 144

შენგელია ჯ., აგლაძე რ., შალიაქიანი ნ. წყალბადშემცველი აირების გაწმენდა ფოსფინისაგან 149

## მოკლვი წივრილები

კაქულია ც., ხანანაშვილი ლ., ნოვიკოვი ი., ვოლპინი მ. 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის (3',3',3'-ტრიფტორპროპილ)-ციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია ლითიუმთან გრაფიტის ფენოვანი ნაერთების თანდასწრებით 153

ალანია მ., ქემერტელიძე ე. საქართველოს ფლორის ასტრგალუსების სტეროიდების მსგავსი ტრიტერპენები (1) 155

კუქუხიძე ჯ., კომისარენკო ნ., ერისთავი ლ. როდექსოზიდი იპონურ როდეაში 158

## СОДЕРЖАНИЕ

К 10-летию Постановления ЦК КПСС по Тбилисскому горкому Компартии Грузии	87
--	----

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Долаберидзе Л. Д., Камкамидзе Д. К., Жгенти К. А., Джалишвили А. Г. Определение бария в барито-полиметаллических рудах и продуктах их обогащения	91
Хинтибидзе Л. С., Супаташвили Г. Д. Экстракционно-фотометрическое определение хрома в природных объектах производными антипирина	96

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Синтез активированных диэфиров непосредственно из свободных дикарбоновых кислот	102
Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Беридзе Л. А., Цискаришвили П. Д. Синтез хлорсодержащих полиарилсульфооксидов на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона и хлорпроизводных полициклических бисфенолов с кардовыми группировками норборнанового типа	110
Эдиберидзе Д. А., Чернышев Е. А. Сравнительное изучение физико-химических свойств соединений, синтезированных на основе дифенилдихлорсилана и его циклического аналога 9,9-дихлор-9-силафлурена	116

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Березкин Г. В., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Гвелесиани З. А. Конструктивные особенности пламенно-ионизационного детектора с применением окиси углерода в качестве пламяобразователя	121
--	-----

### ТЕХНОЛОГИЯ

Тавадзе Ф. Н., Кервалишвили З. Я., Двали Т. М., Отарашвили А. Г., Зедгинидзе Л. Н. Исследование влияния материала аппаратуры на качество фенола	127
Дракин Л. А. Технологический расчет противоточного барабанного теплообменника для нагрева угля горячим формованным коксом	132
Салдадзе К. М., Курухалия Ц. С., Симония З. Ш., Караулашвили Д. И., Какауридзе Р. С. О механизме переноса некоторых органических веществ через ионообменные мембраны в процессе электролиза	140
Шенгелия Дж. Г., Агладзе Р. И., Шалякина Н. В. Об очистке водородсодержащих газов от фосфина	146

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Новиков Ю. И., Вольпин М. Е. Полимеризация 1,3,5-триметил-1,3,5-трис (3',3',3'-трифторпропил)-циклотрисилоксана в присутствии слоистых соединений графита с литием	151
Алания М. Д., Кемертелидзе Э. П. Стероидоподобные тритерпены рода <i>Astragalus L.</i> флоры Грузии	154
Кучухидзе Дж. К., Комиссаренко Н. Ф., Эристави Л. И. Родексозид из <i>Rohdea Japonica</i>	157

## CONTENTS

To the 10-th anniversary of CPSU central committee decree within Tbilisi-city committee of Georgia Communist Party . . . . .	87
<b>INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY</b>	
Dolaberidze L. D., Kamkamidze D. K., Zhgenti K. A., Jaliasvili A. G. The determination of barium in barite-polymetallic ores and their products enrichment . . . . .	95
Khintibidze L. S., Supatashvili G. D. Extraction-photometric determination of chromium in natural objects by antipyrine derivatives . . . . .	101
<b>ORGANIC CHEMISTRY</b>	
Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M., Zaalishvili M. M. Synthesis of active diesters directly from free dicarboxylic acids . . . . .	109
Kutateladze M. K., Papava G. Sh., Beridze L. A., Tsiskarishvili P. D. Synthesis of polycloararylenesulfonoxides on the basis of 4,4'-dichlorodiphenylsulfone and chlorine derivatives of polycyclic bisphenols with card groups of nonbornan type . . . . .	114
Ediberidze D. A., Chernishev E. A. Comparative studies of physico-chemical properties of compounds synthesized on the basis of diphenyldichlorosilane and its cyclic analog 9,9-dichlor-9-silafluorene . . . . .	119
<b>PHYSICAL CHEMISTRY</b>	
Berezkin V. G., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Gveliesiani Z. A. Design features of flame ionization detector when carbon monoxide is used as a flame producer . . . . .	125
<b>TECHNOLOGY</b>	
Tavadze F. N., Kervalishvili Z. Ya., Dvali T. M., Otarashvili A. G., Zedginidze L. N. Studies of the effect of equipment material on phenol quality . . . . .	131
Drakin L. A. Technological design of counter flow drum heat exchanger for coal heating with hot shaped coke . . . . .	138
Saldadze K. M., Kurtskhalia Ts. S., Simonia Z. Sh., Karaulashvili D. I., Kakauridze R. S. To the problem of mechanism transfer of some organic substances through the ion-exchange membranes in the process of electro dialysis . . . . .	144
Shengeliya J. G., Agladze R. I., Shalyakina N. V. On purification of gases containing hydrogen from phosphine . . . . .	150
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>	
Kakuliya Ts. V., Khananashvili L. M., Novikov Yu. N., Vol'pin M. E. Polymerization of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-tris(3',3'-trifluoropropyl)-cyclotrisiloxane in the presence of laminated compounds of graphite with lithium . . . . .	153
Alaniya M. D., Kemertelidze E. P. Steroid like triterpenes of the genus Astragalus L. of flora in Georgia . . . . .	155
Kuchukhidze J. K., Komissarenko N. F., Eristavi L. I. Rhodexide from the <i>Rohdea japonica</i> . . . . .	159



## К 10-ЛЕТИЮ ПОСТАНОВЛЕНИЯ ЦК КПСС ПО ТБИЛИССКОМУ ГОРКОМУ КОМПАРТИИ ГРУЗИИ

17306

Прошло десять лет с того времени, когда ЦК КПСС принял исторический для нашей республики документ — Постановление «Об организационной и политической работе Тбилисского городского Комитета Компартии Грузии по выполнению решений XXIV съезда КПСС». Этот документ положил основу началу нового этапа во всех сферах жизни Советской Грузии. Партийная организация республики приступила к мобилизации всех трудящихся на восстановление и укрепление в республике ленинских норм партийной, государственной, экономической и общественной жизни.

Минувшее десятилетие было временем необратимого восстановления в республике положительных экономических, социальных, политических, морально-этических процессов и оздоровления морально-психологического климата. Партийная организация республики провела большую работу по мобилизации трудящихся Советской Грузии на безусловное выполнение всех показателей, намеченных основными направлениями развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы.

На протяжении этого десятилетия непрерывно возрастал вклад Советской Грузии в народное хозяйство страны. Значительно увеличился экономический потенциал республики. Уверенный старт взяла республика в 11-той пятилетке.

Вместе с представителями других областей ученые республики отметили последнее десятилетие новыми серьезными открытиями и научными разработками.

В минувшем десятилетии одновременно с другими отраслями науки получили дальнейшее развитие и химико-технологические науки. В постановлениях ЦК КПСС и Советского Правительства неоднократно указывалось, что одним из основных направлений технического прогресса является широкая химизация народного хозяйства, которая в значительной мере способствует быстрому развитию промышленности и сельского хозяйства.

Большое экономическое значение химизации определяется также и тем, что использование химических методов обуславливает интенсификацию процессов и обеспечивает значительную экономию общественного труда.

Значительная роль химии на современном этапе развития народного хозяйства подчеркнута в положениях, высказанных Генеральным секретарем ЦК КПСС, Председателем Президиума Верховного Совета СССР товарищем Л. И. Брежневым на сентябрьском (1980 год) Пленуме ЦК КПСС. Широкие перспективы развития химико-технологической науки и химической промышленности предусмотрены в 11 пятилетке, особенно в направлении выполнения Постановления майского (1982 г.) Пленума ЦК КПСС «О продовольственной программе СССР на период до 1990 года и мерах по ее реализации».

В докладе тов. Л. И. Брежнева на XXVI съезде КПСС рассмотрены значительные результаты и достижения десятой пятилетки и подчеркнута необходимость дальнейших усилий по сохранению мира и повышению благосостояния советского народа.

В современных условиях важнейшее значение придается развитию науки и научно-технического прогресса с целью достижения нового, еще более высокого подъема народного хозяйства.

Как указывается в постановлении ЦК КПСС по Тбилисскому горкому Компартии Грузии, путь

д. შიშველი ბბ. ბბ.  
სს. სსსსსსსსსს  
სსსსსსსსსს



зйства лежит через концентрацию научных исследований на важнейших проблемах научно-технического прогресса и развития фундаментальных наук, через повышение эффективности работы всех научных учреждений и подразделений.

Новые важнейшие задачи партийной организации Грузии по концентрации усилий на дальнейшем развитии науки и ускорении научно-технического прогресса в народном хозяйстве республики в свете указаний тов. Л. И. Брежнева, содержащихся в выступлениях на торжествах в Тбилиси, поставлены в Докладе VI Пленума Центрального Комитета Компартии Грузии (14 — 15 мая 1982 г.) и в выступлениях на этом Пленуме кандидата в члены Политбюро ЦК КПСС, первого секретаря ЦК Компартии Грузии тов. Э. А. Шеварднадзе.

Перед химиками и технологами Грузии, как и перед представителями других отраслей науки, поставлены требующие неуклонного выполнения задачи дальнейшего развития фундаментальных исследований, внедрения результатов научных разработок в практику интеграции науки и производства, выполнения продовольственной программы.

Утвержденные XXVI съездом КПСС основные направления экономического и социального развития СССР в качестве базовых отраслей народного хозяйства предусматривают электроэнергетику, металлургию, химию и машиностроение. Большие задачи поставлены также и перед сельским хозяйством.

Коммунисты Грузии, все трудящиеся республики с большим энтузиазмом откликнулись на решения XXVI съезда КПСС, на выступление на этом съезде кандидата в члены Политбюро ЦК КПСС, первого секретаря ЦК КП Грузии тов. Э. А. Шеварднадзе, на результаты десятой красной знаменной пятилетки республики и на новые грандиозные перспективы развития народного хозяйства, предусмотренные одиннадцатой пятилеткой.

Десятая пятилетка по сравнению с другими пятилетками была для республики наиболее результативной. Фундаментальные сдвиги произошли в народном хозяйстве, во всех сферах социально-экономической жизни. Дальнейшее развитие получила наука, которая пользуется большой поддержкой и вниманием со стороны директивных органов республики и лично товарища Э. А. Шеварднадзе. Ярким свидетельством тому является шестой Пленум ЦК Компартии республики (май 1982 г.), который в свете решений XXVI съезда КПСС и XXVI съезда Компартии Грузии поставил перед учеными Грузии новые большие задачи.

В системе АН ГССР значительные исследования в области химии, химической технологии, металлургии, фармакохимии, биохимии, гидрохимии в минувшем десятилетии выполнены в институтах Отделения химии и химической технологии АН ГССР — Институте физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили, Институте неорганической химии и электрохимии, Институте фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе, Институте металлургии им. 50-летия СССР, а также в Институтах и научных подразделениях других отделений АН ГССР — Институте кибернетики, Институте физики, Институте биохимии растений, Секторе гидрогеологии и инженерной геологии АН ГССР и в вузах республики — Тбилиском государственном университете, Грузинском политехническом институте им. В. И. Ленина и др.

Грузинские ученые-химики, технологи, металлурги встретили десятую годовщину Постановления ЦК КПСС по Тбилисскому горкому новыми достижениями. Значительно возрос качественный состав научных кадров, еще больше сформировались и выделились характерные для республики направления научных исследований в области химии, технологии и металлургии, на основании фундаментальных исследований созданы новые эффективные вещества и материалы, на основе разработанных новых технологических процессов запроектированы, по-



строены и строятся промышленные объекты, дальнейшее развитие получила материально-техническая база для научных исследований.

Значительные исследования проведены по синтезу простых и сложных неорганических соединений, изучению их свойств и методам по точному измерению и расчету высоко- и низкотемпературных термодинамических параметров, по получению, измерению и применению новых катализаторов, адсорбентов, твердых носителей для хроматографии, фотохромных и жидкокристаллических веществ, коллоидов, по изучению нефти и получению из нее новых продуктов и их применению в области химии и электрохимии марганца и других металлов, электрохимической кинетики, синтеза биологически активных веществ, получения препаратов для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений, создания полимерных материалов, действия излучений высокой энергии и «горячих атомов» на вещества, создания и внедрения многочисленных и эффективных лекарственных препаратов, получения и применения коррозионностойких, инструментальных сталей и сплавов, получения изучения элементарного бора, а также в области порошковой металлургии, коррозионной стойкости материалов, химической металлизации и в других областях.

В крупнейших вузах республики — Тбилиском государственном университете и Грузинском политехническом институте им. В. И. Ленина развернуты интенсивные исследования в области химии и химической технологии.

В Тбилиском государственном университете синтезированы и исследованы новые органические, высокомолекулярные и неорганические комплексные соединения. Проводятся физико-химические исследования адсорбентов и адсорбции. Значительные исследования проведены в области химической кинетики, гидрохимии и аналитической химии.

Учеными химиками, технологами и металлургами Грузинского политехнического института им. В. И. Ленина синтезированы и изучены новые комплексные соединения, содержащие органические и биологически активные лиганды, разработаны новые хроматографические методы разделения редких и переходных металлов с использованием анионитов и природных цеолитов месторождений ГССР, получены и изучены новые силикатные материалы, успешно продолжают исследования по химии, электрохимии и технологии марганца, получены новые продукты из нефти месторождений Грузии, разработаны новый сероустойчивый катализатор и способы переработки некоторых видов отходов химической промышленности, разработана и внедрена эффективная технология вторичного использования отходов металлургической промышленности, ведутся плодотворные исследования в области порошковой металлургии.

Плодотворные исследования проводятся также и на соответствующих кафедрах других вузов республики.

Одновременно с химическими науками в Грузии в истекшем десятилетии развивалась и химическая промышленность, которая является одной из ведущих отраслей в народном хозяйстве республики.

В десятой пятилетке в институтах, входящих в Отделение химии и химической технологии АН ГССР или с их участием выполнен целый ряд разработок, связанных с повышением эффективности добычи и комплексной переработки марганцевых руд Чиатурского месторождения, рациональным использованием природных цеолитов в промышленности и сельском хозяйстве. Разработана технология автоклавного гидрохимического производства высококачественного медного порошка и активной двуокиси марганца из маднелульских медных концентратов и бедных чиатурских марганцевых руд, позволяющая наладить отечественное производство указанных препаратов. Внедрены в производство технологии получения перманганата калия и активной электролитической двуокиси марганца. Созданы новые эффективные лекарственные препараты и предложено новое дешевое сырье для полу-

чения стероидных материалов. Внедряются биологически активные препараты — КЕИМ, хелаты и др. Освоена технология получения высокопрочного чугуна, новые способы химической металлизации материалов, получения порошков чистых металлов, их сплавов. В химической и других отраслях промышленности внедряются коррозионно-стойкие хромомарганцевые стали и др.

Научно-технический приоритет разработок химиков, технологов и металлургов Грузии закреплен публикацией многочисленных монографий, а также научных статей в союзных, республиканских и зарубежных периодических изданиях. Из Государственного Комитета по изобретениям и открытиям получено более 185 патентов, авторских свидетельств и положительных решений на заявки. Институтом металлургии АН ГССР впервые продана лицензия на закрытую электрическую рудовосстановительную металлургическую печь.

Экономический эффект внедрения результатов разработок химиков, технологов и металлургов республики за истекшую пятилетку составил свыше 32 млн. рублей.

Институты Отделения химии и химической технологии АН ГССР совместно с другими научными учреждениями и вузами республики являются организаторами и участниками многих республиканских, союзных и международных симпозиумов и конференций.

Все более сложные задачи решают представители нашей научной молодежи — химики, технологи и металлурги.

Исследования химиков и технологов республики обогатили химические и химико-технологические науки и достижения школы грузинских химиков.

В одиннадцатой пятилетке усилия химиков, технологов и металлургов Грузии направлены на дальнейшее расширение фундаментальных исследований, а также на химическое, фармакохимическое и металлургическое изучение минерального и растительного сырья, что тесно связано с дальнейшим развитием народного хозяйства республики.

Углубились контакты с химической, металлургической и фармакохимической промышленностью. Развернулись работы, связанные с проблемами сельского хозяйства республики. Расширяются работы в направлении изучения химических процессов переработки вторичного сырья.

В преддверии празднования 60-летия образования СССР, в свете решений XXVI съезда КПСС, XXVI съезда КП Грузии, Майского (1982 г.) Пленума ЦК КПСС и VI пленума ЦК Компартии Грузии химики, технологи и металлурги республики приложат все силы и знания к тому, чтобы воплотить в жизнь планы, намеченные партией, сконцентрировав свои усилия на дальнейшем развитии науки и ускорении научно-технического прогресса в народном хозяйстве республики.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.553:543.21:546.431

Л. Д. ДОЛАБЕРИДЗЕ, Д. К. КАМКАМИДЗЕ, К. А. ЖГЕНТИ,  
А. Г. ДЖАЛИАШВИЛИОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В БАРИТО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

При массовых анализах барий определяют методами, основанными на упрощенных способах вскрытия навески и отделения мешающих элементов. Эти способы характеризуются низкой точностью и значительными систематическими ошибками [1]. Так, например, при определении бария по ГОСТ-4682-49 [2], до 2—3%  $BaSO_4$  переходит в раствор при обработке навески  $HCl$  и теряется с фильтратом. Более правильные результаты получаются, когда навеску обрабатывают  $HCl$  в присутствии растворимых сульфатов, а осадок сульфата бария переосаждают перед взвешиванием [3]. Определение бария по методике [4], предусматривающей разложение навески сплавлением с  $NaOH$ , дает заниженные результаты [1]. В этом случае до 7 мг  $BaSO_4$  теряется с фильтратом при промывании осадка сульфатов разбавленной соляной кислотой. Методика [5], предусматривающая разложение нерастворимой в кислотах части навески сплавлением с  $K_2S_2O_7$ , дает завышенные результаты вследствие загрязнения  $BaSO_4$  сульфатом кальция [1].

Нами изучено влияние различных факторов на эффективность операций, предложенных для отделения мешающих элементов, подобраны условия, в которых  $Ba$  и  $Sr$ , практически без потерь отделяются от сопутствующих элементов и разработан ход определения бария в рудах сложного состава с точностью, вышестребующейся при массовых анализах геологических проб [6].

Разложение навески целесообразнее всего начинать с обработки  $HCl$  и  $HNO_3$  в присутствии иона  $SO_4^{2-}$ . При этом без потерь барий отделяются кислоторастворимые соединения  $Ca$ ,  $Fe$ ,  $Pb$  и других элементов. Кремний лучше удалять до сплавления навески с  $Na_2CO_3$  или  $K_2S_2O_7$ , чтобы предотвратить загрязнение осадка сульфатов силикатом бария.

Осадок сульфатов перед взвешиванием необходимо очищать от загрязнений.  $Na$ ,  $K$ ,  $Fe$ ,  $Ti$  и некоторые другие элементы количественно отделяются от бария при переосаждении осадка после растворения его в горячей  $H_2SO_4$ . Однако  $Sr$  и  $Pb$  при этой операции практически количественно попадают в осадок, а  $Ca$  отделяется неполностью. После переосаждения осадка, содержащего 300 мг  $BaSO_4$  и 30 мг  $CaSO_4$  с  $BaSO_4$  остается 5—6 мг  $CaSO_4$ . В то же время даже после четырехкратного переосаждения 300—500 мг  $BaSO_4$  вес осадка уменьшается всего на 0,2—0,3 мг.

В результате исследования предложены два варианта определения 0,5—65%  $BaO$  в рудах и продуктах обогащения сложного состава. Первый, менее трудоемкий вариант предусматривает сплавление нерастворимого остатка с  $K_2S_2O_7$  для разложения минералов, устойчивых к действию  $HF$ , в частности, шпинелей, силиманита, андалузита, дистена, рутила. Однако при этой операции не разлагаются, или разлагаются частично циркон, топаз, ставролит, касситерит, некоторые разновидности

сти турмалина и некоторые блеклые руды [7]. Баритовые руды переносимые минералы обычно не содержат или содержат лишь в незначительных количествах. Присутствие неразложившихся минералов легко заметить по мути, остающейся после растворения осадка сульфатов в  $H_2SO_4$ . Для анализа таких руд целесообразнее применить второй вариант метода, предусматривающий сплавление нерастворимого остатка с  $Na_2CO_3$ .

Стронций количественно сопутствует барию и взвешивается вместе с барием в виде сульфата. Содержание  $SrO$  в баритовых рудах, как правило, не превышает 2—3% от содержания  $BaO$ . Поэтому систематическая ошибка, обусловленная присутствием стронция, обычно незначима на фоне случайной ошибки, приемлемой при массовых анализах геологических проб [6]. При анализе объектов, содержащих повышенные количества стронция, его можно определить пламенно-фотометрическим методом в аликвотной части раствора, полученного после растворения осадка карбонатов, из осадка сульфатов или из отдельной навески.

Методика проверена на стандартных образцах силикатных пород и доменного шлака, зараженных сульфатом бария. Каждый вариант метода был применен для анализа 15 навесок. В обоих случаях получена воспроизводимость и правильность значительно лучше регламентированной для массовых анализов. Запас точности [6] был больше 5,0 для первого варианта и 7,0 — для второго, а расчетное значение критерия Фишера оказалось меньше табличного.

Хорошая воспроизводимость результатов и незначимая межметодическая погрешность между вариантами метода получены также при анализе (по обоим вариантам метода) наборов проб [6] баритополиметаллических руд и хвостов обогащения этих руд (табл. 1). Пробы, включенные в наборы 1—3, содержали 62,2—92,8; 27,5—56,1 и 4,2—5,5%  $BaSO_4$  соответственно.

Таблица 1

Оценка межметодической погрешности между вариантами хода анализа по результатам определения сульфата бария (%) в наборах проб баритополиметаллических руд и хвостов обогащения

Набор	n	$\bar{C}$	$S_b$	d	Z	U
1	15	76,98	0,14	0,175	15,6	0,315
2	15	40,95	0,93	0,32	2,4	0,76
3	15	4,80	0,27	0,16	1,6	0,26

где n — число проб в наборе;  $\bar{C}$  — среднее содержание  $BaSO_4$ , %;  $S_b$  — среднее квадратичное отклонение; d — абсолютное систематическое отклонение; Z — запас точности по сравнению с допуском;  $U = \frac{d\sqrt{n}}{S_b}$  — критерий оценки значимости систематического отклонения.

Первый вариант методики был применен в 9-ти различных лабораториях для выполнения аттестационных анализов стандартных образцов баритополиметаллических руд. Как среднее квадратичное, так и суммарное среднее квадратичное отклонение (характеризующее разброс



результатов измерения вокруг аттестованного содержания) оказались значительно меньше допустимого, а абсолютное систематическое отклонение — незначимым (табл. 2). Таким образом, точность и правдивость результатов определения бария в рудах и хвостах обогащения во всех случаях оказались лучше требующихся при анализе геологических проб.

Таблица 2

Оценка значимости случайной и систематической ошибок определения бария по результатам анализа стандартных образцов барито-полиметаллических руд

№№ С. О.	$C_0$	$\bar{C}$	$S_0$	$S_2$	$\bar{d}$	$t_{расч.}$	$t_{0,05}$
1433—78	46,00	45,85	0,30	0,35	-0,148	1,48	2,37
1434—78	43,02	43,03*	0,41	0,39	0,004	0,03	2,37
1435—78	17,75	17,68*	0,30	0,28	-0,080	0,80	2,37

\* В результаты определения бария внесены поправки на стронций: 0,84; 0,87 и 0,23% соответственно.

где:  $C_0$  — аттестованное содержание бария в С. О.;  $\bar{C}$  — среднее содержание бария в образцах, вычисленное из данных девяти лабораторий, в каждой из которых каждый образец анализировали по 16 раз;  $S_2$  — суммарное средне-квадратичное отклонение;  $t$  — критерий Стьюдента.

#### ХОД АНАЛИЗА

**I вариант.** Навеску 0,5—2,0 г помещают в стакан емкостью 200 мл, смачивают водой и приливают 15 мл конц. HCl. Если образец содержит флюорит, вносят 0,5 г борной кислоты. Кипятят 10—15 минут, приливают 5 мл конц. HNO<sub>3</sub>, 5—8 капель H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и продолжают нагревать, пока нерастворимый остаток не станет белым или светло-серым. Раствор упаривают до 1—2 мл, приливают 5 мл конц. HCl и снова упаривают до 1—2 мл. Вносят 2 г NaCl 10 мл HCl (1:2), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане 5—10 мин. Приливают около 50 мл горячей воды, кипятят несколько минут, а затем фильтруют раствор через плотный фильтр (синяя лента) с фильтробумажной массой. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно. Осадок промывают теплой водой, содержащей в 100 мл 3—4 капли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1).

Фильтр с осадком переносят в платиновую чашку, озоляют и сжигают. Приливают 8—10 капель H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и 10—15 мл конц. HF. Чашку осторожно нагревают на электроплитке, временами перемешивая содержимое вращательным движением, до выделения густых паров серного ангидрида. Чашку снимают, дают ей остыть, приливают около 5 мл конц. HF и нагревают до полного удаления паров SO<sub>3</sub>. К остатку прибавляют 4—5 г K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, чашку помещают в слабо нагретую муфельную печь и постепенно повышают температуру, пока дно муфеля не станет темно-красным. Сплавление продолжают, перемешивая временами содержимое чашки вращательным движением, до просветления жидкого плава над осадком. Плаву дают остыть, а затем его выщелачивают горячей водой, содержащей в 100 мл 2—3 капли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), в стакане емкостью 200 мл. Раствор разбавляют до 100 мл, кипятят несколько минут и оставляют до следующего дня.

Осадок сульфата бария отфильтровывают через плотный фильтр, уплотненный фильтробумажной массой, и промывают 5—6 раз теплой водой, содержащей в 100 мл 2—3 капли  $H_2SO_4$  (1:1). Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 700—800°C.

Осадок сульфата бария очищают переосаждением. Для этого в тигель вносят 5—8 мл конц.  $H_2SO_4$  и нагревают его до полного растворения осадка. Раствор охлаждают и вливают в стакан емкостью 200 мл, содержащий 50 мл холодной воды. Тщательно промывают и протирают внутренние стенки тигля кусочком фильтровальной бумаги. Разбавляют раствор до 100—150 мл, кипятят несколько минут и оставляют до следующего дня. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр с фильтробумажной массой и промывают 5—6 раз теплой водой, содержащей в 100 мл 2—3 капли  $H_2SO_4$  (1:1). Фильтр с осадком озоляют при температуре не выше 550°C и свободном доступе воздуха, а затем прокаливают до постоянного веса при 800°C.

**II вариант.** Навеску разлагают соляной и азотной кислотами, как описано в первом варианте хода анализа. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат и озоляют при возможно низкой температуре. К остатку приливают 8—10 капель  $H_2SO_4$  (1:1) и 10—15 мл конц. HF. Выпаривают до паров  $SO_3$ , приливают 5 мл конц. HF и выпаривают досуха. Содержимое тигля сплавляют с 6—8 г  $Na_2CO_3$ . Плав выщелачивают 100 мл горячей воды в стакане 300 мл. Раствор нагревают до разложения плава, фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок горячим 1%-ным раствором  $Na_2CO_3$  до отрицательной реакции на сульфат-ион.

Осадок смывают с фильтра в тот же стакан. Фильтр промывают 12—15 мл теплой HCl (1:3), а затем теплой водой, собирая промывные воды в стакан с осадком. Объем раствора доводят до 200 мл. Нагревают раствор до кипения, медленно, при перемешивании, приливают 10 мл  $H_2SO_4$  (1:3) и оставляют стакан на 2—3 часа на теплой электроплитке. На следующий день осадок отфильтровывают через плотный фильтр с фильтробумажной массой. Осадок сульфатов промывают, сжигают, переосаждают после растворения в конц.  $H_2SO_4$  и оканчивают определение, как описано в первом варианте хода анализа.

Кавказский институт минерального сырья

Поступило 24.04.1981

ლ. დოლაბერიძე, ღ. კამპანიძე, ძ. შვენბი, ა. ჯალიაშვილი

ბარიუმის განსაზღვრა ბარიუმ-კოლიმბალურ მაღნაში და მათი  
გამდგრადის კროდუქტების

რეზიუმე

შესწავლილია ბარიუმის განსაზღვრისათვის ხელსშემშლელი ელემენტების დაცილების მარტივი ხერხები და სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა მათ ეფექტურობაზე. შერჩეულია ბარიუმისა და სტრონციუმისაგან სხვა ელემენტების დაცილების ოპტიმალური პირობები.

დამუშავებულია რთული შედგენილობის ობიექტებში ბარიუმის განსაზღვრის მეთოდიკა, განკუთვნილი რიგითი გეოლოგიური ნიმუშების მასიურ ანალიზებისათვის.

წინაეს ამუშავებენ ჯერ HCl-ით და  $HNO_3$ -ით, NaCl-ისა და  $SO_4^{2-}$ -იონის თანაობისას, შემდეგ კი HF-ით და  $H_2SO_4$ -ით. უხსნად ნაწილს ალღობენ  $Na_2CO_3$ -თან ან  $K_2S_2O_7$ -თან. კარბონატების ნალექს ხსნიან HCl-ში და ლექავენ  $BaSO_4$ -ს. ორივე შემთხვევაში სულფატების ნალექს ხსნიან  $H_2SO_4$ -ში და გააღლექავენ. საპირობის შემთხვევაში განსაზღვრავენ სტრონციუმს და შეაქვთ შესწორება ბარიუმის განსაზღვრის შედეგებში.



THE DETERMINATION OF BARIUM IN BARITE-  
 POLYMETALLIC ORES AND THEIR PRODUCTS  
 ENRICHMENT

## Summary

Simple separation methods of barium from interfering elements and the effects of various factors on the effectiveness of these methods have been studied

Optimal conditions of separation of barium and strontium from other elements have been chosen.

The method of the determination of barium in unites of complex composition for mass analysis of common geological samples has been worked out.

The sample is treated by HCl and HNO<sub>3</sub>, in the presence of NaCl and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions, and then by HF and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The insoluble residue is melted with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. The precipitated carbonates are dissolved in HCl, and BaSO<sub>4</sub> is precipitated. In both cases the precipitates of sulphates are dissolved in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and reprecipitated. In case of need strontium is determined by the flamephotometric method from the solution, received after the dissolving of carbonates, in the residue of sulphates, or from the separate sample and corrections are introduced into results of determination of barium.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Долаберидзе Л. Д., Камкамидзе Д. К., Жгенти К. А. Труды Кавказского института минерального сырья, вып. V (7) (серия технологическая), Тб. 57, 1963.
2. ГОСТ — 4682—49. Барит.
3. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов, М., Metallurgizdat, 650, 1963.
4. Финкельштейн Д. П., Борецкая В. А. Методы анализа минерального сырья, М., Госгеолтехиздат, 12, 1958.
5. Хухия В. Л. Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья, М., Госгеолтехиздат, 69, 1955.
6. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. Под редакцией Остроумова Г. В., М., Недра, 30, 63, 1979.
7. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов, М., Мир, 147, 149, 1968.



УДК 543.064; 546.76

Л. С. ХИНТИБИДЗЕ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ПРОИЗВОДНЫМИ АНТИПИРИНА

Производные антипирина нашли широкое применение в качестве фотометрических реагентов [1]. В кислой среде они протонируются, вступают в реакции со сложными анионами с образованием комплексов внедрения [2]. Это дает возможность аналитического определения анионообразующих элементов, в том числе и хрома. Потребность в таких определениях возрастает в связи с увеличением масштабов хозяйственного применения хрома и его соединений, а в результате и возможности загрязнения окружающей среды.

Для фотометрического определения хрома был предложен диантипирилметан [3]. Молярный коэффициент комплекса не высок ( $\epsilon = 1200$  [3]). Более чувствительным реагентом, не уступающим по этому параметру дифенилкарбазиду [4], оказался диантипирилстирилметан [5]. Дальнейшие поиски в этой области аналитической химии хрома являются весьма перспективными.

Нами изучена возможность применения некоторых производных антипирина для фотометрического определения хрома в природных объектах. В качестве реагентов выбрали бис-/4-диэтиламинофенил-/антипирил-карбинол (хромэтилпиразол) и (4-диметиламинофенил-4'-метилбензил-аминофенил-/антипирилкарбинол (хромпиразол I, монобензил). Реагенты доступны и обладают хорошими химико-аналитическими параметрами [6].

Предварительные исследования показали, что в кислой среде, в присутствии хлорид-ионов, хромэтилпиразол и хромпиразол I с бихромат-ионом дают интенсивно окрашенные в фиолетовый цвет хорошо экстрагируемые бензолом соединения. Этот эффект дал возможность разработать фотометрические методы определения микроколичеств хрома (III) после его окисления до хрома (VI).

Реагенты и аппаратура. В работе применяли 0,25 и 0,10% растворы хромэтилпиразола и хромпиразола I. Соответствующие навески реагентов растворяли в 2—3 мл ацетона и 1 н HCl разбавляли до 200 мл. Реактивы пригодны в течение 3—4 недель.

В качестве стандартного раствора применяли титрованный раствор  $K_2Cr_2O_7$ . В случае надобности из этого раствора восстановлением готовили стандартный раствор хрома (III).

Фотометрические измерения выполнены на спектрофотометре СФ—16 и фотометре ФЭК—56 М.

Изучение влияния различных факторов на оптическую плотность экстрактов. В целях разработки оптимальных условий получения и экстракции хромосодержащих ком-



ных комплексов приведены в таблице 2. Нужно отметить высокие значения молярных коэффициентов погашения комплексов хлорхромата хромэтилпиразолом и, особенно, с хромпиразолом 1.

На основе проведенной работы можно рекомендовать следующий ход анализа определения хрома (VI) хромэтилпиразолом: нейтральный раствор (объем  $\leq 8,5$  мл), содержащий 3—25 мкг Cr, помещают в 50 мл делительную воронку, добавляют 0,5 мл 1 н HCl и 1 мл 1 н NaCl. В случае надобности объем раствора доводят дистиллированной водой до 10 мл, добавляют 2,5 мл 0,25% хромэтилпиразола и экстрагируют комплекс 10,0 мл бензола. Экстракт фотометрируют на спектрофотометре (585 нм) или на ФЭК—56М (светофильтр № 7) в закрытых крышкой кюветках с рабочей длиной 1 см. В качестве раствора сравнения применяют экстракт контрольного определения. Калибровочный график строят по данным, полученным путем обработки стандартных растворов хрома (VI) в описанных условиях.

Таблица 2

Некоторые спектрофотометрические параметры комплексов хлорхромата

П а р а м е т р ы	Р е а г е н т	
	Хромэтилпиразол	Хромпиразол I
$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	585	580
$\epsilon$	$1,3 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$
диапазон определения Cr, мкг/мл	0,3—2,5	0,05—1,2
Соотношение Cr:R	1:1	1:1
Оптическая стабильность комплексов, часы	24	4

Аналогично можно определить 0,5 — 12 мкг Cr с помощью хромпиразола 1. Количество реагента — 4,0 мл 0,1% раствора.

**Определение хрома в почвах, взвесах и осадках водоемов.** Кларковое содержание хрома в почвах и породах составляет 0,02%. Методическая трудность заключается в присутствии в образцах большинства элементов, мешающих определению хрома производными антипирина. Удаление этих элементов возможно в процессе подготовки пробы. По принятой методике [4, 7] вскрытие силикатных проб производится спеканием тонкоизмельченной навески со смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и MgO весовым соотношением 2:1. При этом хром (III) окисляется до хрома (VI) и, что главное, при выщелачивании спека водой хром (VI) отделяется от мешающих элементов. Дальнейшая проверка показала, что для спекания лучшие результаты получаются при применении смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и MgO с весовым соотношением 1:2.

С целью проверки полноты отделения мешающих определению хрома элементов в смеси, состоящей из  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  (по 10—100 мкг);  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (по 0,1—0,3 мг) определяли заданное количество хрома (III). Полученные результаты не превышают допустимой ошибки метода.

Для определения хрома в почвах, породах, взвесах и осадках водоемов и др. 0,2 — 0,5 г тонкоизмельченной навески смешивают с 5—6-кратным количеством смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и MgO (весовое соотношение 1:2), помещают в платиновый тигель и нагревают в муфельной печи в течение 2—2,5 часов при температуре около 900°C. Спек выщелачивают горячей водой (комочки растирают палочкой) с таким расчетом,



чтобы общий объем раствора составлял 100,0 мл [4,7]. Из раствора берут аликвотную часть, нейтрализуют 1—3 н HCl (по индикаторной бумаге) и продолжают определение по вышеописанной методике.

С целью проверки методов, содержание хрома было определено в стандартных образцах почв (хромэтилпиразол), хромсодержащих силикатных породах и травертинах минеральных вод (хромпиразол I). Полученные результаты (табл. 3 и 4) показывают достаточную точность рекомендуемых нами методов. Средняя относительная ошибка определения 5—10 мкг хрома в почвах хромэтилпиразолом составляет 8,3%, при максимальной 14,3%. Стандартное отклонение определения — 0,014, а относительное стандартное отклонение — 0,0011.

Таблица 3  
Результаты определения хрома в стандартных образцах

Образцы	Сг. %			
	По паспорту	Определено		
Почва, СП—3	0,014	0,012	0,013	0,012
Породы (хромсодержащие силикаты)	0,11	0,013	0,014	0,015
	0,45	0,10	0,11	
	1,02	0,42	0,43	
		1,03	0,99	

Таблица 4  
Результаты определения хрома в травертинах минеральных вод

Расстояние истока, м	Сг. % · 10 <sup>-4</sup>	
	Хромпиразол I	Дифенилкарбазон [4]
20	6,2	5,5
60	3,9	4,2
80	3,1	3,0
100	2,8	3,0
120	2,8	2,4

**Определение хрома в природных и сточных водах.** Содержание хрома в природных водах обычно не превышает нескольких мкг/л [8]. Формы его содержания разнообразны (степени окисления 3 и 6, неорганические и органические комплексы и др.). Поэтому, как правило, необходимо предварительное концентрирование и получение «аналитической формы». Применяемые с этой целью методы соосаждения с коллекторами Al(OH)<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> [9] не всегда могут гарантировать количественное концентрирование из-за неполного захвата закомплексованных форм хрома. Поэтому целесообразно пробу выпарить досуха и остаток спечь со смесью соды и оксида магния. При этом достигается количественное концентрирование, перевод всех форм хрома в определяемую форму и отделение мешающих компонентов.

Ход анализа при определении хрома в водах заключается в следующем: 1—2 л отфильтрованной через мембранный фильтр (синпор № 6) воды в стаканах выпаривают до 20—25 мл, переносят в платиновую чашку (допустимо применение фарфоровой) и продолжают выпаривание до 5—10 мл. В чашку вносят 2 г смеси карбоната натрия

ი ოქსიდა მაგნია, перемешивают и осторожно нагревают до получения сухого остатка. Чашку переносят в муфельную печь и продолжают определение так, как описано при анализе почв. Если ожидаемое содержание хрома в пробах низкое, то общий объем водной вытяжки спека не должен превышать 25,0 мл. Дальше определение ведут по вышеописанному способу.

Таблица 5  
Результаты проверки экстракционно-фотометрического определения хрома в водах методом добавок (объем проб по 2 л)

П р о б ы	Сг, мкг			Сг, мкг/л
	Добавлено	Рассчитано	Определено	
Водопроницаемая вода	0,0	—	2,0	1,0
	2,0	4,0	4,4	1,2
	4,0	6,0	6,2	1,1
Арагви-Михета	0,0	—	2,4	1,2
	2,0	4,4	4,3	1,2
	4,0	6,4	6,2	1,1

Для проверки предлагаемого хода анализа применили метод добавок. Результаты показали, что абсолютная ошибка метода меньше 0,2 мкг/л (табл. 5), что вполне приемлемо, учитывая весьма низкое содержание хрома в анализируемых пробах.

Тбилисский государственный университет

Поступило 14.11.89

ლ. ხინთიბიძე, ზ. სუპაბაშვილი

განაგებონი ობიექტებში ქრომის ელვტროლიზულ-ფოტომეტრული განსაზღვრა  
ანტიპირინის ნაწარმებით

რ ე ზ ი უ მ ე

ანტიპირინი და მისი ნაწარმები ფართოდ გამოიყენება ფოტომეტრულ ანალიზში, რასაც საფუძვლად უდევს ჰეავა არეში რთული შედგენილობის ანიონებთან ინტენსიურად შეფერილი კომპლექსების წარმოქმნა.

ქრომის განსაზღვრისათვის ჩვენს მიერ გამოყენებულია ქრომეთილპირაზოლი და ქრომპირაზოლი 1. შესწავლილია მკავისა და რეაგენტის რაოდენობის, აგრეთვე დროისა და სხვა ფაქტორების გავლენა წარმოქმნილი კომპლექსების ოპტიკურ სიმკვრივეზე. კომპლექსების შთანქმის მოლური კოეფიციენტები საკმაოდ მაღალია —  $1,3 \cdot 10^4$  ქრომეთილპირაზოლისა და  $5,2 \cdot 10^4$  ქრომპირაზოლი 1-სათვის. ქრომისა და რეაგენტის რადიკალის თანაფარდობა კომპლექსებში ტოლია 1 : 1.

ჩატარებული გამოკვლევის საფუძველზე დამუშავებულია ბუნებრივ ობიექტებში 0,5—25 მკგ ქრომის განსაზღვრის მეთოდები. ხელისშეშმელი ნივთიერებების მოცილება ხდება სოდისა და მაგნიუმის ეანვის ნარევიან სინჯის შეცხობის პროცესში. ნიადაგისა და ქანების სტანდარტული სინჯების საკონტროლო ანალიზით ნაჩვენებია მოწოდებული მეთოდების დამაკმაყოფილებელი სიზუსტე.



EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF  
 CHROMIUM IN NATURAL OBJECTS BY ANTIPYRINE  
 DERIVATIVES

## Summary

The antipyrine derivatives are widely applied as photometric reagents. We used bis (4-diethylaminophenyl) 1-antipyrilcarbinol (chromethylpyrazole) and (4-dimethylaminophenyl-4'-methylbenzylaminophenyl)-antipyrilcarbinol (chrompyrazole-1) for extraction-photometric determination of chromium [VI]. They give intensively colored violet complexes in hydrochloric acid medium with bichromate ion. These complexes are well extracted by benzene. The ratio of chromium to reagent radical is 1:1 in obtained compounds. The molar coefficients of extinction for the complex of chlorine chromate with chromethylpyrazole is  $1.3 \cdot 10^4$ , and with chrompyrazole I, it is  $5.2 \cdot 10^4$ . Extraction — photometric methods were developed for determination of 0.5—25  $\mu\text{g}$  of chromium in objects of the environment (soils, suspensions and bottom deposits in water basins, natural waters). The elements preventing determination are isolated during caking of the specimen with a mixture of sodium carbonate and magnesium oxide. The control analyses of standard specimens of soils and rocks have shown high precision of the suggested methods.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Акимов В. К., Бусев А. И. Ж. *анал. х.*, 26, 5, 964 (1971).
2. Живописцев В. П. *Уч. зап. Пермск. Ун-та*, 324, 31 (1974).
3. Минин А. А., Хлюпина Л. Л. *Уч. зап. Пермск. Ун-та*, 324, 194 (1974).
4. Джефери П. *Химические методы анализа горных пород*. М., «Мир», 1973.
5. Тананаева А. Н., Подчайнова В. Н. *Пиразолоны в аналитической химии*. Тезисы докладов, Пермь, 1974.
6. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. *Ассортимент органических реактивов на неорганические ионы, Хромпиразол I*, М., 1968.
7. *Анализ минерального сырья*, ред. Книпович Ю. Н., Госнауч. техиздат, Л., 1959.
8. Супаташвили Г. Д., Карсанидзе Н. К., Тетрашвили М. С. *Труды ТГУ*, 46—7, 149 (1973).
9. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. *Методы анализа природных вод*. М., «Недра», 1970.



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.582.2

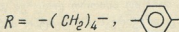
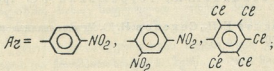
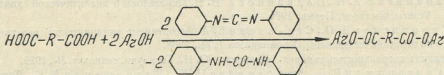
Р. Д. КАЦАРАВА, Д. П. ХАРАДЗЕ, Л. М. АВАЛИШВИЛИ, М. М. ЗААЛИШВИЛИ

### СИНТЕЗ АКТИВИРОВАННЫХ ДИЭФИРОВ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ СВОБОДНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ранее нами [1] описан ряд активированных диэфиров дикарбоновых кислот, синтез которых осуществлен путем взаимодействия соответствующих дихлорангидридов с фенолами, содержащими электроноакцепторные заместители в различных положениях бензольного кольца. Очевидно, что при применении данного метода доступность диэфира определяется доступностью соответствующего дихлорангидрида. С этой точки зрения интерес представляет разработка способов синтеза активированных диэфиров с использованием свободных дикарбоновых кислот.

В настоящем сообщении приведены результаты сравнительного изучения синтеза активированных диэфиров из свободных дикарбоновых кислот (как алифатических, так и ароматических) пятью различными методами: дициклогексилкарбодимидным, триарилфосфитным, карбонатным, трифторацетатным и оксалатным.

Дициклогексилкарбодимидный метод. N,N'-дициклогексилкарбодимид (ДЦК) нашел широкое применение в органической химии как эффективный агент [2], позволяющий вести конденсацию различных нуклеофилов, в том числе и фенолов, с карбоновыми кислотами в мягких условиях, по схеме:



Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что диэфиры на основе алифатической кислоты образуются с неплохими выходами, в то время как выход полностью ароматического диэфира небольшой. Выход диэфира зависит также и от природы гидроксилсодержащего соединения и в случае 2,4-динитрофенола (pK<sub>a</sub> = 4,10) невысок. По всей вероятности, низкие выходы диэфиров в указанных условиях (т. е. при использовании ароматических кислот и сильноокислых фенолов)

обусловлены сравнительно низкой скоростью этерификации и увеличением вклада побочной реакции перегруппировки промежуточного продукта ДЦК и дикарбоновой кислоты в неактивную ацилмочевину [3]. Образование побочных продуктов, выпадающих из реакционного раствора одновременно с диэфиром, затрудняет также очистку последних.

Таблица 1

Условия синтеза активированных диэфиров дидиклогексилкарбодимидным методом

Диэфир	$pK_a$ фенола	Растворитель	T реак- ции, °C	Выход диэфира, % (после много- кратной перекри- сталлизации)*
Бис-п-нитрофениладипинат	7,16	ДМФА	25	60
Бис-2,4-динитрофениладипинат	4,10	ДМФА	25	25
Бис-пентахлорфениладипинат	5,3	ДМФА	25	62
Бис-п-нитрофенилтерефталат	7,16	ДМФА	25	20

\* Растворители для перекристаллизации указаны в табл. 4.

Полученные данные показывают, что возможности метода ограничены и он не во всех случаях дает одинаково хорошие результаты.

Триарилфосфитный метод. Синтез активированных диэфиров был осуществлен также с использованием триарилфосфитов—известных этерифицирующих агентов [4].

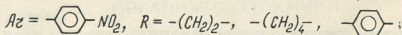
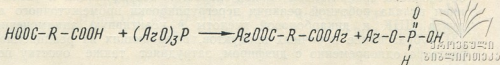
Таблица 2

Условия синтеза активированных диэфиров триарилфосфитным методом

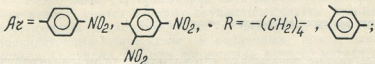
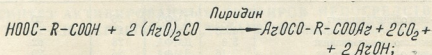
Диэфир	Растворитель	T реак- ции, °C	Выход диэфира, % (после первой перекристаллиза- ции)*
Бис-п-нитрофенилсукцинат	Ацетон + 2 моля пиридина (на 1 моль кислоты)	25	83
Бис-п-нитрофениладипинат	Пиридин	25	86
Бис-п-нитрофенилизофталат	Пиридин	25	79

\* Растворители для перекристаллизации указаны в табл. 4.

Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с предыдущим: этерификация идет гладко, в мягких условиях, активированные диэфиры легкоочищаемы, выходы высокие независимо от природы дикарбоновой кислоты (табл. 2). Однако набор структур диэфиров ограничен, поскольку не все триарилфосфиты доступны, например, трис-(2,4-динитрофенил)фосфит, попытки синтеза которого оказались безуспешными. Арилфосфиты неустойчивы и со временем разлагаются. Перед употреблением их необходимо заново очищать. Кроме того, при получении одного моля активированного диэфира моль фенола остается неиспользованным:



Карбонатный метод. В качестве этерифицирующих агентов были использованы также активированные диэфиры угольной кислоты [5]. Реакция протекает по схеме:



Результаты экспериментов приведены в таблице 3. Хотя этот метод и дает возможность синтеза диэфиров с хорошими выходами, однако имеет тот же недостаток, что и предыдущий — требует дополнительной стадии синтеза, выделения и очистки активированных эфиров угольной кислоты, и часть фенола выделяется в виде побочного продукта.

Таблица 3  
Условия синтеза активированных диэфиров карбонатным методом

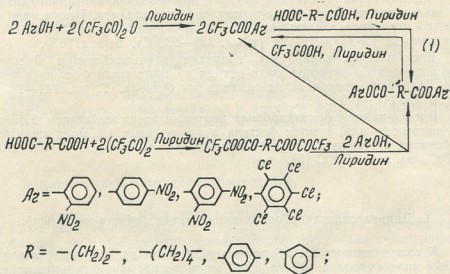
Диэфир	Растворитель	Т реак- ции, °С	Выход диэфира, % (после первой перекристалли- зации)*
Бис-п-нитрофениладипинат	Хлорбензол	40—45	72
Бис-2,4-динитрофениладипинат	Хлорбензол	25	70
Бис-п-нитрофенилизофталат	Хлорбензол	90—100	65

\* Растворители для перекристаллизации указаны в табл. 4.

Трифторацетатный метод. Этот метод, основанный на способности эфиров трифторуксусной кислоты вступать в реакцию трансацилирования с карбоновыми кислотами в мягких условиях, нашел применение в пептидной химии для синтеза активированных эфиров алифатических монокарбоновых кислот — N-защищенных аминокислот и пептидов [6]. Распространение метода на дикарбоновые кислоты дает возможность синтезировать различные активированные диэфиры с высокими выходами независимо от природы исходной кислоты (табл. 4). Указанный метод имеет еще ряд достоинств — он прост, не требует выделения и очистки промежуточных трифторацетатных эфиров и позволяет синтезировать диэфиры практически с любой активирующей группировкой. В еще более упрощенном варианте реакцию можно проводить, добавляя трифторуксусный ангидрид к смеси сте-



хиометрических количеств дикарбоновой кислоты, замещенного фенола и третичного амина. В данном случае реакция может протекать с образованием двух промежуточных продуктов — трифторуксусного эфира или смешанного ангидрида, однако в конечном итоге оба приводят к целевому диэфиру, как показано на схеме:



Следует отметить, что указанным методом не удалось получить лишь активированные диэфиры щавелевой кислоты, что, очевидно, связано с равновесным характером реакции трансацилирования. По всей вероятности, положение равновесия (1) определяется силой используемых кислот. Чем больше разница между кислотностью трифторуксусной кислоты ( $\text{pK}_a = 0,23$ ) и кислотностью карбоновой кислоты, вступающей в реакцию трансацилирования, тем в большей степени равновесие сдвинуто вправо (для сравнения  $\text{pK}_a$  щавелевой кислоты = 1,46,  $\text{pK}_a$  адипиновой кислоты = 4,41,  $\text{pK}_a$  изофталевой кислоты = 3,28). Отсюда следует, что активированные диэфиры щавелевой кислоты обладают способностью вступать в реакцию трансацилирования и могут быть использованы в качестве этерифицирующих агентов, что было подтверждено нами экспериментально (табл. 5) (оксалатный метод).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетон, пиридин, 1,4-диоксан, 1,2-дихлорэтан, бензол, N,N-диметилформамид (ДМФА) очищали по стандартным методикам.

Дициклогексилкарбодиимид очищали перегонкой в вакууме.

Трис/п-нитрофенил/фосфит синтезировали по методике, предложенной в [7]. Т. пл. 168—170°C, выход 68%, лит. т. пл 166—170°C, выход 35% [7].

Трифторуксусный ангидрид получали, как описано в [8]. Т. кип. 39°C.

Нитрофенолы и пентахлорфенол очищали перекристаллизацией из бензола, т. пл. соответствовали литературным.

Бис-п-нитрофенилоксалат. К перемешиваемому раствору 9,2 г (0,066 моля) п-нитрофенола и 5,8 мл (0,07 моля) пиридина в 100 мл

сухого тетрагидрофурана при 0—5°C медленно, по каплям добавляли 4,11 г (0,03 моля) дихлорангидрида щавелевой кислоты. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов, отфильтровывали и промывали несколько раз этилацетатом. Полученное вещество перекристаллизовывали из хлорбензола (т. пл. 268—270°C), повторно — из 1,4-диоксана (т. пл. 271—273°C). Выход продукта 80%.

Аналогично осуществляли синтез и другого активированного диэфира щавелевой кислоты — бис-пентахлорфенилсукцината. Полученное вещество перекристаллизовывали из хлороформа (т. пл. 230—232°C), повторно из 1,2-дихлорэтана (т. пл. 232—233°C). Выход 76%.

**Бис-п-нитрофенилкарбонат** получали взаимодействием 2 молей обезвоженного п-нитрофенолята натрия и одного моля фосгена в толуоле. Продукт перекристаллизовывали из бензола. Т. пл. 141—142°C, лит. т. пл. 142—143°C [5].

**Бис-2,4-динитрофенилкарбонат** получали взаимодействием 2 молей 2,4-динитрофенола, 1 моля фосгена в присутствии 1,1 моля пиридина в бензоле. Продукт перекристаллизовывали из бензола. Т. пл. 146—147°C, лит. т. пл. 148°C [5].

## 1. Дициклогексилкарбодимидный метод (общая методика).

К охлажденному до 0°C раствору 0,1 моля дикарбоновой кислоты и 0,24 моля фенола в 100 мл ДМФА при непрерывном перемешивании порциями добавляли 0,2 моля дициклогексилкарбодимида в твердом виде. Через 0,5 часа температуру реакционной смеси доводили до 25°C и перемешивали в течение 3 часов. К концу реакции к смеси добавляли несколько капель уксусной кислоты. Реакционную смесь отфильтровывали.

Таблица 4

Условия синтеза активированных диэфиров трифторацетатным методом

Диэфир	Растворитель	Т реак- ции, °C	Т пл. °C <sub>[1]</sub>	Выход диэфира, % (после первой перекристаллиза- ции)*
Бис-п-нитрофенилсукцинат	Хлорбензол	40	180—182	78 (Этилацетат)
Бис-2,4-динитрофенилсукцинат	Хлорбензол	25	201—203	80 (Хлорбензол)
Бис-пентахлорфенилсукцинат	Хлорбензол	40	255—256	95 (Хлорбензол)
Бис-о-нитрофениладипинат	Хлорбензол	70	92—94	86 (Бензол)
Бис-п-нитрофениладипинат	Хлорбензол	70	121—122	95 (Этилацетат+гексан)
Бис-2,4-динитрофениладипинат	Этилацетат	40	113—114	85 (Тetraгидрофуран + гексан)
Бис-пентахлорфениладипинат	Хлорбензол	40	190—191	90 (Хлорбензол + гексан)
Бис-п-нитрофенилизофталат	Хлорбензол	120	247—249	92 (Диоксан)
Бис-2,4-динитрофенилизофталат	Хлорбензол	110	204—206	86 (Диоксан + циклогексан)
Бис-пентахлорфенилизофталат	Этилацетат	40	313—314	98 (Диоксан)
Бис-п-нитрофенилтерефталат	Хлорбензол	120	245—247	95 (Хлорбензол)
Бис-2,4-динитрофенилтерефталат	Хлорбензол	110	206—208	86 (Диоксан)

\* Растворители для перекристаллизации указаны в скобках.

вали, осадок тщательно промывали ДМФА и объединенный фильтрат упаривали досуха на пленочном испарителе. Полученный осадок очищали фракционной кристаллизацией из хлорбензола: в начале весь осадок растворяли в кипящем хлорбензоле, слегка охлаждали, отфильтро-



вывали от выпавшей дициклогексимочевины и горячий фильтрат помещали в холодильник. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали несколько раз из подходящего растворителя (см. табл. 4) до т. пл., соответствующей чистому продукту. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

## 2. Триарилфосфитный метод (общая методика).

К раствору 0,1 моля кислоты в 100 мл пиридина (можно использовать также смесь органического растворителя с пиридином) при непрерывном перемешивании добавляли 0,13 моля трис(п-нитрофенил)фосфита. Реакцию продолжали при температуре 25°C в течение 3 часов. Реакционную смесь выливали в ледяную воду, выпавший осадок быстро отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

## 3. Карбонатный метод (общая методика).

К раствору 0,04 моля активированного дизфира угольной кислоты в 20 мл органического растворителя (хлорбензол) при перемешивании добавляли 0,02 моля дикарбоновой кислоты, 0,022 моля сухого пиридина и реакцию продолжали в течение двух часов при температуре, указанной в таблице 3. Реакционную смесь упаривали досуха на пленочном испарителе. Полученный осадок промывали ледяной водой, спиртом, сушили и перекристаллизовывали. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

## 4. Трифторацетатный метод (общая методика).

К раствору 0,2 моля замещенного фенола и 0,2 моля сухого пиридина в 200 мл подходящего растворителя (табл. 4) добавляли 0,2 моля трифторуксусного ангидрида. Реакционную смесь перемешивали в течение 0,5 часа при комнатной температуре и затем добавляли еще 0,2 моля пиридина и 0,1 моля дикарбоновой кислоты. Перемешивание

Таблица 5  
Условия синтеза активированных дизфиров оксалатным методом

Д и э ф и р	Растворитель	Т реак-ции, °С	Выход дизфира, % (после первой перекристаллизации)*
Бис-п-нитрофениладипинат	Хлорбензол	70	72
Бис-пентахлорфениладипинат	Этилацетат	70	80
Бис-п-нитрофенилизофталат	Хлорбензол	110—120	67

\* Растворители для перекристаллизации указаны в табл. 4.

продолжали в течение 2—3 часов при температуре, указанной в таблице 4. Реакционную смесь помещали в холодильник, выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха в вакууме и объединенный осадок промывали этиловым спиртом, сушили и перекристаллизовывали из подходящего растворителя. Выходы дизфиров даны в табл. 4.

## 5. Оксалатный метод (общая методика).

К 0,01 моля активированного диэфира щавелевой кислоты добавляли 10 мл растворителя 0,022 моля сухого пиридина и 0,01 моля дикарбоновой кислоты. Реакцию продолжали в течение 2 часов (температура реакции и растворители указаны в табл. 5). К раствору добавляли петролейный эфир, выпавшее вещество отфильтровывали, сушили в вакууме и перекристаллизовывали. Результаты экспериментов приведены в табл. 5.

Институт физиологии  
АН ГССР

Поступило 07.05.1980

რ. ჰაბაძე, დ. ხარაძე, ლ. ავალიშვილი, გ. ჯალიშვილი

აქტივირებული ეთერების სინთეზის თეორიული დიკარბონის მახასიათებლები

რეზიუმე

დამუშავებულია დიკარბონის მჟავების აქტივირებული ფენილის ეთერების — ხსნარში მიმდინარე პოლიკონდენსაციური მეთოდის საშუალებით პოლიამიდების მისაღები მონომერების სინთეზის მეთოდები. დიეტერები მიღებულია თავისუფალი დიკარბონის მჟავებიდან ხუთი სხვადასხვა მეთოდით (დიციკლოპექსილკარბოდიმიდური, ტრიარილფოსფიტური, კარბონატული, ტრიფტორაცეტატური და ოქსალატური). განხილულია ეთერიფიკაციის მოწოდებული მეთოდების როგორც უბირატესობანი, ასევე ნაკლოვანი მხარეებიც. ნაჩვენებია, რომ დიციკლოპექსილკარბოდიმიდური მეთოდი კარგ შედეგებს იძლევა მხოლოდ ალიფატური დიკარბონის მჟავებისა და საშუალო მჟავების ფენოლების საფუძველზე ეთერების სინთეზის დროს; დანარჩენი ოთხი მეთოდი აქტივირებული ეთერების მაღალი გამოსავლით მიღების საშუალებას იძლევა გამოყენებული დიკარბონის მჟავების ბუნებისა და ფენოლების მჟავების მიუხედავად. ნაჩვენებია, რომ ამ მეთოდებს შორის ყველაზე მარტივი და მოხერხებულია ტრიფტორაცეტატური მეთოდი, რომელიც არ მოითხოვს რეაქციის შუალედური პროდუქტების — დიკარბონის მჟავებთან ტრანსაცილირების რეაქციაში შესვლის უნარის მქონე ნაერთების — ფენოლების ტრიფტორაცეტატების გამოყოფას. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ ტრანსაცილირების რეაქციის მიმდინარეობას განსაზღვრავს გამოყენებული მჟავების სიძლიერე. პირველად არის ნაჩვენები აქტივირებული ოქსალატების ტრანსაცილირების რეაქციაში შესვლის უარი კარბონის მჟავებთან შესაბამისი აქტივირებული ეთერების წარმოქმნით.

სინთეზის დამუშავებული მეთოდები შესაძლებლობას იძლევა მივიღოთ პოლიკონდენსაციური ტიპის მონომერები იმ დიკარბონის მჟავების საფუძველზე, რომელთა დიქლორანჰიდრიდების სინთეზი ამა თუ იმ მიზეზით შეუძლებელია.

## SYNTHESIS OF ACTIVATED DIESTERS DIRECTLY FROM FREE DICARBOXYLIC ACIDS

### Summary

The methods of the synthesis of activated phenyl esters of dicarboxylic acids—monomers for the synthesis of polyamides under the conditions of polycondensation in solution were developed. Diesters were prepared from free dicarboxylic acids using five different methods: dicyclohexylcarbodiimide, triarylphosphite, carbonate, trifluoroacetate and oxalate ones. The advantages and disadvantages of the suggested methods of esterification are discussed. It is shown that dicyclohexylcarbodiimide method gives good results only at the synthesis of diesters on the basis of aliphatic dicarboxylic acids and phenols of moderate acidity; the other four methods permit to synthesize diesters with high yields independently on nature of dicarboxylic acids and acidity of the used phenol. It is shown that trifluoroacetate method is the simplest and most convenient of these methods, since it does not require isolation of the intermediate reaction products, the latter take part in the reaction of transacylation with dicarboxylic acids—trifluoroacetates of phenols. An assumption is made that the transacylation reaction course is determined by strengths of used acids. It is shown for the first time that activated oxalates can participate in the reaction of transacylation with carboxylic acids with formation of the corresponding activated esters. The developed methods of the synthesis open the way to new polycondensation monomers-activated derivatives of dicarboxylic acids, dichloroanhydrides of which are unavailable.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кацарова Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Известия АН ГССР, серия химическая, 8, 1, 13 (1982).
2. Браунд Д. М. Успехи органической химии, изд. «Мир», М., сб., 3, 79 (1966).
3. Khorana H. G. Chem. and Ind., 1087, 1955.
4. Iselin B., Rittel, W., Sieber P., Schwyzer R. Helv. Chim. Acta, XL, 373 (1957).
5. Glatthard R., Matter M. Helv. Chim. Acta, XLVI, 795, (1963).
6. Sakakibara S., Inukai N., Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 1979 (1963).
7. Goodman H., Langsam M. Biopolymers, 4 (3), 275 (1966).
8. Bourne E. J., Stacey M., Tatlow J. C., Tedder I. H., J. Chem. Soc., 2976, (1949).



УДК 678.684

М. К. КУТАТЕЛАДЗЕ, Г. Ш. ПАПАВА, Л. А. БЕРИДЗЕ, П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

## СИНТЕЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДОВ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИФТОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА И ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСФЕНОЛОВ С КАРДОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ НОРБОРНАНОВОГО ТИПА

Ранее [1—3] нами были синтезированы ароматические простые полиэфиры на основе бисфенолов с кардовыми группировками норборнанового типа и 4,4'-дифтордифенилсульфона, имеющие комплекс ценных свойств, в частности, наряду с характерной для этого класса полимеров высокой термостойкостью, химической устойчивостью и хорошими механическими свойствами, они обладают высокими температурами размягчения.

Представлялось целесообразным осуществить синтез хлорсодержащих ароматических простых полиэфиров (полиариленсульфоноксидов) на основе хлорпроизводных полициклических бисфенолов с кардовыми группировками норборнанового типа, поскольку, как известно, наличие хлора придает полимерам специфические свойства, в частности, повышает их огнестойкость.

Синтез полиариленсульфоноксидов был осуществлен реакцией нуклеофильного замещения, взаимодействием бисфенолятов с 4,4'-дифтордифенилсульфоном в гексаметилентриамиде фосфорной кислоты, нагреванием их при 170°C в продолжение 10—15 часов.

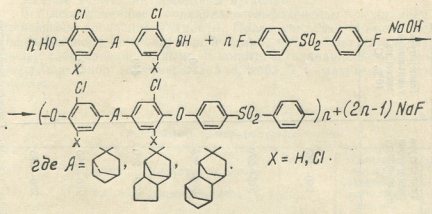
Ранее для синтеза полиариленсульфоноксидов в качестве растворителя нами использовался диметилсульфоксид, однако этот растворитель оказался непригодным для получения полиариленсульфоноксидов на основе хлорпроизводных бисфенолов с кардовыми группировками норборнанового типа, так как бисфенолят осмолялся в диметилсульфоксиде при повышении температуры.

В качестве исходных соединений для синтеза полиариленсульфоноксидов были использованы следующие хлорсодержащие бисфенолы: 3,3'-дихлор,4,4'-/2-норборнилиден/дифенол, 3,3',5,5'-тетрахлор,4,4'-/2-норборнилиден/дифенол, 3,3'-дихлор, 4,4'-/гексагидро,4,7-метилениндан-5-илиден/дифенол, 3,3', 5,5'-тетрахлор,4,4'-/гексагидро 4,7-метилениндан-5-илиден/дифенол, 3,3'-дихлор, 4,4'-/декагидро,1,4-экзо,5,8-эндо, диметиленафт-2-илиден/дифенол, 3,3',5,5'-тетрахлор,4,4'/декагидро,1,4-экзо, 5,8-эндо,диметиленафт-2-илиден/дифенол.

В качестве второго компонента для поликонденсации использовали 4,4'-дифтордифенилсульфон.

Синтез осуществляется по схеме:





Все синтезированные ароматические простые полиэфиры после осаждения из раствора представляют собой белые, порошкообразные вещества. По данным рентгеноструктурного анализа они обладают аморфной структурой.

Свойства синтезированных полимеров приведены в табл. 1.

Судя по данным термогравиметрического анализа, полученные ароматические простые полиэфиры обладают высокой термостойкостью. Температура 10%-ного уменьшения массы (на воздухе) лежит в области 430—440°C. Сравнение синтезированных хлорсодержащих ароматических простых полиэфиров со сложными полиэфирами (полиарилами) свидетельствует о большей термической устойчивости простой эфирной связи по сравнению со сложноэфирной; температура начала уменьшения массы простых полиэфиров по сравнению со сложными полиэфирами увеличивается примерно на 100°C.

Синтезированные полимеры обладают повышенной термостойкостью по сравнению с полимерами 4,4'-диоксидифенилпропана (диана) благодаря наличию объемистых кардовых группировок. Температура размягчения при этом увеличивается примерно на 40—80°C [4]. Однако термостойкость синтезированных полиарилсульфоноксидов несколько ниже термостойкости полиарилсульфоноксидов аналогичного строения, не содержащих в фенильных ядрах основной полимерной цепи атомы хлора [2].

Ароматические простые полиэфиры на основе тетрахлорзамещенных бисфенолов обладают несколько более высокими температурами размягчения по сравнению с полиэфирами на основе дихлорзамещенных полициклических бисфенолов (см. табл. 1).

Структура кардовой группировки также влияет на термостойкость полимеров. С увеличением числа циклов в полициклическом заместителе температура размягчения повышается на 10—35° (см. табл. 1).

Синтезированные хлорсодержащие ароматические простые полиэфиры хорошо растворяются в хлорированных углеводородах: хлороформе, метилендихлориде, тетрахлорэтано, дихлорэтано, а также в трикрезоле и феноле.

Полиарилсульфоноксиды, содержащие хлор в фенильных ядрах основной цепи, характеризуются высокой огнестойкостью. Проведены сравнительные испытания огнестойкости полиарилсульфоноксидов на основе дихлорзамещенного и тетрахлорзамещенного полициклических бисфенолов с гексагидрометилениндановой группировкой и полиарилсульфоноксида аналогичного строения, не содержащего в основной цепи макромолекулы атома хлора (синтезированного нами ранее) [1].

Свойства хлорсодержащих ароматических простых полиэфиров на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона и хлорпропеновых полициклических бисфенолов\*

Таблица



Структура бисфенола	$\eta_{\text{внр}} 0,5\%$ — ного раство- ра полимера в тетрагидро- фуране, дл/г	Элементарный состав, %						Температура размягчения в капилляре, °C	Температура уменьшения массы на 10%, °C
		вычислено			найдено				
		C	H	Cl	C	H	Cl		
	0,40	66,07	4,26	18,30	66,68	4,53	17,64	240—265	—
	0,28	58,86	3,48	27,53	59,75	3,23	26,71	245—270	—
	0,32	67,65	4,44	17,08	68,56	4,89	16,54	260—280	430
	0,25	60,86	3,87	25,89	61,54	3,59	24,69	270—280	440
	0,32	68,68	4,77	16,53	69,45	4,97	15,43	270—280	440
	0,28	61,89	4,01	24,93	63,03	4,42	23,21	280—295	—

\* Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, Я. Паулик, Л. Эудей на воздухе. Скорость повышения температуры 4,0°/мин.

Данные испытаний приведены в таблице 2.

Все исследованные полиариленсульфоноксиды в пламени горят интенсивным коптящим пламенем. После удаления пламени полиариленсульфоноксид, не содержащий хлора, продолжает самостоятельное горение с образованием дыма и копоти, а полиариленсульфоноксиды, содержащие хлор (полимеры 2 и 3, табл 2) — затухают с дымовыделением.

Таблица 2  
Огнестойкость полиариленсульфоноксидов

Полиариленсульфоноксиды на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона	Продолжительность самостоятельного горения, сек	Потеря массы, %
4,4'-гексагидро, 4,7-метилениндан-5-илиден/дифенола	6,8	8,3
3,3'-дихлор, 4,4'-гексагидро, 4,7-метилениндан-5-илиден/дифенола	1,5	3,6
3,3',5,5'-тетрахлор, 4,4'-гексагидро, 4,7-метилениндан-5-илиден/дифенола	1,2	3,2

Примечание: Испытания проводились на брусках (25 × 10 × 2 мм), отпрессованных при комнатной температуре и давлении 6—7 МПа. Положение образца при испытании — вертикальное, газ — бытовой, высота пламени горелки — 35 мм. Образец погружен в пламя горелки на 10 мм. Температура пламени 800°C, продолжительность действия — 12 сек.

Синтез полимеров осуществляли следующим образом. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором, трубкой для ввода инертного газа, насадкой Вюрца с алонжем (с хлоркальциевой трубкой) и приемником, загружали 1,745 г (0,005 моля) 3,3'-дихлор-4,4'-2-норборнилиден/дифенола, 3 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты и 2,5 мл хлорбензола. После вытеснения воздуха из системы с помощью аргона смесь нагревали до 90°C и при постоянном барботировании аргона к полученному раствору добавляли 0,80 г 50%-ного (0,834 г 48%-го) раствора NaOH (0,01 моля). Температуру реакционной смеси повышали до 150°C и отгоняли азеотропную смесь воды и хлорбензола. При этом постепенно добавляли еще 2—2,5 мл хлорбензола. Затем температуру в баче понижали до 100°C и добавляли 1,2700 г (0,005 моля) 4,4'-дифтордифенилсульфона. Добавляли еще 1,5 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты и поликонденсацию проводили при следующем температурном режиме: 130° — 1,5 часа, 150° — 5 час., 170° — 10 часов.

Реакционную смесь охлаждали, добавляли 25 мл тетрахлорэтана, (с расчетом получения 7%-ного раствора) и полимер осаждали приливанием раствора (по каплям) в пятикратное количество серного эфира; полимер отфильтровывали, промывали ацетоном, водой, серным эфиром, сушили в вакуумном шкафу при температуре 100°C в течение 8 часов. Выход полимера 1,97 г (95% от теоретического). Приведенная вязкость полимера в тетрахлорэтаноле при 20°C — 0,40 дл/г.

Синтез остальных 5 полимеров осуществляли в аналогичных условиях.

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

Поступило 28.07.1980





lorine, 4,4' (decahydro, 1,4-exo, 5,8-endo, dimethylenenaphth-2-ylidene) diphenol were synthesized.

The synthesis of polychlorarylenesulfonoxides was carried out by the reaction of nucleophilic substitution of activated halogen, interaction of the above-mentioned chlorine containing bisphenols with 4,4'-difluorodiphenylsulfon in hexamethytriamide of phosphoric acid at high temperatures (170°C)

The synthesized polyesters are characterized by good thermo and heat stability. The temperature of mass decrease (in the air) is in the range of 400—430°C. Polychlorarylenesulfonoxides are well dissolved in chlorinated hydrocarbons (chloroform, methylene chloride, tetrachlorethane, dichlorethane) and tricresol and phenol.

Comparative tests of properties of polyarylenesulfonoxides with hexahydromethylene indan group containing 2 and 4 chlorine atoms in phenyl nuclei of the main chain and those of polyarylenesulfonoxide of a similar structure not containing chlorine showed that chlorine containing polyarylenesulfonoxides have higher refractoriness.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беридзе Л. А., Қоршак В. В., Виноградова С. В., Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д. Авт. свид. СССР, № 503859, 1974, Бюлл. № 7, 1976.
2. Беридзе Л. А., Папава Г. Ш., Кутателадзе М. К., Цискаришвили П. Д. Изв. АН ГССР, серия химическая, 2, 3, 227 (1976).
3. Беридзе Л. А., Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д. Сообщения АН ГССР, 84, 2, 401 (1976).
4. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning B. A., Hale W. F., Merriam C. N. J. Polym. Sci, 5A—1, 2375 (1967).



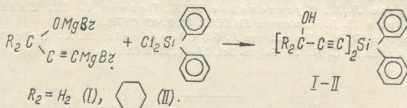
УДК 546.287:547.345

Д. А. ЭДИБЕРИДЗЕ, Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

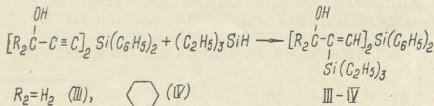
**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
 СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ  
 ДИФЕНИЛДИХЛОРСИЛАНА И ЕГО ЦИКЛИЧЕСКОГО  
 АНАЛОГА 9,9-ДИХЛОР-9-СИЛАФЛУОРЕНА**

Ранее нами были синтезированы силафлуоренсодержащие ацетиленовые соединения и исследованы их физико-химические свойства [1—3]. Представляло интерес провести сравнительное изучение некоторых физико-химических свойств силафлуоренсодержащих ацетиленовых соединений и их нециклических аналогов — ацетиленовых соединений, синтезированных из дифенилдихлорсилана.

С этой целью нами были синтезированы неизвестные ацетиленовые соединения на основе дифенилдихлорсилана и исследованы их реакции гидрометаллирования:



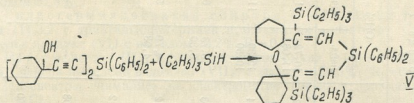
При гидросилилировании (I и II) образуются продукты присоединения гидросилана по тройной связи, в отличие от их циклических аналогов [12], где реакция не останавливается на стадии присоединения, а завершается дегидратацией полученного аддукта с образованием циклического продукта:



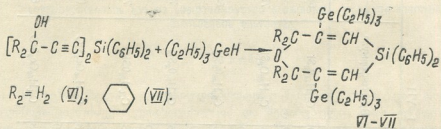
Вероятно, в реакциях гидросилилирования силафлуоренсодержащие ацетиленовые соединения более активны, чем их разомкнутые аналоги, что можно объяснить спецификой атома кремния, который обладает двумя прочно закрепленными циклическими связями, что облегчает подход к нему атакующей частицы, а также создает благоприятные условия для использования d-орбиталей в образовании переходного комплекса.

Лишь проведение реакции гидросилилирования в более жестких условиях приводит к получению продукта одновременного присоединения-дегидратации:

341355-20  
302-07101000



Как известно, гидрогерманы характеризуются сравнительно большей реакционной способностью, чем их кремниевые аналоги. Вероятно, этим и можно объяснить, что при гидрогермировании как сил-афлуоренсодержащих ацетиленовых спиртов [3], так и спиртов на основе дифенилди-хлорсилана выделяются продукты одновременного присоединения-дегидратации:



Проведение реакции в более мягких условиях не меняет структурную направленность реакции.

Различие в свойствах выявлено нами и при синтезе этинилсиланов на основе дифенилди-хлорсилана и 9,9-дихлор-9-силафлуорена. В отличие от дифенилдиэтинилсилана [4], 9,9-диэтинил-9-силафлуорен в тетрагидрофуране синтезировать не удалось [1]. Этот факт объясняется различием в стереохимии между дифенилди-хлорсиланом и его циклическим аналогом. Последний из-за плоского строения может образовать с тетрагидрофураном комплекс за счет вакантных орбиталей кремния и неподеленных пар электронов кислорода растворителя, который затрудняет ход реакции, вероятно, из-за экранирования связи Si—Cl в ди-хлорсилафлуорене молекулами ТГФ-а. Замена тетрагидрофурана после приготовления мономагнийбромацетиленда инертным растворителем — бензолом приводит к образованию желаемого продукта [1].

Индивидуальность всех выделенных соединений доказана ТСХ, а строение — ИК-спектрами.

Константы полученных соединений приводятся в таблице 1.

Получение дифенилди(пропинил-1-ол-3) силана (I). Из 7,2 г Mg, 32 г бромистого этила, 11,2 г пропаргилового спирта и 25 г дифенилди-хлорсилана получено вещество с выходом 25,1%,  $R_f = 0,7$ . Синтез кремнийсодержащих спиртов проводили по методу [5].

Получение дифенилди(оксициклогексилэтинил) силана (II). Из 4 г Mg, 5,5 г бромистого этила, 9 г оксициклогексилэтинилкарбинола и 6 г дифенилди-хлорсилана выделен продукт с выходом 46,2%,  $R_f = 0,48$ .

Гидросилилирование спиртов (I—II). Смесь 1 г вещества (1), 1,5 г триэтилгидросилана и 0,3 мл катализатора Спейера

Таблица 1

## Константы соединений I—VII

№	$t_{пл}$ или $t_{кип}$	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$M_{r,D}$		найдено			Брутто-формула	вычислено			OH%	
				найдено	вычисл.	C	H	O		C	H	O	найд.	вычис.
I	157°	—	—	—	—	69,90	5,00	8,50	$C_{19}H_{19}O_7Si$	69,22	5,09	8,97	10,72	11,57
						69,75	4,90	7,30					11,08	
II	150°	—	—	—	—	79,10	7,10	6,15	$C_{29}H_{29}O_7Si$	78,50	7,47	6,54	10,30	11,03
						78,80	7,50	5,90					10,50	
III	200°/1	1,5312	0,9734	168,97	167,68	68,15	9,10	15,85	$C_{29}H_{49}O_7Si_2$	68,70	9,14	16,03	6,73	6,58
						68,30	9,20	15,90					6,30	
IV	160°/1	1,5326	0,9820	208,56	210,90	72,30	9,28	12,45	$C_{29}H_{49}O_7Si_2$	72,72	9,54	12,72	4,79	5,10
						72,36	9,06	12,60					4,98	
V	63°	—	—	—	—	74,30	9,60	12,78	$C_{29}H_{49}O_5Si_2$	75,00	9,66	13,12	—	—
						75,20	9,47	12,96						
VI	220°/1	1,5333	1,1205	164,82	166,40	60,16	8,14	28,78	$C_{29}H_{49}Ge_2SiO$	60,42	7,80	29,08	—	—
						60,30	7,95	28,60						
VII	207°/1	1,5189	1,0371	206,60	208,30	66,10	8,35	25,08	$C_{29}H_{49}Ge_2SiO$	65,60	8,40	23,60	—	—



выдерживали 6—8 часов при 80°C. Выделен продукт (III) с выходом 48%,  $R_f=0,6$ .

В аналогичных условиях гидросилилированием спирта (II) выделено вещество (IV) с выходом 31,1%,  $R_f=0,52$ . При проведении реакции при более высокой температуре —120°C выделен продукт (V), с выходом 31,8%.

Гидрогермилирование спиртов (I—II). Из 2,2 г вещества (1), 3,2 г триэтилгидрогермана и 0,3 мл катализатора Спейера выделен продукт (VI) с выходом 43,2%,  $R_f=0,806$ .

Из 1 г вещества (II), 2 г триэтилгидрогермана и 0,3 мл катализатора Спейера выделено вещество (VII), с выходом 60,6%,  $R_f=0,66$ .

ИК-спектры снимались на спектрометре UR-20 с призмами LiF, KBr, NaCl.

Тбилисский государственный университет

Поступило 07.07.1981

დ. ედიბერიძე, ე. ჩერნიშოვი

დიფენილდიქლორსილანისა და მისი ციკლური ანალოგის 9,9-დიქლორ-9-სილაფლუორენის სინთეზირებადი ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა

რეზიუმე

სინთეზირებულია დიფენილდი(პროპინილ-1-ოლ-3)სილანი და დიფენილდი(ოქსიცელოპექსილეთინილ)სილანი და შედარებულია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები ციკლურ ანალოგებთან — 9,9-დიქლორ-9-სილაფლუორენის ბაზაზე სინთეზირებულ აცეტილენურ ნაერთებთან. შესწავლილია ჰიდროსილილირებისა და ჰიდროგერმილირების რეაქციები სპეიერის კატალიზატორის თანდასწრებით.

ნაჩვენებია, რომ სილაფლუორენშემცველი აცეტილენური ნაერთები უფრო აქტიურები არიან ჰიდროსილილირების რეაქციებში, ვიდრე მათი არაციკლური ანალოგები, ხოლო ჰიდროგერმილირების რეაქციებში მათი აქტივობა ერთნაირია.

D. A. EDIBERIDZE, E. A. CHERNISHEV

COMPARATIVE STUDIES OF PHYSICO—CHEMICAL  
PROPERTIES OF COMPOUNDS SYNTHESIZED ON THE  
BASIS OF DIPHENYLDICHLORSILANE AND ITS CYCLIC  
ANALOG 9,9-DICHLOR-9-SILAFLUORENE

Summary

Unknown previously acetylene compounds on the basis of diphenyldichlorsilane-(diphenyldipropynyl-1-Ol-3) silane and diphenyldi-(oxycyclohexylethynyl) silane were synthesized for comparison of their physico-chemical properties with those of their cyclic analogues-acetylene compounds of 9,9-dichlor-9-silafluorene. Their reactions of hydrosilylation in the presence of Speier catalyst were studied.

It is shown that in the reactions of hydrosilylation silafluorene containing acetylene compounds are more active than their opened analogs, while in the reactions of hydrohermilation they have the similar behavior.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвердцители И. М., Эдиберидзе Д. А., Чернышев Е. А. ЖОХ, т. XLIV, вып. II 2449 (1974).
2. Гвердцители И. М., Чернышев Е. А., Эдиберидзе Д. А., Собр. АН ГССР, 71, № 2, 361 (1973).
3. Гвердцители И. М., Эдиберидзе Д. А., Чернышев Е. А., Собр. АН ГССР, 82, № 1, 89 (1976).
4. Kreichanznell C. S., Losse M. L. J. Organometall Chem., 10, 427 (1967).
5. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Комаров Н. В. ДАН СССР 109, 344, (1956).



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. БЕРЕЗКИН, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,  
З. А. ГВЕЛЕСИАНИ

### КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОКСИДА УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ПЛАМЯОБРАЗОВАТЕЛЯ

В последние годы наиболее популярным детектором в газовой хроматографии является пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Впервые этот детектор был предложен и описан в [1]. В настоящее время ПИД довольно подробно исследован как с точки зрения конструктивных особенностей, так и с точки зрения механизма действия [2 — 8].

Источником ионизации в ПИД обычно является горящее водородное пламя. Такой ПИД имеет очень высокую чувствительность,  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  ионов на одну молекулу, чрезмерно низкий фоновый ток, не превышающий  $10a^{-11}$  и большой линейный динамический диапазон  $10^5$ – $10^7$  [3].

Несмотря на все эти явные преимущества пламенно-ионизационного детектора, он имеет ряд недостатков, из которых следует отметить следующие:

1. Повышенная взрывоопасность, связанная с применением водорода, особенно в заводских условиях;
2. Образование в пламени водорода высококорродирующих галогенводородных соединений [9];
3. Трудность осуществления технического контроля горения пламени водорода [10];
4. Необходимость использования дефицитных и дорогостоящих водородных генераторов.

Целью нашей работы была замена водорода другим горючим газом (например, СО), который сохранил бы все преимущества ПИД-а и одновременно уменьшил бы в определенной мере все перечисленные недостатки. Как известно, СО занимает второе место по технике безопасности, а водород — IV [11].

Горючий газ с необходимым содержанием СО был получен по реакции [12]:  $C + CO_2 = 2 CO$ .

Было установлено, что равновесное состояние этой реакции зависит от модификации углерода и смещается в сторону большего содержания СО в газовой фазе в случаях применения более активных модификаций. В нашем случае источником для получения окиси углерода служили углеродные стержни или т. н. электродные угли. Из этих стержней были изготовлены гранулы зернением 2–3 мм, которыми загружался конвертор.

Конвертор представлял собой трубку из фарфора, к концам которой были присоединены с помощью эпоксидного клея штуцера для подвода и отвода газа.

Общая блок-схема установки представлена на рис. 1. Давление на входе в конвертор поддерживалось с помощью регулятора давления — 4 и контролировалось манометром — 5. Температура в конверторе фиксировалась платино-платинородиевой термопарой с применением точного милливольтметра — 6. Расход  $\text{CO}$  контролировался с помощью образцового манометра — 10.

Размеры конвертора были следующие: длина — 100 см, внутренний диаметр — 4 см, мощность нагревателя — 1,6 квт. Такой конвертор способен генерировать газ со стабильным содержанием окиси углерода до 97—99% при температуре нагрева 1150—1200°C (рис. 2).

Устойчивость пламени окиси углерода увеличивалась, если двуокись углерода до входа в конвертор или окись углерода на выходе из конвертора увлажнялись. С этой целью к схеме детектора был подключен увлажнитель (рис. 1).

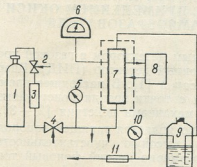


Рис. 1. Блок-схема установки для получения окиси углерода; 1—баллон с углекислым газом; 2—редуктор; 3—фильтр; 4—регулятор давления; 5—манометр; 6—прецизионный милливольтметр; 7—конвертор; 8—блок управления; 9—увлажнитель; 10—манометр образцовый; 11—капилляр

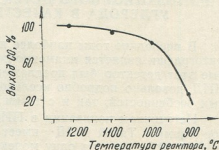


Рис. 2. Зависимость выхода  $\text{CO}$  (%) от температуры в реакторе

Для исследования ПИД-а на основе окиси углерода был сконструирован испытательный детектор (рис. 3), который позволял визуально наблюдать горение  $\text{CO}$  с помощью стеклянной крышки — 2, быстро менять как коллекторный электрод, так и межэлектродное расстояние (МЭР), изменять внутренний диаметр сопла горелки и др.

Было исследовано влияние конструкции коллекторного электрода на чувствительность детектора. Всего было опробовано 4 типа коллекторных электродов (рис. 4), из которых наилучшие результаты были получены для электродов двух типов ТИП-1 и ТИП-2. В качестве модельной смеси при определении чувствительности детектора использовалась смесь углеводородных газов  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$  с концентрацией индивидуальных компонентов около 1000 ppm. Объем пробы был равен 0,125 мл. Разделение этой смеси осуществлялось на 1-метровой колонке, диаметром 4 мм, заполненной предварительно активированным цеолитом  $\text{NaX}$  при температуре 400°C, в течение 2—3 часов. Зернение цеолита было 0,25—0,5 мм. Температура нагрева колонки 220°C.

Определенный интерес представляло нахождение взаимосвязи между чувствительностью детектора и МЭР. Известно, что при соблюдении постоянных условий эксперимента чувствительность детектора прямо пропорциональна площади пиков [13], поэтому в наших изысканиях вместо чувствительности определялась относительная площадь



пиков соответствующих углеводородов на хроматограмме, отнесенная к наименьшему значению площади пика метана. Зависимость последнего параметра для двух типов электродов (ТИП-1 и ТИП-2) от МЭР при применении увлажненной двуокиси углерода показана на рис. 5 и 6. В таблице 1 приведены данные экспериментальных измерений по

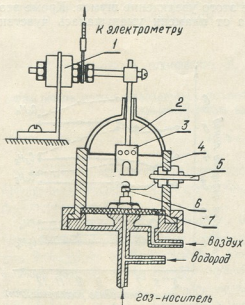


Рис. 3. Схема пламенно-ионизационного детектора: 1—керамический изолятор; 2—стеклянная крышка; 3—коллектор; 4—корпус; 5—полярирующий электрод; 6—сопло; 7—диффузор.

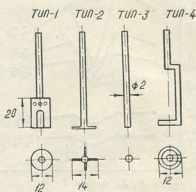


Рис. 4. Типы коллекторных электродов. ТИП—1, цилиндрический; ТИП—2, антеннообразный; ТИП—3, штиревой; ТИП—4, кольцеобразный

определению влияния МЭР для коллекторного электрода ТИП-1 (в случае применения увлажненной окиси углерода) на абсолютную величину площади пика соответствующих углеводородов.

Таблица 1  
Зависимость выходного сигнала от МЭР при применении увлажнённого СО в качестве пламяобразователя

МЭР, (мм)	Площадь пиков. (мм <sup>2</sup> )		
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
2,0	512	722	990
3,5	540	748,6	1038
6,5	504	744,8	1011

В случае электрода ТИП-1 при МЭР, равном 3,5 мм, достигается максимальная чувствительность системы (рис. 5). При увеличении расстояния чувствительность проходит через экстремум, которому соответствует МЭР — 4,5 мм. Следует отметить, что экстремальность более характерна для тяжелых газов.

Показано, что в случае использования увлажненной окиси углерода наибольшая чувствительность детектора также достигается при МЭР, равном 3,5 мм (табл. 1).

В случае электрода ТИП-2 (рис. 6) оптимальное значение МЭР находится в пределах от 8 до 10 мм, что хорошо согласуется с данными исследования [4]. При уменьшении МЭР наблюдалось нагревание коллекторного электрода и вследствие этого увеличение шумов. Кроме этого, при интенсивном отводе тепла от пламени уменьшалась чувствительность.

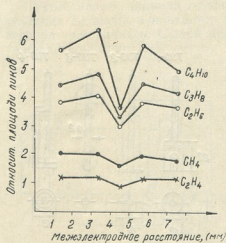


Рис. 5. Зависимость чувствительности детектора от межэлектродного расстояния при увлажненном  $CO_2$ . Коллекторный электрод ТИП-1

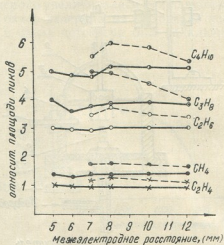


Рис. 6. Зависимость чувствительности детектора от межэлектродного расстояния при увлажненном  $CO_2$ . Коллекторный электрод ТИП-2. Пунктирные линии показывают те же зависимости при применении водорода в качестве пламяобразователя

Изменение диаметра сопла горелки мало отражалось на чувствительность детектора (табл. 2). Наиболее высокая чувствительность детектора была достигнута с соплом диаметром 1,8 мм, что вполне согласуется с данными [9].

Таблица 2  
Зависимость выходного сигнала детектора от диаметра сопла горелки при применении увлажнённого  $CO$  в качестве пламяобразователя

Диаметр сопла горелки, (мм)	Площадь пиков, (мм <sup>2</sup> )		
	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$
1,8	170	378	480
2,0	165,0	358	450
2,4	170,2	357	449,4

Определение высот [14] пламени водорода и окиси углерода, показало, что высота пламени  $CO$  в 2,5 раза превышает высоту пламени водорода при одинаковых условиях эксперимента.

Таким образом, после незначительной конструктивной модификации обычных пламенно-ионизационных детекторов они могут быть использованы в тех случаях, когда в качестве пламяобразователя применяется окись углерода.

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

Поступило 05.05.1980

ვ. ბერიშვილი, ზ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ზ. გველსიანი

ალურ-იონიზაციური დეტექტორის კონსტრუქციული ნიშანთვისებები ნახშირბადის  
ალეგირაციის შემთხვევაში

### რეზიუმე

ნაჩვენებია ალურ-იონიზაციური დეტექტორებში ნახშირბადის ალგირაციის შემთხვევაში გამოყენების შესაძლებლობა. აღწერილია ნახშირბადის მიღების ტექნოლოგიური ხაზი.

სპეციალურად კონსტრუირებული საცდელი დეტექტორის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ საქმენის ხერხის ოპტიმალური დიამეტრი არის 1,8 მმ. მოცემულია მონაცემები გრძობიარობაზე, როგორც კოლექტორული ელექტროდის ფორმის გავლენის, ისე ელექტროდის მანძილისა (მმ). I-ტიპის (ცილინდრული) კოლექტორული ელექტროდის შემთხვევაში ოპტიმალური მმ არის 3,5 მმ, ხოლო II-ტიპის (ანტენური) კოლექტორული ელექტროდის შემთხვევაში კი 8—10 მმ.

V. G. BEREZKIN, G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI,  
Z. A. GVELESIANI

## DESIGN FEATURES OF FLAME IONIZATION DETECTOR WHEN CARBON MONOXIDE IS USED AS A FLAME PRODUCER

### Summary

It is shown that when carbon monoxide is used as a flame producer only a slight modification of the conventional flame ionization detector (FID) is needed. The fuel gas with the required content of CO is obtained according to the reaction  $C+CO_2=2CO$ .

When the convertor temperature was 1150—1200°C gas with a stable content of carbon monoxide to 97—99 % was obtained.

The effect of the collector electrode construction on the detector sensitivity was studied. Four types of collector electrodes were tested, the best results were obtained for two types of electrodes: TIP-1 (cylindrical) and TIP-2 (antenna like). When the detector sensitivity was determined, a mixture of hydrocarbon gases  $C_1-C_4$  was used as a model mixture, the concentration of individual components was about 1000 ppm. The sample volume was 0.125 ml.

The model mixture was separated with a 1-meter column, with the diameter of 4mm, previously being filled with activated zeolite NaX at the temperature of 400°C for 2—3 hours.

The dependence of the detector sensitivity on interelectrode distance (IED) was determined in the case of TIP-1 electrode, IED at which the maximum reached sensitivity was 3.5 mm, while in the case of TIP-2 electrode it was 8—10 mm.

The best results for the detector sensitivity were obtained when the burner nozzle diameter was 1.8 mm.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Маквилльям И., Дьюар Р. Газовая хроматография. Сборник докладов на II международном симпозиуме в Амстердаме, М., 134, 1961.
2. Онгкнехонг Л. Газовая хроматография. Труды III международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге, 15, 1964.
3. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии, М., «Химия», 65, 1974.
4. Калмановский В. И. Сб. Газовая хроматография (ВНИИГНИ); 180, 1970.
5. Hill M. Jr., Aue W. A. J. Chromatogr. Sci 12: 541, 10, (1974).
6. McWilliam J. G. J. Chromatogr. 51, 3, 391, 1970.
7. Novak I., Vocek P., Kepřt L., Janak J. J. Chromatogr. 51, 3, 385, (1970)
8. Kauffmann H., Knappo O., Straub H. Chromatographia, 5, 9, 558, (1972).
9. Badaiel C. B., Cullis C. F. Chemistry and Industry, September, 10, 1154, (1960).
10. Золиман А. М., Машниц А. В. Пламенно-ионизационный детектор. Авт. св. М кл. 01 № 27/62 № 587384;
11. Нормативные акты, правила изготовления взрывозащищенного и рудничного электрического изделия (ПИБРЭИ) «Энергия», (1966).
12. Рамбуш Н. Э. «Газогенераторы», Наука, 46, 1956.
13. ГОСТ 18950—73 Хроматографы газовые, детектор ионизации в пламени.
14. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах, Москва, 264, 1965.



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.193.474:663—318

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, З. Я. КЕРВАЛИШВИЛИ, Т. М. ДВАЛИ,  
А. Г. ОТАРАШВИЛИ, Л. Н. ЗЕДГИНИДZE

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛА АППАРАТУРЫ НА КАЧЕСТВО ФЕНОЛА

Возможность применения на химических предприятиях конструкционных материалов определяется не только их коррозионной стойкостью, но и требованиями к чистоте получаемого продукта [1].

При хранении фенола (сырья для производства капролактама) в емкостях из углеродистой стали значительно ухудшается его качество вследствие катализирующего влияния металлов и их соединений (продуктов коррозии) на процесс поликонденсации альфа-оксикарбонильных примесей с фенолом [2, 3]. Ухудшение качества фенола отрицательно влияет на качественные показатели готового капролактама.

Углеродистая сталь практически стойка в феноле только при температурах до 60°C, а при повышенных температурах (до 100—130°C) подвергается значительной коррозии. Вследствие этого имеются случаи выхода аппаратуры из строя (испаритель фенола, контактный аппарат и др.).

Исследованиями по определению коррозионной стойкости сплавов в средах фенола установлено, что скорость коррозии углеродистой стали Ст3 и стали 15ХМ в феноле (в жидкой и газообразной фазах) при температурах 90—120°C почти в 10 раз больше, чем хромоникелевых (12Х18Н10Т) и хромомарганцевых (03Х13АГ19) сталей. После 250 ч испытания скорость коррозии—0,01, 0,0045, 0,0006 и 0,0007 мм/год соответственно.

Это еще раз подтверждает, что изменение качества фенола зависит от продолжительности и условий хранения, а также от материала аппаратуры. При хранении в сосудах из легированных сталей переход продуктов коррозии в фенол и их катализирующее действие на процессы его поликонденсации в 10 раз меньше по сравнению со сталью Ст 3 [4].

Поэтому возникла острая необходимость проведения исследовательской работы по подбору коррозионностойких материалов для изготовления оборудования, не оказывающих отрицательное влияние на качество фенола.

Эксперименты по определению влияния материала аппаратуры на качество фенола проводились в сосудах объемом 1—2 л из сталей Ст3, 15ХМ, 10Х14АГ15 (ДИ-13), 08Х18Г8Н2Т (КО-3), 12Х18Н10Т, 03Х13АГ19 (ЧС-36), 10Х17Н13М2Т, 03Х18Н20С3Д3МЗБ (ЭП-667), 06ХН28МДТ (ЭИ-943) и др.

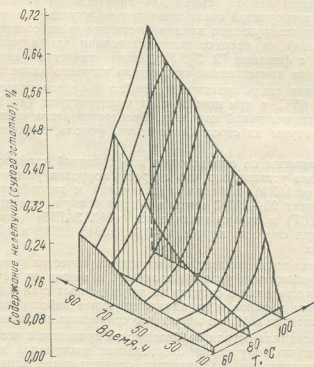
Определялась зависимость качества продукта от температуры и времени хранения в сосудах из указанных материалов. Показатели качества контролировались химическими и физико-химическими методами анализа. Параллельно определялись и цифровые показатели скорости коррозии металлов.



В результате исследований установлено, что при хранении фенола в сосуде из стали Ст3 в течение дня изменяются прежде всего такие основные качественные показатели фенола, как цвет, растворимость, содержание окиси мезитила и сухой остаток. Хроматографическим анализом показано увеличение содержания примесей (окиси мезитила, ацетона, альфаметилстирола и др.) в процессе хранения фенола особенно при повышенных температурах (90—120°C) и в присутствии кислорода воздуха. Значительно повышаются содержание сухого остатка и оптическая плотность фенола.

При хранении в сосудах из хромоникелевой стали 12X18H10T и опытной хромомарганцевой стали 03X13AG19 изменение показателей качества фенола происходит в 2—3 раза меньше по сравнению с углеродистой сталью (в течение 100 часов при 50—60°C качество фенола остается в пределах ГОСТ 5.1102-71).

Опыты, проведенные в сосудах, выполненных из сложнoleгированных сталей ЭП-667 и ЭИ-943 и из менее дефицитных хромомарганцевых сталей КО-3 и ЧС-36, показали незначительное различие в результатах.



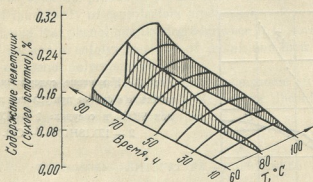
Ст-3

Рис. 1, а

Таким образом, можно предположить, что степень легирования сталей не окажет значительного влияния на результаты экспериментов по хранению фенола.

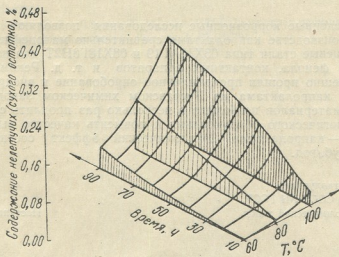
На рис. 1(а, б, в) представлена пространственная диаграмма зависимости изменения содержания нелетучих веществ в феноле от времени хранения, температуры и материала емкости.

Как показывают результаты исследования, при температурах до 60°C в растворе фенола содержание нелетучих веществ остается в пределах допустимой нормы при контакте фенола со сталями Ст3 и 15ХМ только в течение 20 ч, а для сталей КО-3, ДИ-13, ЧС-36 и 12Х18Н10Т — в течение 90—100 ч. С повышением температуры до 100°C из-за увеличения скорости коррозии этих материалов уменьшается срок сохранения чистоты фенола для углеродистой стали Ст3 в течение 8 ч, для стали 12Х18Н10Т до 20 ч, а для сталей КО-3 и ЧС-36—30 ч.



03X13AG19

б



12X18H10T

в

Рис. 1 а, б, в. Пространственная диаграмма зависимости изменений содержания нелетучих веществ (сухого остатка) в феноле от времени хранения, температуры и материала сосудов

При 120°C увеличение содержания нелетучих веществ более резко выражено для проб фенола, находящихся в контакте со Ст3 и 15ХМ. При хранении в сосудах из сталей 03X13AG19, 08X18Г8Н2Т и 12X18Н10Т содержание нелетучих веществ в феноле остается в пределах ГОСТ-а 5.1102-71 в течение 20—24 часов.

В соответствии с изменением содержания примесей в феноле при его хранении в разных металлических сосудах изменяется и оптическая плотность фенола (определялась на спектрофотометре СФ-16).

На рис. 2 представлено изменение содержания окиси мезитила в феноле при его хранении в разных сосудах при 90°C. В сосуде из Ст. 3 резко повышается содержание окиси мезитила в феноле с течением времени, а в сосудах из стали 03X13AG19 это изменение выражено в меньшей степени.

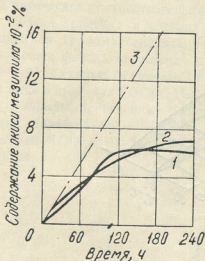


Рис. 2. Изменение содержания окиси мезитила в феноле при условии хранения при 90°C в сосудах: 1 — 03X13AG19; 2 — 12X18H10T; 3 — Ст. 3.

Проведенные коррозионные исследования позволяют рекомендовать в производстве капролактама сравнительно малodeфицитные хромомарганцевые стали типа 03X13AG19 и 08X18G8H2T для изготовления хранилищ фенола, контактных аппаратов и т. д. Рекомендованные стали успешно прошли промышленное опробование и внедрены в производство капролактама на Руставском химическом заводе. Внедрение этих материалов позволило в несколько раз продлить сроки службы технологического оборудования и повысить качество выпускаемого продукта — капролактама. Экономический эффект составил более 500 тыс. руб./год.

Институт металлургии  
им. 50-летия СССР АН ГССР,  
Руставский химический завод

Поступило 15.09.1981

მ. თაყაიძე, ზ. კარგალიძე, თ. დვალის, ა. ოთარაშვილი, ლ. ზეგინიძე

აპარატურის მასალის გავლენა ფენოლის ხარისხზე

რეზიუმე

გამოკვლეულია სხვადასხვა მეთალის იონების გავლენა ფენოლის ხარისხზე. კვლევათა შედეგების განზოგადოების საფუძველზე რეკომენდირებულია ფენოლის საცავების და აგრეთვე კაპროლაქტამის წარმოების ზოგიერთი აპარატების დამზადების შესაძლებლობა ნაკლებადლევირებული 03X13AG19 (ЧС—36) და 08X18G8H2T (КО-3) მარკის.

## STUDIES OF THE EFFECT OF EQUIPMENT MATERIAL ON PHENOL QUALITY

### Summary

The effect of the equipment material on quality indices of phenol (raw material for caprolactam production) was studied for improvement and stabilization of the quality of caprolactam production.

It was found that phenol quality degrades when it is stored in vessels of carbon steel because of catalyzing action of metals and their compounds on the process of phenol polycondensation.

It is recommended to use available chrome-manganese steels of the types 03X13AG19 (CHS—36) and OX18G8H2T(KO—3) for phenol storages and some equipment for caprolactam production.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коррозия и защита химической аппаратуры. Справочное руководство (под редакцией д. хим. наук А. М. Сухотина), изд. «Химия», Л, 556, 1969.
2. Лупанов П. А., Чичагов В. К. и др. Химическая промышленность, 5, 15 (1975).
3. Патент ФРГ 1167353.
4. Кервалишвили З. Я., Двали Т. М. и др. НТПС Химическая промышленность, серия «Азотная промышленность», Выпуск 4, 55 (1979).



УДК 66.046; 66.045

Л. А. ДРАКИՐ

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОТИВОТОЧНОГО БАРАБАННОГО ТЕПЛООБМЕННИКА ДЛЯ НАГРЕВА УГЛЯ ГОРЯЧИМ ФОРМОВАННЫМ КОКСОМ

Применение твердых теплоносителей в химической и нефтяной промышленности, а также при термической переработке твердого топлива получает все более широкое распространение. Изучаются законы перемешивания твердых тел, тепло- и массообмена, разрабатываются основы расчета этих процессов и аппаратов.

Особый интерес представляет применение твердого теплоносителя в коксохимической промышленности для сушки и термической подготовки угля. Одним из таких вариантов применения твердого теплоносителя является нагрев угля на первой ступени непрерывного коксования посредством горячего формованного кокса, получаемого в этом же технологическом процессе [1, 2].

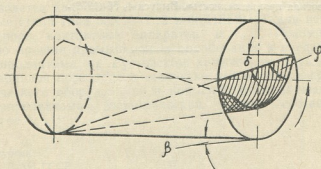


Рис. 1. Схематическое изображение лопасти и ее расположение в теплообменнике

Для осуществления теплового обмена между углем и горячим формованным коксом весьма эффективным аппаратом оказался противоточный барабанный теплообменник [3]. Передвижение угля в таком теплообменнике осуществляется за счет его наклона, а для передвижения формованного кокса навстречу углю на внутренней поверхности теплообменника установлена решетчатая лопасть (рис. 1). Лопасть расположена по винтовой линии с углом ската в сторону, противоположную наклону теплообменника. При вращении теплообменника решетчатая лопасть периодически подхватывает формованный кокс, поднимает его на некоторую высоту, после чего кокс перекачивается по лопасти в направлении угла ската и сбрасывается на поверхность угля



на некотором расстоянии от своего первоначального положения. Затем формованный кокс перемешивается с углем и передвигается в сторону наклона теплообменника, пока решетчатая лопасть снова его не подхватит:

Одновременно с формованным коксом, решетчатая лопасть подхватывает и некоторую часть угля, который при передвижении кокса по лопасти отделяется от него, проходит через лопасти и, попадая на поверхность теплообменника, продолжает свое передвижение в сторону его наклона.

Описанному механизму передвижения материалов в противоточном барабанном теплообменнике наиболее соответствует решетчатая лопасть, поверхность которой описана частью спирали Архимеда или эвольвенты окружности. Однако для упрощения расчета и исполнения лопасти поверхность ее может быть описана радиусом барабана теплообменника. Применение такой лопасти позволило создать новые конструкции аппаратов [3, 4] и впервые осуществить расчет противоточного барабанного теплообменника.

В основе предлагаемого расчета лежит аналогия в механизме передвижения мелкозернистого угля в барабане теплообменника и формованного кокса по решетчатой лопасти. При этом, продолжительность теплового обмена (или время пребывания горячего формованного кокса в аппарате), которая фигурирует в расчете в качестве одного из главных параметров, выбирается в соответствии со скоростью охлаждения формованного кокса, рассчитываемой по экспериментальным данным [5, 6].

При расчете теплообменника заданными или известными величинами могут быть:

- $G_k$  — производительность по формованному коксу, кг/час;
- $G_y$  — производительность по углю, кг/час;
- $d$  — плотность формованного кокса, кг/м<sup>3</sup>;
- $\gamma_y$  — плотность насыпной массы угля, кг/м<sup>3</sup>;
- $\varphi$  — степень заполнения доли единицы;
- $\tau_k$  — время пребывания формованного кокса в аппарате, мин;

На основании этих величин определяют размеры теплообменника, число оборотов и угол его наклона. Для определения размеров теплообменника вначале определяют объем материалов  $V'$  которые должны находиться в теплообменнике:

$$V' = \frac{\tau_y G_y}{60 \gamma_y} + \frac{\tau_k G_k}{60 d}, \text{ м}^3$$

Здесь  $\tau_y$  время пребывания угля в теплообменнике, которое в соответствии с экспериментальными данными может быть принято равным  $3\tau_k$ . При замкнутом материальном балансе, когда соотношение между исходным углем и готовым формованным коксом составляет примерно 1,5:1,0, указанное соотношение в продолжительности пребывания угля и формованного кокса в теплообменнике соответствует весовому соотношению между ними, равному соответственно 4,5000. Как показали экспериментальные исследования, такое соотношение между углем и формованным коксом в теплообменнике позволяет обеспечить необходимую равномерность их перемешивания.

По найденному объему материалов в теплообменнике и степени его заполнения находят объем теплообменника:

$$V = \frac{V' \cdot l}{\Phi}, \text{ м}^3$$



Для определения размеров теплообменника выбирают соответствующее соотношение между длиной и диаметром. Экспериментальные данные показывают, что для противоточного барабанного теплообменника наилучшее соотношение между длиной и диаметром лежит в пределах  $4/1$ – $6/1$ .

Необходимая степень заполнения теплообменника обеспечивается подбором соответствующих подпорных колец. Число оборотов может быть определено по эмпирической формуле, применяемой при расчете барабанных грохотов [7].

Для определения угла наклона теплообменника воспользуемся механизмом передвижения материалов в аппаратах барабанного типа [8]. В соответствии с этим механизмом, линейная скорость передвижения частицы материала вдоль барабана теплообменника  $\omega_0$  и угол его наклона  $\beta$  связаны между собой следующим образом:

$$\text{tg}2\beta = \frac{30\omega_0}{\pi R n} \quad (1)$$

Здесь  $R$  радиус барабана, а  $n$  скорость его вращения, или

$$\omega_0 = \frac{\pi R n}{30} \text{tg}2\beta, \text{ м/сек} \quad (2)$$

Наличие в теплообменнике решетчатых лопастей и формованного кокса, передвигающегося навстречу мелкозернистому углю, снижают скорость передвижения угля вдоль теплообменника. Снижение скорости передвижения угля обратно пропорционально объемному соотношению между углем и формованным коксом  $K$  и прямопропорционально относительной ширине решетчатой лопасти или продолжительности пребывания на ней кокса  $\tau'_k$ . Таким образом, скорость передвижения частицы мелкозернистого угля в противоточном барабанном теплообменнике может быть выражена следующим уравнением:

$$\omega_0 = \frac{\pi R n}{30} \text{tg}2\beta - \frac{\pi R n}{30} \text{tg}2\beta \frac{\tau'_k}{K} \quad (3)$$

Здесь  $K = \frac{G_y d}{\gamma_y G_k}$  и  $\tau'_k = \frac{m}{2\pi R}$ ,  $m$  — ширина лопасти в радианах.

Как показывают экспериментальные исследования, при замкнутом материальном балансе оптимальная ширина решетчатой лопасти  $m$ , обеспечивающая наиболее высокую работоспособность теплообменника, может колебаться в пределах  $\frac{\pi R}{2} \div \frac{\pi R}{3}$ . Принимая ширину решетчатой лопасти, равной  $\frac{\pi R}{2}$ , и подставляя значение  $K$  и  $\tau'_k$  в уравнение (3), получим уравнение скорости передвижения частицы угля в противоточном барабанном теплообменнике при замкнутом материальном балансе:

$$\omega_0 = \frac{\pi R n}{30} \text{tg}2\beta \left( 1 - \frac{\gamma_y}{6d} \right), \text{ м/сек} \quad (4)$$

Для определения скорости передвижения угля вдоль теплообменника можно воспользоваться и другим уравнением, по которому обычно определяют объемную производительность различных аппаратов:

$$v = F\omega_0 3600, \text{ м}^3/\text{час}$$

Здесь  $F$  площадь сечения материала,  $\text{м}^2$ .

Из уравнения (5) скорость передвижения угля вдоль теплообменника будет равна:

$$\omega_0 = \frac{v_y}{3600 F}, \text{ м/сек}$$

Подставляя значение скорости передвижения угля из уравнения (6) в уравнение (4) и решая полученное равенство относительно тангенса угла  $\beta$ , получим:

$$\text{tg}2\beta = \frac{v_y}{120F\pi Rn \left(1 - \frac{\gamma_y}{6d}\right)}$$

В этом уравнении все величины известны или могут быть найдены расчетным путем. Для определения же площади сечения  $F$  при свободном перемещении угля вдоль теплообменника можно воспользоваться соотношением:

$$F = \frac{v_y \tau_k}{60 L}, \text{ м}^2$$

Здесь  $L$  длина теплообменника в метрах.

Подставляя значение  $F$  в уравнение (7) и произведя необходимые преобразования получим уравнение для определения угла наклона теплообменника:

$$\text{tg}2\beta = \frac{L}{2\pi Rn\tau_k \left(1 - \frac{v_y}{6d}\right)}$$

Основными параметрами решетчатой лопасти, определяющими работоспособность противоточного барабанного теплообменника, являются: ширина лопасти, высота ее расположения над поверхностью теплообменника и угол ската винтовой линии по которой она расположена.

Для определения этих параметров будем рассматривать лопасть, как часть поверхности барабана с углом наклона, равным углу ската винтовой линии  $\delta$ , по которой расположена эта лопасть (рис. 1). В соответствии с этим можно допустить, что скорость передвижения формованного кокса вдоль теплообменника может быть выражена уравнением, аналогичным уравнению (2).

Заменим в уравнении (2) угол наклона барабана  $\beta$  углом ската винтовой линии  $\delta$ , а вместо радиуса барабана подставим средний радиус вращения решетчатой лопасти относительно оси барабана  $R_1$  (рис. 2), тогда уравнение скорости передвижения формованного кокса вдоль теплообменника примет следующий вид:

$$\omega'_0 = \frac{\pi R_1 n}{30} \text{tg}2\delta$$

Учитывая, что в соответствии с механизмом передвижения материалов в теплообменнике, передвижение формованного кокса по лопасти происходит периодически, в уравнение (9) необходимо ввести ко-

эффицент, который отражал бы эту периодичность и учитывал продолжительность пребывания кокса на лопастях.

При неизменном числе оборотов теплообменника продолжительность передвижения формованного кокса по лопасти пропорциональна ее ширине. Поэтому, если кривизна лопасти описана радиусом теплообменника, то ее ширина в плоскости перпендикулярной оси теплообменника, может быть выражена в радианах посредством центрального угла  $\psi$  (рис. 2). Тогда коэффициент, учитывающий продолжительность передвижения формованного кокса по лопасти  $K_1$ , может быть выражен отношением ширины лопасти  $m$  к длине окружности теплообменника:

$$K_1 = \frac{m}{2\pi R} \quad (10)$$

Учитывая, что в процессе передвижения формованного кокса участвует лишь часть лопасти, свободная от мелкозернистого угля (участок лопасти между точками А и В, рис. 2), которую можно назвать рабочей частью лопасти, в уравнение (10) вместо ширины лопасти  $m$  следует брать величину ее рабочей части  $m_p$ .

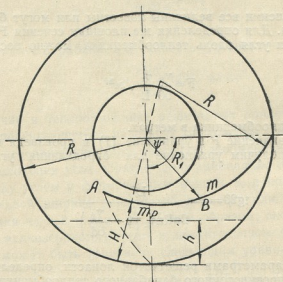


Рис. 2. Схема к расчету лопасти.

Величина рабочей части лопасти зависит от ширины лопасти  $m$ , высоты ее расположения над поверхностью теплообменника  $H$  и величины слоя угля в теплообменнике  $h$  (рис. 2).

Ширина лопасти и высота ее расположения над поверхностью теплообменника выбираются в зависимости от степени заполнения теплообменника и объемного соотношения находящихся в нем материалов. Чем выше степень заполнения и объемное содержание мелкозернистого угля, тем шире должна быть лопасть и более высокое ее расположение над поверхностью теплообменника.

Исследования, проведенные на опытном образце теплообменника, показали, что при степени заполнения 0,1 и объемном соотношении между углем и формованным коксом в теплообменнике  $\sim 6:1$  (весовое соотношение 4,5:1) ширину решетчатой лопасти целесообразно выби-



рать в пределах  $\frac{\pi R}{2} \div \frac{\pi R}{3}$ , а высоту расположения ее свободного конца над поверхностью теплообменника в пределах 1,5—2,0 величин слоя угля в теплообменнике. При таком расположении лопасти половина ее ширины принимает участие в передвижении формованного кокса вдоль теплообменника и таким образом является рабочей частью решетчатой лопасти. Величина рабочей части лопасти может быть определена и графически (рис. 2).

В соответствии с механизмом передвижения материалов, в уравнение скорости передвижения формованного кокса вдоль теплообменника (9), кроме коэффициента  $K_1$ , необходимо ввести поправку на скорость совместного передвижения угля и формованного кокса в направлении наклона теплообменника. Эта скорость определяется скоростью передвижения частицы угля в соответствии с уравнением (4) и направлена в сторону, противоположную передвижению формованного кокса по решетчатой лопасти. Внося эти поправки в уравнение (9), получим уравнение скорости передвижения формованного кокса вдоль теплообменника:

$$\omega'_0 = \frac{m_p}{2\pi R} \cdot \frac{\pi R_1 n}{30} \operatorname{tg} 2\delta - \frac{\pi R n}{30} \operatorname{tg} 2\beta \left(1 - \frac{\gamma_y}{6d}\right), \text{ м/сек} \quad (11)$$

С другой стороны, скорость передвижения формованного кокса вдоль теплообменника может быть выражена и уравнением (6). Для определения скорости по этому уравнению необходимо знать площадь сечения формованного кокса, передвигающегося вдоль теплообменника.

При равномерном распределении формованного кокса в теплообменнике рабочая часть лопасти должна полностью находиться в работе. Тогда, при минимальной скорости передвижения, формованный кокс должен распределиться на лопасти хотя бы в один слой. Величина этого слоя может быть принята равной среднему размеру куска формованного кокса. Таким образом, если средний размер куска формованного кокса обозначить через  $t$ , то площадь сечения кокса, передвигающегося по лопасти вдоль теплообменника, будет равна:  $F = m_p t$ ,  $\text{м}^2$ ; и тогда скорость его передвижения вдоль теплообменника в соответствии с уравнением (6) может быть выражена следующим образом:

$$\omega'_0 = \frac{v_k}{m_p t 3600}, \text{ м/сек.} \quad (12)$$

Здесь  $v_k$  объемная производительность теплообменника по формованному коксу,  $\text{м}^3/\text{час}$ .

Приравняв правые части уравнений (11) и (12) и решая полученное равенство относительно тангенса угла  $\delta$ , получим уравнение для определения угла ската винтовой линии, по которой должна быть расположена решетчатая лопасть в теплообменнике:

$$\operatorname{tg} 2\delta = \frac{R}{m_p R_1} \left[ \frac{v_k}{60 m_p n t} + 2\pi R \operatorname{tg} 2\beta \left(1 - \frac{\gamma_y}{6d}\right) \right] \quad (13)$$

Существенную роль в обеспечении высокой работоспособности теплообменника играет выбор формы, размеров и направления расположения отверстий на решетчатых лопастях.

Как показали исследования, наиболее рациональной является щелевидная форма отверстий с некоторым расширением в направлении схода кокса с решетчатой лопасти. При этом более предпочтительным



является расположение щелевидных отверстий по направлению движения кокса. Ширина щелевидных отверстий выбирается, исходя из состава и размеров формованного кокса.

Изложенный метод расчета проверен на опытно образце теплообменника производительностью 600 кг/час по углю и 400 кг/час по формованному коксу. Теплообменник показал высокую работоспособность и полное соответствие параметров данным технологического расчета.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 14.04.1981

ლ. დრაკინი

ცხელი დახალიბაჟული კოქსით ნახშირის გასახურებელი წინაღდენის დოლური  
თბოგადაცემის ტექნოლოგიური გაანგარიშება

რ ე ზ ი უ მ ე

ცხელი დახალიბებული კოქსით ნახშირის გასახურებლად ფრიად ეფექტურ საშუალებას წარმოადგენს წინაღდენის დოლური თბოგადაცემი.

თბოგადაცემაში მასალების გადაადგილების მექანიზმის დადგენისა და ცდის მონაცემების მიხედვით გათვლილი თბოგადაცემის ხანგრძლივობის საფუძველზე მოცემულია თბოგადაცემის ტექნოლოგიური გაანგარიშების მეთოდი. მეთოდს საფუძვლად უდევს ურთიერთკავშირი მასალათა ნაწილაკების მბრუნავ მილში გადაადგილების სიჩქარესა და მილის დახრის კუთხეს შორის. გაანგარიშების მეთოდი შემოწმებულია რუსთავის უწყვეტი დაკოქსვის წინაღდენის დოლური თბოგადაცემის საცდელ დანადგარზე. თბოგადაცემის საცდელმა დანადგარმა უჩვენა მაღალი შრომისუნარიანობა და პარამეტრების სრული შესაბამისობა ტექნოლოგიური გაანგარიშების მონაცემებთან.

L. A. DRAKIN

## TECHNOLOGICAL DESIGN OF COUNTER FLOW DRUM HEAT EXCHANGER FOR COAL HEATING WITH HOT SHAPED COKE

Summary

The mechanism of transportation of coal and shaped coke in a drum heat exchanger in the counter flow of the materials is described. In accord with this mechanism the method of designing a counter flow drum heat exchanger is given.

The interrelation between the linear velocity of motion of a material particle in a rotating tube and the tube angle of slope is taken as the basis of calculations.

The mechanism of transportation of coal and shaped coke in the counter flow drum heat exchanger is connected with the process of heat exchange

by means of one of the main parameters of calculations, namely, the duration of heat exchange calculated from experimental data.

The method of designing was verified in the heat exchanger prototype, the latter showed high efficiency.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе П. Н., Дракин Л. А. Авт. свид. № 255904. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 30 (1978).
2. Дракин Л. А., Джапаридзе П. Н. Кокс и химия, 5, 23, (1980).
3. Дракин Л. А., Бессараб И. Н. Авт. свид. № 648822. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 7 (1979).
4. Дракин Л. А., Джапаридзе П. Н. Авт. свид. № 542079. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1, (1977).
5. Цуханова С. А. Саламандра Г. Д. Известия АН СССР, ОТН, 9, 1207 (1947).
6. Дракин Л. А. Известия АН СССР, серия химическая, 6, 3, 267 (1980).
7. Андреев С. Е., Зверевич В. В., Перов В. А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М., «Гортехиздат», 74, 1961.
8. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. М., 295, 1968.



УДК 547.473.2/3—124.621.352

К. М. САЛДАДЗЕ, Ц. С. КУРЦХАЛИЯ, З. Ш. СИМОНИЯ,  
 Д. И. КАРАУЛАШВИЛИ, Р. С. КАКАУРИДZE

### О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

В настоящей статье приведены результаты исследования механизма переноса органических веществ циклогексанона (анон), циклогексанола (анол), циклогексанооксима (оксим) через ионообменные мембраны в процессе электродиализа.

Исследуемые вещества являются самыми устойчивыми примесями (в количестве  $10^{-3}$ — $10^{-5}$ %) полупродуктов производства капролактама, которые проникают в конечный продукт и тем самым ухудшают его качества.

Изучение раствора полупродуктов производства капролактама показало, что после электродиализа анон, анол, оксим полностью удаляются из них (табл. 1).

Таблица 1

Качественные показатели раствора полупродуктов производства капролактама до и после электродиализа

Качественные показатели	Исходные	После I ступени электродиализной очистки	После II ступени электродиализной очистки
РН	5,65	7—9	9—10
Электропроводность мик. сим.	1000	80	0
анон, %	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0
анол, %	$8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0
оксим, %	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0

Для объяснения механизма перехода этих веществ через ионообменные мембраны была изучена степень их диссоциации. Низкое значение удельных электропроводностей (табл. 2) характеризует их как очень слабые электролиты и дает возможность рассчитать степень диссоциации по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

При расчете эквивалентных электропроводностей концентрацию рассчитывали с учетом того, что исследуемые вещества дают только одновалентные ионы [1, 2].  $\lambda_0$  были рассчитаны с помощью электролюсионной формулы Кольрауша.

При сравнении удельных электропроводностей и соответствующей степени диссоциации обнаружено следующее несоответствие: удельная электропроводность растворов с концентрацией 0,5—2 г/л, степень диссоциации которых не менее 50%, незначительно превышает электропроводность воды — 3,5—4 мик. сим. (табл. 2). Очевидно, применяемый метод экстраполяции становится несостоятельным в данном случае, т. к. при разбавлении удельная электропроводность столь мала, что измерение ее не может быть надежным, а также потому, что из-за малой растворимости доступный измерению диапазон концентраций очень ограничен.

Таблица 2

Физико-химические показатели анода, анола и оксима

Концентрация водных растворов, %	Удельная электропроводность, $10^{-9}$ мик. сим./см.	Эквивалентная электропроводность.	Степень диссоциации по формуле	Степень диссоциации по формуле
		$\frac{\text{мик. сим.}}{\text{г-эquiv}}$	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$	$\alpha = \frac{C \text{ дис.}}{C \text{ исх.}}$
анон				
0,05	4,0	0,8	0,60	0,01
0,50	7,2	0,14	0,10	0,06
1,00	9,2	0,09	0,07	0,02
5,00	24,2	0,05	0,04	0,04
анол				
0,05	4,0	0,4	0,50	0,03
1,00	4,0	0,4	0,50	0,02
0,20	3,5	0,18	0,24	0,04
0,40	0,4	0,16	0,21	0,01
оксим				
0,20	6,1	0,3	0,50	0,20
0,40	6,4	0,2	0,30	0,13
0,60	9,2	0,18	0,30	0,12

Степени диссоциации были рассчитаны по формуле  $\alpha = \frac{C \text{ дис.}}{C \text{ исх.}}$  а также по данным ионообменного метода (3). Результаты представлены в табл. 2. Степени диссоциации, рассчитанные по формуле  $\alpha = \frac{C \text{ элек.}}{C \text{ исх.}}$

и соответствующие удельные электропроводности хорошо согласуются между собой. Эти показатели характеризуют исследуемые вещества, как очень слабые электролиты и доказывают, что их полный переход через ионообменные мембраны не может быть объяснен классическим механизмом очистки и разделения электролитов методом электродиализа с ионообменными мембранами.

Другим явлением, которое могло способствовать переходу исследуемых веществ сквозь диафрагмы, мог стать эффект Вина.

Увеличение электропроводности с увеличением напряженности поля (эффект Вина) более явно выражено для слабых электролитов. Доказано [4], что скорость диссоциации слабых электролитов увеличивается с напряженностью поля, а скорость рекомбинации ионов от них не зависит, в результате чего повышается степень диссоциации.

С целью изучения возможностей влияния эффекта Вина при электродиализе водных растворов анода, анола и оксима, были изучены

вольтамперные характеристики процесса и зависимость степени их очистки от напряжения.

Опыты проводились на 8-камерном лабораторном электродиализаторе с расстоянием между электродами 3,5—4 мм. Концентрации растворов анона, анола и оксима были 0,2; 0,04; 0,05 N соответственно.

Степень очистки растворов определялась по изменению концентрации в процессе электродиализа.

Кривые зависимости степени очистки от напряжения (рис. 1) показывают, что при напряжении 25—30 в/см происходит практически полный переход исследуемых веществ в камеры концентрирования, что ставит под сомнение действие эффекта Вина, т. к. его действие как для сильных, так и для слабых электролитов начинается при высоких значениях напряженности поля. Отсутствие эффекта Вина подтверждается и вольт-амперными кривыми исследуемого процесса (рис. 2). При наличии эффекта Вина электропроводность растет при повышении напряжения и, следовательно, сопротивление перестает быть постоянным, что выражается в нарушении прямо пропорциональной зависимости между силой тока и напряженностью. Кривые, представленные на рис. 2, показывают прямо пропорциональную зависимость тока от напряжения — до достижения предельного значения силы тока, после чего она остается постоянной.

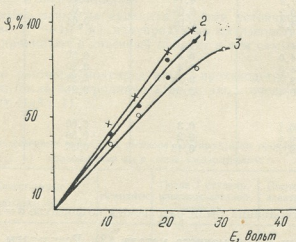


Рис. 1. Зависимость степени очистки от напряжения  
I — анон, II — анол, III — оксим.

Были рассмотрены другие превращения анона, анола и оксима под действием электрического тока, которые могли бы способствовать их переносу через ионообменные мембраны.

Исследуемые вещества являются полярными, которые адсорбируются на поверхности ионообменных мембран и тем самым влияют на строение двойного электрического слоя.

Карбонильная группа анона обладает явно выраженной полярностью благодаря смещению электронов в сторону атома кислорода, вследствие чего атом углерода принимает положительный заряд. Этим ионом анон адсорбируется на катионитовой мембране и определяет характер процесса своего электровосстановления. Первой стадией электровосстановления в щелочной среде является образование ион-радикала [5], который транспортируется к аноду и через анионитовую мембрану переходит в камеру концентрирования, где завершается его вос-



становление в конечный продукт. Предполагаемый механизм перехода анона через ионообменную мембрану подтверждается экспериментальными данными о том, что раствор от анона очищается только на Шесту пени электролиза, когда  $pH=7-9$  (табл. 1). Так как катионитовая мембрана не является источником электронов, можно предположить, что молекулы анона восстанавливаются посредством присоединения электрона, высвобождавшегося при анодном окислении других примесей раствора.

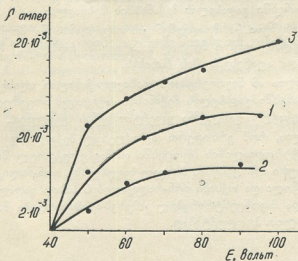


Рис. 2. Вольт-амперные кривые очистки водных растворов анона (I), анола (II) и оксима (III)

Окисление анола, адсорбированного на анионитовой мембране, происходит по электронно-радикальному механизму [6, 7].

Окисление может быть обусловлено переходом электрона с молекулы анола, вследствие чего образуется катион-радикал. Катион-радикал через катионитовую мембрану переходит в камеры концентрирования и там завершается окисление в конечный продукт. Окисление происходит как в кислой, так и в щелочной среде, что подтверждается данными, представленными в табл. 1.

Электровосстановление оксима в кислой среде с образованием аминов протекает легко [8]. Восстановлению подвергается двойная связь в группе  $C=NO-OH$ . Первой стадией восстановления оксима в кислой среде является присоединение электрона с образованием устойчивых анион-радикалов, удаляющихся из раствора через анионитовую мембрану, следовательно от оксима раствор практически освобождается на I ступени электролиза (табл. 1).

На основании анализа экспериментальных результатов, представленных в настоящей статье, доказано, что переход анона, анола, оксима через ионообменные мембраны обусловлен образованием ион-радикалов под действием электрического поля.



რეზიუმე

ნაშრომი ეხება ციკლოჰექსანონის (ანონი), ციკლოჰექსანოლის (ანოლი) და ციკლოჰექსანოქსიმის (ოქსიმი) ელექტროლიზის პროცესში იონ-გაცვლით მემბრანებში გადასვლის მექანიზმის შესწავლას.

ეს ნივთიერებები წარმოადგენენ კაპროლაქტამის წარმოების ნახევარპროდუქტების ყველაზე უფრო მდგრად მინარევებს, რომლებიც რჩება საბოლოო პროდუქტში და აუარესებს მის ხარისხს.

შესწავლილია ამ ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და იონ-გაცვლით მემბრანებში გადასვლის მექანიზმი. აგრეთვე, მოცემული ნივთიერებების ყველა შესაძლო გარდაქმნა ელექტროდენის გველენით.

დადგენილია, რომ ერთადერთ შესაძლებელ მექანიზმად შეიძლება ჩავთვალოთ ელექტროლიზის პროცესში ორმაგ ელექტრულ შრეში მიმდინარე ელექტროქიმიური პროცესების პირველ საფეხურზე იონ-რადიკალების წარმოქმნა. ანონი, ანოლი და ოქსიმი იონ-რადიკალების სახით გადადის იონ-გაცვლით მემბრანებში და მავონცენტრირებელ კამერებში მთავრდება მათი აღდგენა ან დაჟანგვა საბოლოო პროდუქტებად.

K. M. SALDADZE, TS. S. KURTSKHALIA, Z. SH. SIMONIA,  
D. I. KARAUASHVILI, R.S. KAKAURIDZE

TO THE PROBLEM OF MECHANISM TRANSFER OF SOME ORGANIC SUBSTANCES THROUGH THE ION-EXCHANGE MEMBRANES IN THE PROCESS OF ELECTRODIALYSIS

Summary

The article is related to the study of the transfer mechanism of cyclohexanon (anon), cyclohexanole (anol) and cyclohexano-ocsima (oxim) through the ion-exchange membranes in the process of electro dialysis.

The analyzed substances are the most stable among the used semiproducts of caprolactam production, which penetrate into the final product and there by deteriorate its quality.

For the purpose of revealing the transfer mechanism of these substances through the ion-exchange membranes physicochemical properties of these substances and influence of electric field were studied as well as all the assumed transformations of these substances under the influence of electric field.

It was established that the only possible mechanism of anon, anol and ocsima transfer through the ion-exchange membranes is the formation of ion

radicals as a result of electrochemical processes taking place in the attached to the membranes layers of the ion-exchange membranes. Cation-radicals transfer through the membranes to the concentration chamber and complete there the process of oxidation or recovery in the final products.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 225, 1962.
2. Современные проблемы физической и органической химии, изд. «Мир», М., 240, 1967.
3. Швангирадзе А. В. Электролитовая технология очистки Е — капролактама, Тб., изд. «Сაბჭოთა საქართველო», 37, 1979.
4. Антропов А. И. Теоретическая электрохимия, «Высшая школа», М., 113, 1969.
5. Антропов А. И. Успехи химии, 25, 1043 (1956).
6. Королев А. К., Шлигин А. И., ЖФХ, 36, 315 (1962).
7. Гинзбург В. И., ЖФХ, 33, 1504 (1959).
8. Губень И. Методы органической химии, I, II, Госхимиздат, 1941.



УДК 66.094.37

Д. Ж. ШЕНГЕЛИЯ, Р. И. АГЛАДЗЕ, Н. В. ШАЛЯКИНА

**ОБ ОЧИСТКЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ ОТ ФОСФИНА**

В процессе растворения промышленного ферромарганца в выделяющихся газах совместно с водородом присутствуют примеси ядовитого газа — фосфина, что является существенным препятствием при использовании этого сплава в гидрометаллургических процессах [1].

Вопрос очистки газов от фосфина рассматривается в работах [1, 2], в которых указывается на возможность улавливания фосфина водными растворами перманганата калия, солей железа (III), гранулированным материалом, содержащим двуокись марганца. Однако эти способы не обеспечивают требуемую степень очистки газов от фосфина даже при высоком избытке окислителей (допустимая концентрация фосфина в атмосфере  $0,3 \text{ мг/м}^3$  [3]).

Полная очистка промышленных газов от фосфина достигается способом окисления фосфина водяным паром на медно-циркониевом катализаторе с последующей адсорбцией его неокисленной части на цеолите или активированном угле [4]. Основными недостатками этого способа являются нерешенность проблемы регенерации адсорбента, дорогостоящая катализатора и высокая температура каталитического окисления.

Целью данной работы является разработка способа очистки газов от фосфина путем его каталитического окисления кислородом на активированном угле, содержащем оксиды меди (I) и (II). Некоторые вопросы кинетики этого процесса рассмотрены в работах [5—7]. Выяснено, что при невысоких температурах ( $18\text{—}120^\circ\text{C}$ ) на катализаторе протекает наиболее быстрый процесс физической адсорбции фосфина активированным углем. Наряду с физической адсорбцией имеет место более медленно протекающая активированная адсорбция фосфина на поверхности оксидов меди. Установлено, что каталитическое окисление идет через стадию активированной адсорбции — хемосорбции фосфина. С повышением температуры до  $320^\circ\text{C}$  физическая адсорбция падает, но при этом настолько увеличивается хемосорбция фосфина, что суммарная адсорбция фосфина (физическая и хемосорбция) повышается. При повышенных температурах ( $264\text{—}320^\circ\text{C}$ ) поверхность самого активированного угля без добавок также оказывает каталитическое действие на окисление фосфина.

Опыты проводились динамическим методом, т. е. путем пропускания через слой катализатора потока газа заданного состава.

Фосфин получался растворением стандартного ферромарганца марки Мн-3 в водном растворе серной кислоты ( $\sim 100 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ ). Исходная концентрация фосфина в очищаемом газе поддерживалась постоянной —  $1,2 \text{ г/м}^3$ .

Для приготовления катализатора был взят активированный уголь марки БАУ. Обработка угля, аналогичная описанной в работе [6], заключалась в следующем: уголь пропитывался водным раствором сульфата меди (II) из расчета 4 г меди на 100 г активированного угля. После сушки при комнатной температуре уголь обрабатывался водным раствором аммиака и высушивался при  $250\text{—}300^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. При



этом аммиакаты меди разлагаются с образованием оксидов —  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ .

Диаметр кварцевых колонок для катализаторов равнялся 40 мм, а высота — 200 мм. Колонки были снабжены наружным обогревом для поддержания требуемой температуры. Навеска катализатора в колонке составляла 40 г.

Количественное определение фосфина проводилось колориметрическим методом, основанном на поглощении его хлорной ртутью [8]. Чувствительность определения составляет 0.003 об. %  $\text{PH}_3$ .

Для качественного определения фосфина применялась реакция на нитрат серебра [9]. Чувствительность метода —  $10^{-7}$  об. %  $\text{PH}_3$ .

При практически полном растворении ферромарганца (степени извлечения марганца и железа соответственно равны 98,5% и 97,4%), в нерастворенном осадке остается больше половины от исходного количества фосфора — 63% (табл. 1). Примерно 36% от исходного количества фосфора переходит в фосфин. Из них одна треть растворяется в водной фазе, а остальная часть выделяется в атмосферу.

Таблица 1  
Баланс по фосфору в процессе растворения ферромарганца

Взято фосфора с ферромарганцем		Получено фосфора						Неувязка	
		в шламе		в растворе		в газе			
г	%	г	% от исх.	г	% от исх.	г	% от исх.	г	%
0,0185	100,0	0,0115	62,2	0,0023	12,4	0,0044	23,8	0,0003	1,4

Основными характеристиками изучаемого процесса являются активность и фосфороемкость катализатора. Под активностью принимается количество фосфина в пересчете на фосфор, поглощенное единицей веса угля за тот отрезок времени, в течение которого катализатор обеспечивает полную степень очистки газа от фосфина. Фосфороемкость показывает до максимальное количество фосфора, которое в процессе очистки способна поглотить единицу веса катализатора при данных условиях. Факт насыщения устанавливался по равенству состава газа до и после катализатора.

Таблица 2  
Влияние объемной скорости газа на активность и фосфороемкость катализатора (исходная концентрация  $\text{PH}_3$  в газе 1,2 г/см<sup>3</sup>; навеска катализатора 40 г, температура 20°C)

Объемная скорость газа, час <sup>-1</sup>	Объем очищенного газа, л	Количество фосфора, поглощенного до проскока, г	Активность катализатора, %	Количество фосфора, поглощенного катализатором до насыщения, г	Фосфороемкость катализатора, %
314	70	0,077	0,19	0,158	0,39
618	45	0,049	0,12	0,149	0,37
1256	30	0,033	0,08	0,151	0,38

Согласно данным табл. 2, при комнатной температуре активность и фосфороемкость катализатора низки. Причем, как и следовало ожидать, с увеличением скорости пропускания газа активность катализатора падает, а фосфороемкость практически не изменяется.

Причиной низкой активности и фосфороемкости катализатора можно считать то обстоятельство, что при комнатной температуре катализатор в основном выполняет роль адсорбента — на активированном уг-



ле протекает физическая адсорбция фосфина, в то время как доля активированной адсорбции с последующим каталитическим окислением фосфина сравнительно мала.

О снижении активности угля в процессе очистки газа от сероокиси углерода при использовании способа, в основе которого лежит лишь физическая адсорбция этого соединения углем, указывается в работе [10]. Однако авторы установили возможность значительного увеличения активности и сероёмкости угля применением вместо адсорбционного способа — окислительного, согласно которому добавленным аммиака и кислорода в очищаемый газ становится возможным каталитическое окисление вышеуказанного соединения на угле.

Как уже указывали, существенное увеличение скорости каталитического окисления фосфина на активированном угле, содержащем оксиды меди, достигается повышением температуры процесса [6]. Однако проведение процесса окисления фосфина кислородом в водородосодержащем газе при высокой температуре с точки зрения безопасности процесса является неоправданным.

С целью устранения возможности образования кислородо-водородной смеси при высоких температурах, было решено провести процесс очистки газа от фосфина в два этапа: первоначально очищаемый газ совместно с воздухом пропускается через катализатор при комнатной температуре. При этом на катализаторе в основном протекает физическая адсорбция фосфина углем, и очищенный газ, содержащий водород, выпускается в атмосферу. Этот этап очистки можно назвать адсорбционным. При обнаружении проскока фосфина прекращается подача очищаемого газа и проводится второй — окислительный этап очистки, заключающийся в следующем: через колонку, заполненную катализатором, содержащим адсорбированный фосфин, пропускается нагретый до определенной температуры воздух. На катализаторе протекает окисление фосфина. Однако с повышением температуры физическая адсорбция падает, поэтому определенная часть фосфина десорбируется и выходит из колонки совместно с нагретым воздухом. Для доокисления десорбированного фосфина его пропускают через вторую колонку, заполненную катализатором.

Максимальная степень каталитического окисления фосфина достигается при температуре 330—350°C (табл. 3), причем в первой колонке при этих температурах окисляется примерно 75—80% от исходного количества фосфина, а во второй колонке происходит практически его полное окисление.

В процессе каталитического окисления происходит химическое превращение фосфина в оксиды и кислоты, в результате чего восстанавливается способность активированного угля к физической адсорбции фосфина, что дает возможность проводить на одной и той же навеске катализатора новые циклы очистки.

Выяснилось, что в новых циклах активность катализатора на адсорбционном этапе очистки незначительно меняется (табл. 4). В заданных условиях эксперимента резкое снижение активности катализатора на адсорбционном этапе очистки наблюдается через 30 циклов очистки; лишь после 32 циклов очистки катализатор настолько насыщается продуктом окисления фосфина, что уголь теряет способность к физической адсорбции фосфина.

Активность катализатора, рассчитанная суммированием значений активностей на адсорбционных этапах 31 цикла очистки, равна 5,25%. Следовательно, совмещением двух этапов очистки — адсорбционного и окислительного, стало возможным увеличить активность катализатора примерно в 27 раз по сравнению с ее значением, полученным при проведении лишь адсорбционной очистки.

Таблица 3

Влияние температуры на степень каталитического окисления фосфина (навеска катализатора в каждой колонке 50 г, количество фосфина, физически адсорбированного в колонке 0,36 г, объемная скорость воздуха—230 час<sup>-1</sup>, концентрация кислорода 20,8 об. %, объем пропущенного воздуха—10 л)

№№ опы-тов	Температура окисления, °С	Остаточная концентрация РН <sub>3</sub> в газе			
		После I колонки		После II колонки	
		мг/м <sup>3</sup>	% от исходного	мг/м <sup>3</sup>	% от исходного
1	250	1674,0	46,5	352,8	9,8
2	300	1494,0	41,5	<45,0	~0
3	320	1126,8	31,3	<45,0	~0
4	330	874,8	24,3	не обнаруж.	0
5	340	702,0	19,5	"	0
6	350	712,8	19,8	"	0

Существенно увеличивается и фосфороемкость катализатора. Максимальное количество оксидных соединений фосфина, которое может поглощать катализатор, в пересчете на фосфин составляет 9,15% (условия опытов те же, что и в табл. 3).

Таблица 4

Изменение активности катализатора на адсорбционном этапе очистки в процессе его многократного использования (условия проведения адсорбционного и окислительного этапов очистки те же, что и в табл. 2 и 3. Температура каталитического окисления 350°С)

№№ циклов очистки	1—10	15	20	22	24	26	28	29	30	31	32	33
Активность катализатора, %	0,190	0,181	0,170	0,160	0,150	0,140	0,125	0,120	0,105	0,090	0,070	0

В производственных условиях работу нескольких колонок можно регулировать с учетом максимального использования активности и фосфороемкости катализатора.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что предлагаемый способ позволяет достичь полную очистку газов от фосфина и может быть рекомендован для практического применения.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 20.03.1981

ჯ. შენგელია, რ. აბლაძე, ნ. შალიაძინა

წყალბადზემცველი აირების გაწმენდა ფოსფინისაგან

რეზიუმე

შემუშავებულია წყალბადზემცველი აირების ფოსფინისაგან გაწმენდის მეთოდი, რომელიც ითვალისწინებს ფოსფინის კატალიზურ დაჟანგვას ენგბადით სპილენძის (I) და (II) ოქსიდების შემცველ აქტივირებულ ნახშირზე. გაწმენდის პროცესი შედგება ორი ეტაპისაგან: პირველ საფეხურზე გასაწმენდი აირი ჩვეულებრივ პირობებში ტარდება კატალიზატორზე; ამ ძირ-

თაღად მიმდინარეობს ფოსფინის ფიზიკური აღსორბცია. ფოსფინისაგან გაწმენდილი აირი გადის ატმოსფეროში. მეორე საფეხურზე მიმდინარეობს ფოსფინის კატალიზური დაქანგვა 320—350° ტემპერატურაზე.

ორივე ამ საფეხურის აღსორბცისა და დაქანგვის გაერთიანებისას შესაძლებელი ხდება გამოირიცხოს მაღალ ტემპერატურაზე წყალბად-ქანგვადის ნარევის წარმოქმნის საშიშროება; ამ დროს შესაძენევედ იზრდება კატალიზატორის აქტივობა.

J. G. SHENGELIYA, R. I. AGLADZE, N. V. SHALYAKINA

## ON PURIFICATION OF GASES CONTAINING HYDROGEN FROM PHOSPHINE

### Summary

A method of purification of gases containing hydrogen from phosphine by means of catalytic oxidation of phosphine with oxygen on activated carbon containing additions of copper (I) and (II) oxides is suggested.

The process of purification has two stages: initially purified gas together with air is passed at room temperature through a catalyst where, in the main, physical adsorption of phosphine by carbon takes place and the purified gas is let out into the atmosphere. The second stage is a catalytic oxidation of adsorbed phosphine at the temperature of 320—350°C.

A combination of two stages of purification (adsorption and oxidation) excludes the possibility of oxygen-hydrogen mixture formation at high temperature and appreciably increases the activity of catalyst.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пачуашвили Е. М., Серебряная И. А. Сб. Электрохимия марганца, Тбилиси, изд. АН ГССР, т. II, 209, 1963.
2. Агладзе Р. И., Шенгелия Дж. Г. Авторское свидетельство № 292461, 1970.
3. Перегуд Е. А., Быховская М. С., Гернет Е. В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе, М., Госхимиздат, 78, 1962.
4. Ткач О. Д. Авторское свидетельство № 413968, 1974.
5. Андреев Е. А., Кавтарадзе Н. Н. ДАН СССР, 60, 7, 1193 (1948).
6. Андреев Е. А., Кавтарадзе Н. Н. Проблемы кинетики и катализа, М.-Л., изд. АН СССР, VI, 293, 1949.
7. Андреев Е. А., Кавтарадзе Н. Н. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 6, 1021 (1952).
8. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений, Л., изд. «Химия», 160, 1973.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии, М.-Л., изд. «Химия», 865, 1966.
10. Зельвенский Я. Д., Грузинцева А. Н. Труды ГИАП, М.-Л., Госхимиздат, I, 159, (1953).



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.1'28:541.64

Ц. В. КАКУЛИЯ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, Ю. Н. НОВИКОВ, М. Е. ВОЛЬПИН

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,3,5-ТРИС  
(3',3',3'-ТРИФТОРПРОПИЛ)-ЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА  
В ПРИСУТСТВИИ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА  
С ЛИТИЕМ**

Ранее мы показали [1], что слоистые соединения графита (ССГ) с литием не катализируют полимеризацию 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана, гексаметилциклотрисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана. Это, по-видимому, связано с недостаточной электронно-акцепторной способностью радикалов, стоящих у атома кремния в этих соединениях. Поэтому представляло интерес исследовать активность ССГ с Li в полимеризации органициклоксанов с акцепторными органическими группами. В данной работе исследована каталитическая активность ССГ с Li состава  $C_6Li$  и  $C_{18}Li$  в полимеризации 1,3,5-триметил-1,3,5-трис(3',3',3'-трифторпропил)циклотрисилоксана ( $\Phi_3$ ).

Таблица 1

Условия синтеза, выходы, характеристические вязкости и молекулярные массы полиметилтрифторпропил силиконов ( $\Phi_3$ —9,5 г; 433 К; 5,5 часа)

Катализатор	Соотношение $\Phi_3$ /кат. моль/моль	Выход полимера, %		$[\eta]^*$		$\bar{M} \cdot 10^{-5}^{**}$	
		дезакт.	недезакт.	дезакт.	недезакт.	дезакт.	недезакт.
$C_6Li$	5,9	86	82	0,51	0,62	3,17	4,36
	13,4	80	78	0,98	0,85	9,24	7,31
	17,8	82	78	1,10	1,00	11,16	9,55
	26,7	88	84	0,83	0,86	7,04	8,03
	53,5	85	80	1,08	1,05	10,83	10,35
$C_{18}Li$	50,3	73	70	0,90	0,86	8,03	7,46
	75,5	71	70	0,98	1,00	9,24	9,55
	150,9	81	78	0,96	0,99	8,93	9,39

\* Определяли в толуоле при 298 К

\*\* Рассчитывали по формуле  $[\eta]=0,67 \cdot 10^{-4} M^{0,78}$  [4]

Полимеризацию проводили в блоке при 433 К. Было исследовано влияние состава и концентрации катализатора на выход и молекулярную массу образующегося полимера. Как видно из данных таблицы, выход полимера при использовании  $C_6Li$  практически не зависит от мольного соотношения мономер/катализатор и составляет 80—85%. Подобная зависимость наблюдается и в присутствии  $C_{18}Li$ , однако, в этом случае выход полимера несколько ниже, чем при использовании  $C_6Li$ .

Молекулярная масса полимеров мало зависит от мольного соотношения  $\Phi_3$ /кат. в интервале 13—53 для  $C_6Li$  и 50—150 для  $C_{18}Li$ , то-



да как в случае обычных нуклеофильных катализаторов молекулярная масса растет с увеличением соотношения  $\Phi_3/\text{кат.}$ . Это свидетельствует о том, что механизм действия ССГ с литием существенно отличается от механизма действия типичных нуклеофильных катализаторов.

Для того, чтобы выяснить, связана ли каталитическая активность ССГ и Li с выходом лития из ССГ и протеканием реакции в объеме по гомогенному механизму, была проверена стабильность полученных полимеров при кипячении их разбавленных растворов в этилацетате. Как известно [2], в таких условиях полиорганосилоксаны с активными концевыми группами полностью деполимеризуются. Сравнение выходов и молекулярных масс дезактивированных триметилхлорсиланом и осажденных толуолом полимеров (дезактивированные полимеры) с полимерами, которые не обрабатывали триметилхлорсиланом, а растворяли в этилацетате (2—3% раствор), отфильтровывали от катализатора, кипятили 2 часа (для проверки стабильности) и осаждали толуолом (недезактивированные полимеры), показало (см. табл.), что выходы и молекулярные массы дезактивированных и недезактивированных полимеров отличаются незначительно. Следует отметить, что растворение в полярных растворителях (ацетон, этилацетат) полиметилтри-

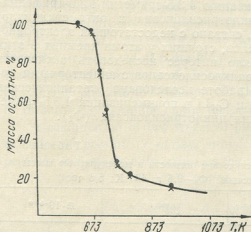


Рис. 1. Зависимость потери массы от температуры для полиметилтрифторпропилсилоксанов, полученных в присутствии  $\text{C}_6\text{Li}$ . ● — дезактивированный полимер, х — недезактивированный полимер.

фторпропилсилоксанов, полученных с обычными основными катализаторами, приводит к полной деполимеризации этих полимеров при комнатной температуре [3]. Полученные результаты показывают, что литий практически отсутствует в полимере. Это подтверждают также данные ТГА дезактивированных и недезактивированных полимеров (см. рис.), которые показывают, что потери массы в обоих случаях близки и составляют  $\sim 7\%$  при 673 К.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при полимеризации  $\Phi_3$  в присутствии ССГ с Li, литий практически не переходит из катализатора в полимер. Это указывает на то, что полимеризация протекает не гомогенно — в объеме мономера, а гетерогенно — на твердом слонстом соединении графита. Учитывая, что в межслоевое пространство ССГ с Li органические молекулы не внедряются, можно предполагать, что полимеризация в этом случае протекает либо на отрицательно заряженных поверхностных сетках графита, либо на атомах лития, расположенных по краям кристаллитов ССГ.





რ ე ზ ი მ ე

ნაჩვენებია, რომ გრაფიტის ფენოვანი ნაერთები ლითიუმთან 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის (3',3',3'-ტრიფტორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაციის აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენენ.

სინთეზირებულია პოლიმეთილტრიფტორპროპილისილოქსანები, რომლებიც ხასიათდებიან მაღალი თერმომდგრადობით.

TS. V. KAKULIYA, L. M. KHANANASHVILI, Yu. N. NOVIKOV, M. E. VOL'PIN

POLYMERIZATION OF 1,3,5-TRIMETHYL-1,3,5-TRIS  
(3',3',3'-TRIFLUOROPROPYL)-CYCLOTTRISILOXANE IN  
THE PRESENCE OF LAMINATED COMPOUNDS OF GRAPHITE  
WITH LITHIUM

Summary

It was shown that laminated compounds of graphite with lithium were active heterogeneous catalysts of polymerization of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-tris(3',3',3'-trifluoropropyl)cyclotrisiloxane. The effect of the composition and concentration of catalyst on the yield and molecular mass of polymers was studied. It was shown that synthesized polymers have high heat stability.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Новиков Ю. Н., Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Копылов В. М., Вольпин М. Е. Докл. АН СССР, 245, № 4, 848, (1979).
2. Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Свойства кислородсодержащих соединений кремния, М., ЦНИИТЭНЕРГОХим., 9, (1974).
3. Южелевский Ю. А., Коган Э. В., Клебанский А. Л., Ларионова О. Н. ЖОХ, 34, № 8, 2810, (1964).
4. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Перцова Н. В., Темниковский В. А. Высокомолекулярные соединения, 14А, № 8, 1816, (1972).



УДК 547.915.665.3

М. Д. АЛАНИЯ, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

**СТЕРОИДОПОДОБНЫЕ ТРИТЕРПЕНЫ РОДА ASTRAGALUS L.  
 ФЛОРЫ ГРУЗИИ**

При предварительном фитохимическом исследовании *Astragalus* L. — астрагалов флоры Грузии в 22 видах данного рода было установлено наличие тритерпеновых и стероидных соединений [1, 2].

При получении флавоноидных гликозидов из надземных частей астрагалов были выделены индивидуальные соединения, по некоторым свойствам сходные со стероидами. Физико-химические константы полученных веществ приведены в таблице 1. С 25%-ным спиртовым раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты на тонком слое силикагеля вещества 1—10 дают фиолетово-сиреневое окрашивание, а вещества 11—12 — розовый цвет. Из этих соединений Ag—3' и Ag—3 ранее нами уже были отнесены к стероидам [1].

Таблица 1  
 Физико-химические константы соединений из рода *Astragalus* L.

Растения	Вещества	Т. пл. в°	(α) <sub>D</sub> в°	Величина R <sub>f</sub> на ТСХ силикагель/гипс в системах*			
				1	2	3	4
<i>A. Galegiformis</i> L.	Вещество—1 (Ag—3')	278—280	+39,5(с 1,0; этанол)	0,55	0,05	0,08	0,62
	Вещество—2(Ag—3)	268—270	+38,3(с 1,0; этанол)	0,45	0,10	0,00	0,50
	Вещество—3 (Ag—4)	290—294	+13,0(с 1,0; ДМФА—этанол)	0,00	0,62	0,48	0,44
	Вещество—4(Ag—5)	220—223	+5,0(с 1,5; ДМФА—этанол)	0,64	0,00	0,09	0,45
	Вещество—5(Ag—6)	190—193	—	—	—	—	—
<i>A. falcatus</i> Lam.	Вещество—6(AF—1)	210—212	+5,0(с 2,0; ДМФА—этанол)	0,70	0,00	0,08	0,67
	Вещество—7(AC—1)	218—215	—4,0(с 0,1; ДМФА—этанол)	0,32	0,00	0,00	0,37
<i>A. caucasicus</i> Pall.	Вещество—8(A. cer)—1)	265—267	—	0,41	0,00	0,00	0,64
<i>A. cicer</i> L.	Вещество—9(A —48)	276—278	37,0(с 0,4; ДМФА—этанол)	0,00	0,00	0,00	0,07
<i>A. mescheticus</i> Manden.	Вещество—10(Agl—3)	—	—	0,66	0,00	10,0	0,65
	Вещество—11(Agl—10)	260—261	+7,0(с 0,6; ДМФА—этанол)	0,00	0,00	0,17	0,29
<i>A. glycyphylloides</i> DC.	Вещество—12(Agl—14)	264—266	—	0,20	0,00	0,52	0,79

\* Системы: 1 — Хлороформ-метанол-вода (60 : 22,5 : 4), 2 — Хлороформ (ч), 3 — Эгиллацетат (ч), 4 — Эгиллацетат-метанол-вода (100 : 16,5 : 13,5).

Вещество Ag—3'—белые игольчатые кристаллы, хорошо растворимы в диметилформамиде, смеси хлороформ—этанол (1:4); трудно в метаноле, этилацетате; нерастворимые в воде, ацетоне, хлороформе. Реакция Либермана на стероидный скелет положительна. Реакции Лейгала, Раймонда, специфичные для сердечных гликозидов, а также Санье, характерная для стероидных сапонинов, отрицательны.

УФ-спектр:  $\lambda_{\max}^{C_2H_5OH}$  260 нм;  $\lambda_{\max}^{исх} + NH_4OH$  265 нм, что указывает на присутствие в молекуле свободного гидроксила. В ИК-спектре (вазелиновое масло) обнаруживаются интенсивные полосы: в области  $3390\text{ см}^{-1}$ , характерная для гликозидированных форм, и  $1652\text{ см}^{-1}$ , соответствующая карбонилу сложноэфирного характера. Масс-спектр показывает  $M + 816$ . Пик  $m/e$  390 отнесен к фрагменту  $C_{30}H_{50}O_5$ , а  $m/e$  143 —  $C_8H_{15}O_2$ . По этим данным вещество это отнесено к метилпроизводным стероидам типа дамаранов [3, 4]. Ag—3' гидролизуется разбавленными растворами кислот с образованием 48% агликона и Д-ксилозы.

Вещество Ag-3 — белые тонкие пластинчатые кристаллы, хорошо растворимые в диметилформамиде, пиридине, в смеси хлороформ—этанол (1:4): плохо — в этилацетате, спирте; нерастворимы в воде, ацетоне, хлороформе. Качественные реакции такие же, как для Ag-3'.

УФ-спектр:  $\lambda_{\max}^{C_2H_5OH}$  260 нм;  $\lambda_{\max}^{исх} + NH_4OH$  270 нм ( $\Delta\lambda = 10$  нм).

В ИК-спектре (в таблетках КВг) имеются полосы, характерные для НО-гликозидированных форм ( $3400\text{ см}^{-1}$ ); карбонила сложно-эфирного характера ( $1750\text{ см}^{-1}$ ) и при  $2950\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к  $CH_3$ -группе. В результате кислотного гидролиза Ag-3 образует агликон (50%) и Д-ксилозу.

Работа по выяснению химического строения молекул выделенных соединений продолжается.

Институт фармакохимии  
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 13.04.1981

მ. ალანი, ე. ქემერტელიძე

საქართველოს ფლორის ასტრაგალუსების სტეროიდების მსგავსი ტრიტერპენები (I)

რეზიუმე

საქართველოში გავრცელებული ასტრაგალუსის გვარის ხუთი სახეობიდან მიღებულია 12 ინდივიდუალური ნივთიერება, რომლებიც წინასწარი მონაცემებით სტეროიდების და ტრიტერპენების მსგავს შენაერთებს შეიძლება მიეკუთვნოთ. განსაზღვრულია ამ ნივთიერებათა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტები.

M. D. ALANIYA, E. P. KEMERTELIDZE

## STEROID LIKE TRITERPENES OF THE GENUS ASTRAGALUS L. OF FLORA IN GEORGIA

S u m m a r y

Twelve individual compounds were isolated from ground parts of 5 genus Astragalus L. of flora in Georgia, they are attributed to steroids by their qua-

litative reactions. By some of their properties they also approach triterpene saponins. Some physico-chemical constants of these substances are given.



ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алания М. Д. Канд. дисс., Харьков (1974).
2. Алания М. Д., Комиссаренко Н. Ф., Кемертелидзе Э. П. Известия АН ГССР, серия химическая, 2, 1 (1976).
3. Тапаеа О. Vahara S. Phytochemistry, 17, 8, 1353 (1978).
4. Tschesche S., Biernoth G., Snatzke G., Annalen der chemie, 674, 201 (1964).
- g. Sannie Ch., L a p i n H. Bull. Soc. Chem., 11, 1080 (1952).





УДК 615.4:54

Дж. К. КУЧУХИДЗЕ, Н. Ф. КОМИССАРЕНКО, Л. И. ЭРИСТАВИ

## РОДЕКСОЗИД ИЗ *ROHDEA JAPONICA*

Ранее нами сообщалось о выделении из надземной части роден японской (*Rohdea japonica* (Thunb.) Roth; сем. Liliaceae), интродуцированной в Грузию, пяти веществ карденолидной природы: дигитоксигенина, периплагенина, родексина А, родексина В и родексина С [1—3].

При изучении карденолидного состава этого растения нами было выделено еще одно индивидуальное вещество, дающее реакции, специфичные для карденолидов (Раймонда, Легалья и др.).

При гидролизе по Манниху—Зиверту оно расщепляется на агликон сарментогенин [4] и сахара: D-глюкозу и L-рамнозу.

Для определения порядка присоединения углеводных компонентов в исследуемом гликозиде мы провели гидролиз ферментами виноградной улитки [2]. В результате был получен кристаллический моногликозид, отнесенный нами к родексину А [1, 4], а в сахарной части ферментного гидролиза обнаружена D-глюкоза. Последняя присоединена к монозиду β-гликозидной связью.

При определении места присоединения D-глюкозы к L-рамнозе в выделенном веществе, мы предположили, что она присоединена по положению 4, т. к. сахара, имеющие (→2) или (1→2) связь, не расщепляются ферментами [5]. В подтверждение этого предположения нами проведены работы для получения ацетонида [6] по 2 и 3 оксигруппам L-рамнозы. Устойчивость гликозида к гидролизу 0,1 н раствором серной кислоты свидетельствует о том, что L-рамноза в исследуемом веществе находится в пиранозной форме.

Выделение из 2 кг измельченных сухих листьев суммы гликозидов описано нами в работе [1]. 7 г суммы гликозидов хлороформно-спиртовой фракции (2:1) разделяли на колонке силикагеля, содержащего 5% гипса (h=45 см, d=3 см).

В качестве неподвижной фазы использовали воду, а подвижной— смесь «бензол-н-бутанол» в различных соотношениях. Из колонки было выделено три вещества: родексин А—0,03 г, родексин С—0,08 г и новое вещество — 0,11 г.

Вещество это, состава  $C_{35}H_{54}O_{14}$  после перекристаллизации из изопропилового спирта имеет т. пл. 178—183°,  $[\alpha]_D^{20} - 23^\circ$  (с 0,1; этанол). С 84%-ной серной кислотой образует переходящие во времени окраски, близкие к родексину А [4].

Кислотный гидролиз. 25 мг гликозида растворяли в 10 мл безводного ацетона, прибавляли 0,1 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивали и оставляли при комнатной температуре. На седьмой день исходное вещество в реакционной смеси не было обнаружено.



Из гидролизата агликон экстрагировали хлороформом. Хлороформное извлечение упаривали и хроматографировали на бумаге в системе «хлороформ-формамид». После опрыскивания хроматограммы 20%-ным раствором хлористой сурьмы в хлороформе, проявляется одно пятно агликона, флуоресцирующее в УФ-свете голубым цветом, на уровне аутентичного сарментогенина.

Водный остаток после отделения агликона нейтрализовали анионитом АВ-17, упаривали до небольшого остатка и хроматографировали в системе: «н.-бутанол—уксусная кислота—вода» (4:1:2). При обработке хроматограммы анилифталатом обнаружены L-рамноза и D-глюкоза.

При гидролизе в обычных условиях 0,1 н серной кислотой исследуемый гликозид не расщепляется.

Ферментный гидролиз. 60 мг вещества растворяли в 3 мл воды, добавляли 30 мг ферментного препарата виноградной улитки и оставляли при температуре 37—40°. Гидролиз завершился за 24 часа. Дальнейшую обработку гидролизата проводили, как описано в работе [2].

Из гидролизата выделен кристаллический моногликозид состава  $C_{29}H_{44}O_9$ , т. пл. 248—252°,  $[\alpha]_D^{20}$  — 24° (с 0,1; этанол), идентичный родексину А, выделенному нами из исследуемого растения и птицемлечника большого [1, 4]. В водном остатке хроматографией на бумаге обнаружена D-глюкоза.

Получение ацетонида проводили микрометодом, как описано в [6]. Образование ацетонида было подтверждено хроматографией на бумаге.

На основании полученных данных выделенный гликозид идентифицирован как 3 $\beta$ -(-O- $\alpha$ -L-рамнопиранозо (4 $\rightarrow$ 1)-O- $\beta$ -D-глюкопиранозил)-11 $\alpha$ , 14 $\beta$ -диокси-5 $\beta$ -кард-(20-22)-енолид.

Идентичное вещество под названием «родексозид» ранее было получено из *Ornithogalum umbellatum* [8], *Ornithogalum magnum* [7] и *Convallaria majalis* [9], Родексозид из *Rohdea japonica* выделен нами впервые.

Тбилисский государственный  
медицинский институт,

Харьковский научно-исследовательский  
химико-фармацевтический институт

Поступило 15.09.1981

ჯ. კუზუშიძე, ნ. კომისარაშვილი, ლ. ბრინთაძე

როდექსოზიდი იამონურ როდეაში

რეზიუმე

საქართველოში ინტროდუცირებული *Rohdea japonica* (Thunb.) Roth. ფოთლებიდან გამოყოფილია ამ სახეობისათვის ახალი კარდენოლიდური გლიკოზიდი, რომელიც სტრუქტურულად წარმოადგენს 3 $\beta$ -(-O- $\alpha$ -L-რამნოპირანოზო-(4 $\rightarrow$ 1)-O- $\beta$ -D-გლუკოპირანოზილ)-11 $\alpha$ , 14 $\beta$ -დიოქსი-5 $\beta$ -კარდ-(20-22)-ენოლილს; იგი როდექსოზიდის იდენტური ნაერთი აღმოჩნდა.

RHODEXOSIDE FROM THE *ROHDEA JAPONICA*

## Summary

From the leaves of *Rohdea japonica* (Thunb.) Roth., introduced into Georgia, has been extracted the new for this kind cardenolide glycoside, which has been identified by the structure as  $3\beta$ -(-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranose (4 $\rightarrow$ 1)-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-11 $\alpha$ , 14 $\beta$ -dioxi-5 $\beta$ -card-(20-22)-enolide and is identical to rhodexoside.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кучухидзе Дж. К., Комиссаренко Н. Ф., Эристави Л. И. Сообщения АН ГССР, 64, 3, 597 (1971).
2. Кучухидзе Дж. К., Комиссаренко Н. Ф., Эристави Л. И. Сообщения АН ГССР, 70, 2, 361 (1973).
3. Кучухидзе Дж. К., Комиссаренко Н. Ф. Химия природных соединений, 2, 286, (1977).
4. Комиссаренко Н. Ф. Химия природных соединений, 3, 156 (1965).
5. Бочваров Я., Комиссаренко Н. Ф., Химия природных соединений, 4, 581, (1977).
6. Макаревич И. Ф. Химия природных соединений, 4, 260, (1969).
7. Комиссаренко Н. Ф. Химия природных соединений, 3, 397, (1972).
8. Smith J. A., Paterson G. R. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 19., 4, 221, (1967).
9. Kubelka W. Planta Medica. Supplement, 4, 153, (1971).

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 08.04.82; Педписано к печати 29.06.82; УЭ 07048; Формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-издат. л. 5,9  
тираж 1170; заказ 1336; цена 90 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

618/10

Цена 90 коп.



НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА СССР

Индекс

76203