

784-5  
1985

ISSN-0132-6074



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE GEORGIAN SSR

784-5

ქიმიკი

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

54

1985 N1

თბილისი • ტოპი  
TBILISI • TOM  
VOL.

11

С H E M I C A L S E R I E S







# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 11, № 1  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1985

**რედაქციის მისამართი:**

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18  
ტელ. 37-86-78

**Адрес редакции:**

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 18  
тел. 37-86-78

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 8.01.85; подписано к печати 28.03.1985; УЭ 07799; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;  
тираж 1100; заказ 109; 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

### სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора), Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, 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), F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemertelidze, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

ლუღუშაური ც., ბროუნეკი ფ., ჩივაძე ვ., გოცოვევა მ., კაპანაძე მ.,  
იაკობაშვილი ც. სპილენძის (II) სორბციის პროცესების შესწავლა საქარ-  
თველოს სსრ მცხეთის საბადოს კლინობტილოლოთზე . . . . . 10

ცინცაძე გ., ნარიშკინიძე ა., დეკანოზიშვილი ც., ჭელიძე თ.,  
აბაშიძე მ. მანგანუმის(II), კობალტის(II), ნიკელის(II), სპილენძის(II)  
და კადმიუმის სულფატური კოორდინაციული ნაერთები ფტოვაზიდთან . . . . . 24

ანდრონიკაშვილი თ., თკუჭავაძე ნ., ლაფერაშვილი ლ. პერლიტის სა-  
ფუძველზე მიღებული მყარი სარჩლის ბუნების გავლენა  $C_1-C_6$  სპირტების  
ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფის ხასიათზე . . . . . 28

გიგაური რ., გოგიაშვილი თ., გიგაური ნ., ინჯია მ. დარიშხანას გან-  
საზღვრა ზოგიერთ დარიშხანაორგანულ ნაერთში . . . . . 32

ორბანული ქიმია

პრიხოდკო პ., კუხნეცოვა გ., კობილოვი ვ., ხანანაშვილი ლ. იო-  
ნური და კომპლექსური ფტორიდების კატალიზური აქტიურობა ტეტრაეტოქსისი-  
ლანის გადაფერების რეაქციაში სპირტებთან . . . . . 37

ოესიანიკოვა ნ., სამსონია შ., ვასნევი ვ., სუვოროვი ნ. 2,2'-დიო-  
ქსიკარბონილ-ბის-(5-ინდოლილ)ოქსიდის და -სულფონის დიქლორანჰიდრიდების  
ფენოლებთან ურთიერთქმედების ზოგიერთი კანონზომიერებანი . . . . . 44

ქაცარავა რ., ქართველიშვილი თ., ხარაძე დ., ზაალიშვილი მ.  
ჩანაცვლებული ალკილარომატული კარბონატების ინფრა-წითელი სპექტრები . . . . . 49

ფიზიკური ქიმია

ციციშვილი გ., ბოკუტეინი ბ., მაისურაძე გ., ასტახოვი მ., ხვთი-  
სიაშვილი ზ. რკინაშემცველი ცეოლითების მესბაურული კვლევა . . . . . 56

ჭუმბუროძე თ., მალღაფერიძე ა. სხვადასხვამუხტანი კატიონების შემცველი  
მორდენიტებისა და კლინობტილოთების ქრომატოგრაფიული თვისებები . . . . . 59

თოფურიძე ნ., კლდიაშვილი ლ., ნადარეიშვილი ლ., ფილია-  
შვილი ტ., ელაშვილი ზ., ჯაფარიძე კ. ზოგიერთი თერმოდინამიკუ-  
რი მახასიათებლების განსაზღვრა თხევადკრისტალურ სისტემებში . . . . . 65

ბიქნოლოგია

გეასალია ლ., კუსრაშვილი მ. ტუტე მეტალების იონების გავლენა სპილენძ-  
ქრომ-მანგანუმიანი კატალიზატორის აღდგენის პროცესზე . . . . . 67

ბოკლე ფირილიბი

სოიაკი ლ., ანდონიკაშვილი თ. კაბილარულ სვეტებში თხევადი კრისტალების  
გამოყენების უპირატესობა ნორმალური პენტადეცენების იზომერების შემცვე-  
ლი ნარევების დაყოფის დროს . . . . . 71

საგინაშვილი მ., კილაძე თ., ჭირაქაძე გ.  $\gamma$ -გასხივებული დითიანების და  
დითიებანების რეაქციის უნარიანობა . . . . . 74

ოზიაშვილი ე., ესაკია კ., სირაკიანიანი ნ. ტიტანის (IV) კომპლექსონო-  
მეტრიული განსაზღვრა ევროპიუმის (III) ან ტანტალის (V) თანაობისას . . . . . 76

პაპავა გ., დოხტურიშვილი ნ., ზარქუა ზ., მაისურაძე ნ., აფხა-  
ზავა ი. ფტალიდური და ფტალიმიდური დაჯგუფების მქონე დიოლების სინთეზი . . . . . 79





# СОДЕРЖАНИЕ

Материалы внеочередного (11 марта 1985 года) Пленума ЦК КПСС . . . . . 7

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гудушаури Ц. М., Броучек Ф. И., Чивадзе В. Г., Гоцоева М. В., Капанадзе М. Д., Якобашвили Ц. И. Исследование сорбции меди на клиноптилолите месторождения Мцхета Грузинской ССР . . . . .	17
Цинцадзе Г. В., Нариманидзе А. П., Деканоцишвили Ц. А., Челидзе Т. П., Абашидзе М. М. Сульфатные координационные соединения марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и кадмия с фтивазидом . . . . .	22
Андроникашвили Т. Г., Окуджава Н. Г., Лаперашвили Л. Я. Влияние природы твердого носителя на основе перлита на характер хроматографического разделения смеси спиртов C <sub>1</sub> —C <sub>5</sub> . . . . .	25
Гигаури Р. Д., Гогнашвили Т. М., Гигаури Н. Ш., Инджия М. А. Определение мышьяка в некоторых мышьякоорганических соединениях . . . . .	29

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Приходько П. Л., Кузнецова Г. В., Копылов В. М., Хананашвили Л. М. Каталитическая активность ионных и комплексных фторидов в реакции переэтерификации тетраэтоксисилана спиртами . . . . .	33
Овсянникова Н. Н., Самсония Ш. А., Васнев В. А., Суворов Н. Н. Некоторые закономерности взаимодействия дихлорангидридов 2,2'-диоксикарбонил-бис-(5-индолил)оксида и -сульфона с фенолами . . . . .	39
Кацарав Р. Д., Картвелишвили Т. М., Харадзе Д. П., Заалишвили М. М. ИК-спектры замещенных алкилароматических карбонатов . . . . .	46

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Бокштейн В. С., Майсурадзе Г. В., Астахов М. В., Хвтисиашвили З. И. Мессбауэровское исследование железосодержащих цеолитов . . . . .	51
Чумбуридзе Т. А., Маглаперидзе А. Н. Хроматографические свойства морденитов и клиноптилолитов с разнозарядными катионами . . . . .	57
Топуридзе Н. С., Клдиашвили Л. Д., Надарейшвили Л. И., Пилишвили Т. С., Элашвили З. М., Джапаридзе К. Г. Определение некоторых термодинамических характеристик в жидкокристаллических системах . . . . .	61

## ТЕХНОЛОГИЯ

Гвасалия Л. И., Кусрашвили М. А. Влияние ионов щелочных металлов на процесс восстановления медьхроммарганцевого катализатора . . . . .	66
--	----

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Сояк Л., Андроникашвили Т. Г. О преимуществе использования жидких кристаллов в капиллярных колонках при разделении смеси изомеров n-пентадециенов . . . . .	69
Сагинашвили М. Г., Киладзе Т. А., Чиракадзе Г. Г. Реакционная способность γ-облученных дитианов и дитиепанов . . . . .	72
Овиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Сираканын Н. М. Комплексонометрическое определение титана (IV) в присутствии европия (III) или тантала (V) . . . . .	75
Папава Г. Ш., Дохтуришвили Н. С., Заркуа З. Л., Майсурадзе Н. А., Абхазава И. И. Синтез диолов с фталидной и фталимидиновой группировками . . . . .	78

# CONTENTS

## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Gudushauri Ts. N., Brouchek F. I., Chivadze V. G., Gotsoeva M. V., Kapanadze M. D., Yakobashvili Ts. I. Studies of copper sorption on clinoptilolite from the Mtskheta deposit in the Georgian SSR . . . . .	21
Tsintsadze G. V., Narimanidze A. P., Dekanozishvili Ts. A., Chelidze T. P., Abashidze M. M. Sulfate coordination compounds of manganese (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II) and cadmium with phthivazide . . . . .	24
Andronikashvili T. G., Okudzhava N. G., Laperashvili L. Ya. The effect of the nature of the solid support prepared on the basis of perlite on chromatographic separation of the mixture of alcohols $C_1-C_5$ . . . . .	28
Ghigauri R. D., Goghiashvili T. M., Ghigauri N. Sh., Injia M. A. Determination of arsenic in some arsenic-organic compounds . . . . .	32

## ORGANIC CHEMISTRY

Prichodko P. L., Kuznetsova L. V., Kopilov V. M., Khananashvili L. M. Catalytic activity of iron and complex fluorides in the reaction of transesterification of tetraethoxysilane by alcohols . . . . .	38
Ovsianikova N. N., Samsonia Sh. A., Vasnev V. A., Suvorov N. N. Some regularities in interaction of dichloran-hydrides of 2,2'-dioxycarbonyl-bis-(5-indolyl) oxide and -sulphone with phenols . . . . .	44
Katsarava R. D., Kartvelishvili T. M., Kharadze D. P., Zaalishvili M. M. IR-spectra of substituted alkylaromatic carbonates . . . . .	50

## PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Bokshtein B. S., Maisuradze G. V., Astakhov M. V., Khvtisiashvili Z. I. Mossbauer investigation of Fe-containing zeolites . . . . .	56
Chumburidze T. A., Maglaperidze A. N. Chromatographic properties of mordenites and clinoptilolites with cations of different charges . . . . .	59
Topuridze N. S., Kldiashvili L. D., Nadareyshvili L. I., Piliashvili T. S., Elashvili Z. M., Japaridze K. G. Determination of some thermodynamic characteristics in liquid-crystal system . . . . .	

## TECHNOLOGY

Gvasaliya L. I., Kusrashvili M. A. The effect of ions of alkaline metals on the reduction process of copper-chromium-manganese catalyst . . . . .	68
---	----

## SHORT COMMUNICATIONS

Soyak L., Andronikashvili T. G. On the advantage of liquid crystals used in capillary columns at separation of isomeric mixture of n-pentadecenes . . . . .	71
Saghinashvili M. G., Kiladze T. A., Chirakadze G. G. Reactivity of $\gamma$ -irradiated dithianes and dithiephanes . . . . .	74
Oziashvili E. D., Esakya K. E., Sirakanyan N. M. Complexometric determination of titanium (IV) in the presence of europium (III) or tantalum (V) . . . . .	77
Papava G. Sh., Dokhturishvili N. S., Zarkua Z. L., Maisuradze N. A., Abkhazava I. I. Synthesis of diols with a phthalide and phthalimidine groups . . . . .	79



## МИХАИЛ СЕРГЕЕВИЧ ГОРБАЧЕВ

Михаил Сергеевич Горбачев родился 2 марта 1931 года в селе Привольном Красногвардейского района Ставропольского края в семье крестьянина.

Вскоре после Великой Отечественной войны 1941—1945 гг. в возрасте 15 лет он начал свою трудовую деятельность. Работал механиком машинно-тракторной станции. В 1952 году вступил в члены КПСС. В 1955 году окончил Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (юридический факультет), а в 1967 году — Ставропольский сельскохозяйственный институт, получив специальность ученого агронома-экономиста.

С 1955 года М. С. Горбачев — на комсомольской и партийной работе. Работает в Ставропольском крае: первым секретарем Ставропольского горкома ВЛКСМ, заместителем заведующего отделом пропаганды и агитации, а затем вторым и первым секретарем крайкома комсомола.

В марте 1962 года М. С. Горбачев был выдвинут партгором Ставропольского территориально-производственного колхозно-совхозного управления, а в декабре того же года утвержден заведующим отделом партийных органов крайкома КПСС.

В сентябре 1966 года он избирается первым секретарем Ставропольского горкома партии. С августа 1968 года М. С. Горбачев ра-

ԿՈՒՆՍՏԱՆԻ  
ՄԱՐՏԻ 2-ՆԵՐՅԱՆ  
ԿՈՒՆՍՏԱՆԻ  
ԿՈՒՆՍՏԱՆԻ  
ԿՈՒՆՍՏԱՆԻ  
ԿՈՒՆՍՏԱՆԻ

18054





ботаает вторым секретарем, а в апреле 1970 года избирается **первым** секретарем Ставропольского крайкома КПСС.

М. С. Горбачев — член Центрального Комитета КПСС с 1971 года. Был делегатом XXII, XXIV, XXV и XXVI съездов партии. В 1978 году избран секретарем ЦК КПСС, в 1979 году — кандидатом в члены Политбюро ЦК КПСС. В октябре 1980 года М. С. Горбачев переведен из кандидатов в члены Политбюро ЦК КПСС. Депутат Верховного Совета СССР 8—11-го созывов, председатель Комиссии по иностранным делам Совета Союза. Депутат Верховного Совета РСФСР 10—11-го созывов.

Михаил Сергеевич Горбачев — видный деятель Коммунистической партии и Советского государства. На всех постах, которые ему поручает партия, трудится со свойственными ему инициативой, энергией и самоотверженностью, отдает свои знания, богатый опыт и организаторский талант претворению в жизнь политики партии, беззаветно служит великому делу Ленина, интересам трудового народа.

За заслуги перед Коммунистической партией и Советским государством М. С. Горбачев награжден тремя орденами Ленина, орденами Октябрьской Революции, Трудового Красного Знамени, «Знак Почета» и медалями.



## ИНФОРМАЦИОННОЕ СООБЩЕНИЕ

### О ПЛЕНУМЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО КОМИТЕТА КОММУНИСТИЧЕСКОЙ ПАРТИИ СОВЕТСКОГО СОЮЗА

11 марта 1985 года состоялся внеочередной Пленум Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза.

По поручению Политбюро ЦК Пленум открыл член Политбюро, секретарь ЦК КПСС т. Горбачев М. С.

В связи с кончиной Генерального секретаря ЦК КПСС, Председателя Президиума Верховного Совета СССР К. У. Черненко участники Пленума почтили память Константина Устиновича Черненко минутой скорбного молчания.

Пленум отметил, что Коммунистическая партия Советского Союза, весь советский народ понесли тяжелую утрату. Ушел из жизни выдающийся партийный и государственный деятель, патриот и интернационалист, последовательный борец за торжество идеалов коммунизма и мира на земле.

Вся жизнь Константина Устиновича Черненко до конца была отдана делу ленинской партии, интересам советского народа. Куда бы ни направляла его партия, он неизменно, с присущей ему самоотверженностью, боролся за претворение в жизнь политики КПСС.

Много внимания уделял Константин Устинович Черненко последовательному проведению курса на совершенствование развитого социализма, на решение крупных задач экономического и социального развития, повышение благосостояния и культуры советского народа, на дальнейший подъем творческой активности масс, улучшение идеологической работы, укрепление дисциплины, законности и порядка.

Большой вклад внес Константин Устинович Черненко в дальнейшее развитие всестороннего сотрудничества с братскими странами социализма, осуществление социалистической экономической интеграции, упрочение позиций социалистического содружества. Под его руководством твердо и последовательно проводились в жизнь принципы мирного сосуществования государств с различным общественным строем, давался решительный отпор агрессивным замыслам империализма, велась неустанная борьба за прекращение навязанной империализмом гонки вооружений, устранение угрозы ядерной войны, за обеспечение надежной безопасности народов.

Как зеницу ока берег Константин Устинович Черненко единство нашей Коммунистической партии, коллективный характер деятельности Центрального Комитета и его Политбюро. Он всегда стремился к тому, чтобы партия на всех уровнях действовала как сплоченный, слаженный и боевой организм. В единстве мыслей и дел коммунистов видел он залог всех наших успехов, преодоление недостатков, залог поступательного движения вперед.

Пленум подчеркнул, что в эти скорбные дни коммунисты, весь советский народ еще теснее сплываются вокруг Центрального Комитета партии и его Политбюро. В партии советские люди с полным основанием видят руководящую и направляющую силу общества и



полны решимости беззаветно бороться за реализацию ленинской внутренней и внешней политики ЦКСС.

Участники Пленума ЦК выразили глубокое соболезнование родным и близким покойного.

Пленум ЦК рассмотрел вопрос об избрании Генерального секретаря ЦК КПСС.

По поручению Политбюро с речью по этому вопросу выступил член Политбюро тов. Громыко А. А. Он внес предложение избрать Генеральным секретарем ЦК КПСС тов. Горбачева М. С.

Генеральным секретарем Центрального Комитета КПСС Пленум единодушно избрал тов. Горбачева М. С.

Затем на Пленуме выступил Генеральный секретарь ЦК КПСС тов. Горбачев М. С. Он выразил глубокую признательность за высокое доверие, оказанное ему Центральным Комитетом КПСС, отметил, что очень хорошо понимает, сколь велика связанная с этим ответственность.

Тов. Горбачев М. С. заверил Центральный Комитет КПСС, что он приложит все силы, чтобы верно служить нашей партии, нашему народу, великому ленинскому делу, чтобы неуклонно осуществлялись программные установки КПСС, обеспечивалась преемственность в решении задач дальнейшего укрепления экономического и оборонного могущества СССР, повышения благосостояния советского народа, упрочения мира, чтобы настойчиво воплощалась в жизнь ленинская внутренняя и внешняя политика Коммунистической партии и Советского государства.

На этом Пленум ЦК закончил свою работу.

**РЕЧЬ ГЕНЕРАЛЬНОГО СЕКРЕТАРЯ ЦК КПСС  
ТОВАРИЩА М. С. ГОРБАЧЕВА**

Дорогие товарищи!

Всех нас, всю нашу партию и страну постигло тяжелое горе. Ушел из жизни верный ленинец, выдающийся деятель Коммунистической партии Советского Союза и Советского государства, международного коммунистического движения, человек чуткой души и большого организаторского таланта — Константин Устинович Черненко.

Большой и славный путь прошел Константин Устинович. На каждом участке, который ему поручала партия, все полнее раскрывались его талант, умение работать с людьми. На посту Генерального секретаря ЦК КПСС, Председателя Президиума Верховного Совета СССР Константин Устинович Черненко отдавал все силы и знания развитию экономики страны, росту благосостояния и культуры народа, обеспечению безопасности Родины, сохранению и упрочению мира на земле.

Как зеницу ока берег Константин Устинович Черненко единство Коммунистической партии, коллективный характер деятельности Центрального Комитета и его Политбюро. Он всегда стремился к тому, чтобы партия на всех уровнях действовала как сплоченный, слаженный и боевой организм. В единстве мыслей и дел коммунистов видел он залог успехов, преодоления недостатков, залог поступательного движения вперед.

Стратегическая линия, выработанная на XXVI съезде, последующих Пленумах ЦК при деятельном участии Юрия Владимировича Андропова и Константина Устиновича Черненко, была и остается неизменной. Это — линия на ускорение социально-экономического развития страны, на совершенствование всех сторон жизни общества. Речь идет о преобразовании материально-технической базы производства. Речь идет о совершенствовании системы общественных отношений, прежде



всего экономических. Речь идет и о развитии самого человека, о честном улучшении материальных условий его жизни и труда, его духовного облика.

Нам предстоит добиться решающего поворота в переводе народного хозяйства на рельсы интенсивного развития. Мы должны, обязаны в короткие сроки выйти на самые передовые научно-технические позиции, на высший мировой уровень производительности общественного труда.

Чтобы успешнее и быстрее решить эту задачу, необходимо и далее настойчиво совершенствовать хозяйственный механизм и всю систему управления. Идя по этому пути, выбирая оптимальные решения, важно творчески применять основополагающие принципы социалистического хозяйствования. Это значит — неуклонно осуществлять плановое развитие экономики, укреплять социалистическую собственность, расширять права, повышать самостоятельность и ответственность предприятий, усиливать их заинтересованность в конечных результатах работы. Это значит подчинять все экономическое развитие в конечном счете интересам советских людей.

Партия будет неуклонно проводить разработанную ею социальную политику. Все во имя человека, на благо человека — это программное положение должно наполняться все более глубоким и конкретным содержанием. Понятно, что улучшение условий жизни человека должно основываться на его возрастающем вкладе в общее дело. Там, где допускаются отклонения от этого принципа, неизбежно нарушается социальная справедливость, представляющая собой важнейший фактор единства и стабильности социалистического общества.

Как одну из коренных задач внутренней политики партия рассматривает дальнейшее совершенствование и развитие демократии, всей системы социалистического самоуправления народа. Задачи здесь многогранны. Немало в этом плане делается. Имеется в виду дальнейшее повышение роли Советов, активизация профсоюзов, комсомола, народного контроля, трудовых коллективов. Впереди настойчивая работа и по уже намеченным, и по новым направлениям.

Углубление социалистической демократии неразрывно связано с повышением общественного сознания. Эффективность воспитательной работы проявляется прежде всего в том, как рабочие, колхозники, интеллигенция участвуют в решении больших и малых проблем, как они трудятся, как борются с недостатками. Повышение трудовой и социальной активности советских людей, укрепление дисциплины, воспитание патриотизма и интернационализма — важная задача всей идеологической деятельности.

При этом будут и впредь приниматься решительные меры по дальнейшему наведению порядка, очищению нашей жизни от чуждых явлений, от любых посягательств на интересы общества и его граждан, по укреплению социалистической законности.

Мы и дальше обязаны расширять гласность в работе партийных, советских, государственных и общественных организаций. В. И. Ленин говорил, что государство сильно сознательностью масс. Наша практика полностью подтвердила этот вывод. Чем лучше информированы люди, тем активнее поддерживают партию, ее планы и программные цели.

В области внешней политики наш курс ясен и последователен. Это — курс мира и прогресса.

Первая заповедь партии и государства — беречь и всемерно укреплять братскую дружбу с нашими ближайшими соратниками и союзниками — странами великого социалистического содружества. Мы будем делать все от нас зависящее для расширения взаимодействия с социалистическими государствами, для повышения роли и влияния социализма в мировых делах. Мы хотели бы серьезного улучшения отношений с Китайской Народной Республикой и считаем, что при наличии взаимности это вполне возможно.





Советский Союз поддерживал борьбу народов за освобождение от колониального гнета. И сегодня наши симпатии — на стороне стран Азии, Африки и Латинской Америки, которые идут по пути укрепления независимости и социального обновления. Они для нас — друзья и партнеры в борьбе за прочный мир, за лучшие, справедливые отношения между народами.

Что же касается отношений с капиталистическими государствами, то хочу сказать следующее. Мы будем твердо следовать ленинскому курсу мира и мирного сосуществования. На добрую волю Советский Союз всегда ответит доброй волей, на доверие — доверием. Но все должны знать, что интересами нашей Родины и ее союзников мы не поступимся никогда.

Мы ценим успехи разрядки международной напряженности, достигнутые в 70-е годы, и готовы участвовать в продолжении процесса налаживания мирного, взаимовыгодного сотрудничества между государствами на началах равноправия, взаимного уважения и невмешательства во внутренние дела. Новыми шагами в этом направлении можно было бы достойно отметить сорокалетие Великой Победы над гитлеровским фашизмом и японским милитаризмом.

Никогда прежде над человечеством не нависала столь страшная угроза, как в наши дни. Единственный разумный выход из создавшегося положения — это договоренность противостоящих сил о немедленном прекращении гонки вооружений — прежде всего ядерных — на Земле и недопущении ее в космосе. Договоренность на честной и равноправной основе, без попыток «переиграть» другую сторону и диктовать ей свои условия. Договоренность, которая поможет всем продвинуться к желанной цели — полному уничтожению и запрещению навсегда ядерного оружия, к полному устранению угрозы ядерной войны. В этом мы твердо убеждены.

Завтра в Женеве начнутся переговоры между Советским Союзом и Соединенными Штатами Америки. Подход СССР к этим переговорам хорошо известен. Могу лишь еще раз подтвердить: мы не стремимся к достижению односторонних преимуществ перед Соединенными Штатами, перед странами НАТО, к военному превосходству над ними; мы хотим прекращения, а не продолжения гонки вооружений — и поэтому предлагаем заморозить ядерные арсеналы, прекратить дальнейшее разветвление ракет; мы хотим действительного и крупного сокращения накопленных вооружений, а не создания все новых систем оружия, будь то в космосе или на Земле.

Хотелось, чтобы наши партнеры по переговорам в Женеве поняли позицию Советского Союза и ответили взаимностью. Тогда соглашение стало бы возможным. Народы мира вздохнули бы с облегчением.

КПСС — партия интернациональная по своей природе. Наши единомышленники за рубежом могут быть уверены: в борьбе за мир и социальный прогресс партия Ленина, как всегда, будет тесно сотрудничать с братскими коммунистическими, рабочими, революционно-демократическими партиями, выступать за единство и активное взаимодействие всех революционных сил.

Товарищи! Решение стоящих перед нами сложных задач предполагает дальнейшее укрепление партии, повышение ее организующей и направляющей роли. КПСС всегда исходила и исходит из той ленинской мысли, что принципиальная политика — единственно правильная политика. Такая политика, разрабатываемая коллективно, будет осуществляться последовательно и неуклонно. Партия — именно та сила, которая способна учесть интересы всех классов и социальных групп, всех наций и народностей страны, сплотить их воедино, мобилизовать энергию народа на общее дело коммунистического созидания.

Политика партии была и будет направлена на упрочение союза рабочего класса, колхозного крестьянства и интеллигенции, на неуклон-





ное укрепление дружбы народов нашей великой многонациональной державы.

КПСС будет всемерно развивать творческую инициативу молодежи, заботиться об улучшении условий труда и быта женщин, о нуждах и запросах ветеранов войны и труда.

В сложной международной обстановке, как никогда, важно поддерживать обороноспособность нашей Родины на таком уровне, чтобы потенциальные агрессоры хорошо знали: посягательство на безопасность Советской страны и ее союзников, на мирную жизнь советских людей будет встречено сокрушающим ответным ударом. Наши славные Вооруженные Силы будут и впредь располагать для этого всем необходимым.

Сейчас широко развернулась подготовка к XXVII съезду КПСС. На нем будет рассмотрена новая редакция Программы партии, определены перспективы развития страны на следующую пятилетку и до 2000 года.

Время требует напряженной, творческой работы всех партийных организаций сверху донизу. На всех участках, везде и повсюду коммунисты должны быть примером выполнения гражданского долга, добросовестного труда на благо общества, повсеместно утверждать ленинский стиль в работе. В первую очередь это относится к кадрам партии, к партийным и государственным руководителям. КПСС будет неуклонно проводить линию на усиление требовательности, на повышение ответственности за порученное дело.

После завершения Пленума члены Центрального Комитета, первые секретари обкомов, все его участники разъедутся на места с тем, чтобы с новой энергией взяться за дела. А дел предстоит немало. Прежде всего надо успешно завершить работу по выполнению планов экономического и социального развития нынешнего года и обеспечить тем самым уверенный старт следующей пятилетки.

Суровая зима несколько затормозила реализацию плановых заданий в ряде отраслей. Значит, сейчас надо собраться, мобилизовать резервы, напрячь все силы, чтобы восполнить недоделанное и к концу года выйти на намеченные рубежи.

Товарищи, в эти дни мы еще острее ощущаем, насколько могучи и монолитны ряды коммунистов, насколько сплочен и един наш советский народ. На недавних выборах советские люди вновь выразили единодушную поддержку курсу нашей партии и государства. Эта поддержка вдохновляет и обязывает.

Сегодня Пленум Центрального Комитета возложил на меня сложные и большие обязанности Генерального секретаря ЦК КПСС. Хорошо понимаю, сколь велико оказанное мне доверие и сколь велика связанная с этим ответственность. В предстоящей работе рассчитываю на поддержку и активную помощь членов Политбюро, кандидатов в члены Политбюро, и секретарей ЦК, Центрального Комитета партии в целом. Ваш многогранный опыт — сгусток исторического опыта нашего народа. Обещаю вам, товарищи, приложить все силы, чтобы верно служить нашей партии, нашему народу, великому ленинскому делу.

Разрешите выразить уверенность, что, идя навстречу XXVII съезду КПСС, народ и партия, сплоченные вокруг Центрального Комитета, сделают все, чтобы еще богаче и могущественнее была наша Советская Родина, чтобы еще полнее раскрылись созидательные силы социализма.



# О Б Р А Щ Е Н И Е

ЦЕНТРАЛЬНОГО КОМИТЕТА КПСС,  
ПРЕЗИДИУМА ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СССР,  
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР

## К КОММУНИСТИЧЕСКОЙ ПАРТИИ, К СОВЕТСКОМУ НАРОДУ

Дорогие товарищи!

Коммунистическая партия Советского Союза, Советское государство, весь советский народ понесли тяжелую утрату. Ушел из жизни Константин Устинович Черненко — выдающийся партийный и государственный деятель, патриот и интернационалист, последовательный боец за торжество идеалов коммунизма и мира на земле.

Вся жизнь Константина Устиновича Черненко до конца отдана делу ленинской партии, интересам советского народа. Куда бы ни направляла его партия, он неизменно, с присущей ему самоотверженностью, боролся за претворение в жизнь политики КПСС, в рядах которой состоял более пятидесяти лет.

От комсомольского вожака и парторга пограничной заставы до Генерального секретаря ЦК КПСС, Председателя Президиума Верховного Совета СССР — таков жизненный путь К. У. Черненко. На высших постах в партии и государстве во всей полноте раскрылся его талант организатора, руководителя ленинского типа. Центральный Комитет партии, Политбюро ЦК КПСС во главе с К. У. Черненко вели большую и плодотворную работу по мобилизации трудящихся на выполнение решений XXVI съезда КПСС, последующих Пленумов Центрального Комитета.

Последовательно проводился курс на совершенствование развитого социализма, на решение крупных задач экономического и социального развития, повышение благосостояния советского народа, дальнейший подъем творческой активности масс, улучшение идеологической работы. В центре внимания партии постоянно находились вопросы укрепления дисциплины, законности и порядка, кадровой политики, активизации деятельности Советов, комсомола, народного контроля, школьной реформы, повышения общественной роли литературы и искусства. Ведется активная работа по подготовке к очередному, XXVII съезду КПСС, разработке новой редакции Программы партии.

На международной арене усилия партии концентрировались на дальнейшем развитии всестороннего сотрудничества с братскими странами социализма. С деятельностью К. У. Черненко связаны переход к новому этапу социалистической экономической интеграции, упрочение позиций социалистического содружества.

ЦК КПСС, Советское государство твердо и последовательно проводили в жизнь принцип мирного сосуществования государств с различным общественным строем, решительно противодействовали агрес-



сивным замыслам и устремлениям наиболее реакционных кругов империализма, неустанно боролась за прекращение навязанной империализмом гонки вооружений, устранение угрозы ядерной войны, за обеспечение надежной безопасности народов.

В связи с тяжелой утратой Центральный Комитет КПСС, Президиум Верховного Совета СССР, Совет Министров СССР обращаются к коммунистам, к советскому народу с призывом еще теснее сплотиться вокруг ленинского Центрального Комитета партии и его Политбюро. В Коммунистической партии Советского Союза трудящиеся нашей страны с полным основанием видят руководящую и направляющую силу советского общества. Все дела и помыслы партии направлены на беззаветное служение коренным интересам советского народа, делу коммунизма.

КПСС вооружена бессмертным революционным марксистско-ленинским учением. Она неуклонно следует по пути, указанному Лениным, и с этого пути не свернет никогда.

Партия и впредь будет проводить курс на всестороннее совершенствование развитого социализма. Она считает высшим смыслом своей деятельности дальнейшее повышение материального и культурного уровня жизни народа на основе интенсификации экономики, всемирного ускорения научно-технического прогресса. Со всей настойчивостью будет все более полно осуществляться во всех сферах нашей жизни присущий социализму принцип социальной справедливости, неотступно проводится одобренная и поддержанная трудящимися страны линия на укрепление дисциплины, порядка, организованности. Партия и дальше будет укреплять союз рабочего класса, колхозного крестьянства и интеллигенции, братскую дружбу советских народов, составляющих основу жизнедеятельности нашего общества, будет развивать социалистическую демократию. Партия считала и считает высшими духовными ценностями советских людей марксистско-ленинскую убежденность, коллективизм, патриотизм, пролетарский социалистический интернационализм.

КПСС, Советское государство делали и делают все возможное и необходимое для укрепления социалистического содружества, упрочения позиций социализма на мировой арене, для предотвращения ядерной катастрофы и обеспечения прочного мира. Мы хотим и настойчиво добиваемся прекращения гонки вооружений, предотвращения милитаризации космоса. Наша конечная цель — полное уничтожение ядерного оружия повсюду на планете, полное устранение угрозы ядерной войны. Советский Союз неизменно выступал и выступает за конструктивный диалог, за практические меры, ведущие к снижению международной напряженности, к установлению атмосферы доверия, сотрудничества и взаимопонимания между всеми народами и государствами.

Советский Союз никому не угрожает и не стремится к военному превосходству. Но он не допустит того, чтобы какая-либо другая страна или коалиция государств получили такое превосходство. Вот почему мы и впредь будем неустанно повышать бдительность, крепить обороноспособность нашей социалистической Родины.

Наши симпатии и наша поддержка на стороне народов, борющихся за свободу и национальную независимость. В борьбе за мир и социальный прогресс КПСС неизменно верна последовательному курсу на всемерное сплочение сил международного коммунистического и рабочего движения.

Цели партии ясны и благородны. Они позволили КПСС снискать безграничное доверие трудящихся. В единстве с народом — сила партии. В единстве с партией, в ее руководстве — сила народа.

Константин Устинович Черненко, посвятивший всю свою жизнь верному служению партии, советскому народу, навсегда останется в памяти коммунистов, всех советских людей. Он останется в нашей па-



мента как страстный пропагандист марксистско-ленинских идей, как от-  
зывчивый и требовательный руководитель, как человек чуткий и внима-  
тельный к нуждам и заботам людей труда.

Центральный Комитет КПСС, Президиум Верховного Совета СССР, Совет Министров СССР твердо уверены в том, что коммунисты, все советские люди, проявляя высокую сознательность и организованность, будут трудиться с еще большим энтузиазмом и самоотверженностью, крепить экономическое и оборонное могущество нашей Родины, достойно нести знамя Великого Октября.

---



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК, В. Г. ЧИВАДЗЕ, М. В. ГОЦОЕВА  
М. Д. КАПАНАДЗЕ, Ц. И. ЯҚОБАШВИЛИ

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МЕДИ НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЦХЕТА ГРУЗИНСКОЙ ССР

18054  
Ранее были изучены сорбционные свойства клиноптилолита месторождения Хекордзула ГССР по отношению к катионам меди, никеля, кобальта, хрома, марганца и железа [1, 2].

С целью сопоставления сорбционных свойств природных цеолитов месторождения ГССР с клиноптилолитом нами изучены процессы сорбции катионов меди на цеолитсодержащем туфе месторождения Мцхета ГССР. Этот сорбент в хроматографических колонках предварительно модифицировался катионами натрия путем обработки 1 н раствором хлорида натрия.

При проведении данной работы была поставлена задача исследовать влияние ряда факторов (высоты слоя сорбента, скорости протекания, концентрации и рН раствора) на величину динамической обменной емкости (ДОЕ мг-экв/г), которая является, как известно, одним из главных критериев, характеризующих эффективность сорбционных свойств данного сорбента.

Для изучения перечисленных выше факторов эксперименты проводились в динамических условиях.

Средние пробы цеолита загружались в стеклянные колонки с диаметром 1,6 см и с высотой слоя сорбента 6,5 см, через которые со скоростями фильтрации 0,5; 2,5 и 5,0 см/мин пропускались растворы сульфата меди с концентрацией 0,2 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$  и рН 6 до равенства концентрации меди в фильтрате и в исходном растворе.

Вытекавшие из колонок фильтраты отбирались фракциями по 10 мл, в которых количественное содержание меди определялось фотометрическим методом [3].

На основании полученных экспериментальных данных были построены выходные кривые сорбции при различных гидродинамических условиях работы сорбционных колонок. Результаты представлены на рис. 1.

По экспериментально полученным выходным кривым сорбции рассчитывались величины динамических обменных емкостей клиноптилолита до начала проскока меди в фильтрат. Зависимость ДОЕ от скорости потока представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 1 и 2, с увеличением скорости фильтрации динамическая обменная емкость клиноптилолита понижается. Оптимальной для данных условий следует считать скорость потока раствора, лежащую в пределах 0,5—2,5 см/мин.

Для изучения зависимости сорбции меди на клиноптилолите от ее концентрации в исходном растворе через стеклянные колонки с высотой слоя сорбента 6,5 см, со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускali растворы сульфата меди с концентрациями 0,1; 0,2 и 0,5 мг/мл. Результаты в виде выходных кривых сорбции представлены на рис. 3.

По этим кривым рассчитывались величины ДОЕ, зависимость которой от концентрации меди в растворе представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 3 и 4, оптимальными концентрациями медьсо-

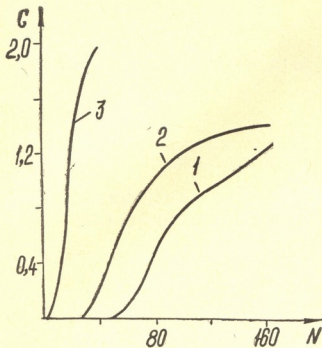


Рис. 1. Выходные кривые сорбции меди на клиноптилолите при различных скоростях потока ( $u$ ). 1 —  $u=0,5$  см/мин; 2 —  $u=2,5$  см/мин; 3 —  $u=5,0$  см/мин.  $C$  — содержание меди во фракциях фильтрата (мг/10 мл). № — номера фракций фильтрата

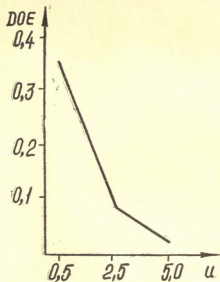


Рис. 2. Диаграмма зависимости ДОЕ клиноптилолита по меди от скорости потока ( $u$ , см/мин)

держающих растворов в изученных условиях следует считать 0,1 и 0,2 мг/мл.

Изучение влияния высоты слоя сорбента на процесс сорбции меди на клиноптилолите проводилось по следующей методике: через сорб-

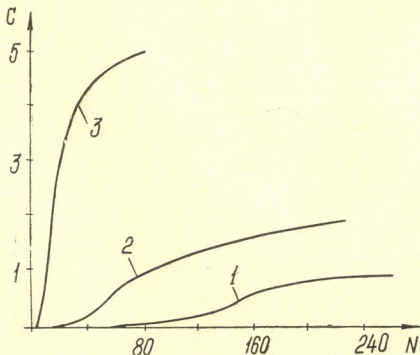


Рис. 3. Выходные кривые сорбции меди на клиноптилолите при различных концентрациях её в растворе. 1 —  $C=0,1$  мг/мл; 2 —  $C=0,2$  мг/мл; 3 —  $C=0,5$  мг/мл.

ционные колонки с различными высотами слоя сорбента (3; 6,5 и 9 см) со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускали растворы сульфата меди с концентрацией  $Cu^{2+}$  0,2 мг/мл ( $pH=6$ ).

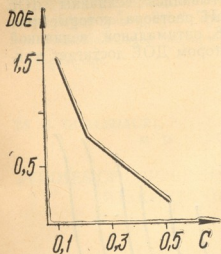


Рис. 4. Диаграмма зависимости ДОВ клиноптилолита по меди от ее концентрации в растворе

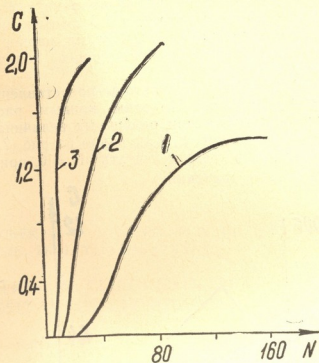


Рис. 5. Выходные кривые сорбции меди на клиноптилолите при различных высотах слоя сорбента (h).  
1 —  $h=9$  см; 2 —  $h=6,5$  см; 3 —  $h=3$  см

Полученные результаты в виде выходных кривых сорбции представлены на рис. 5, на основании которых рассчитывались величины ДОВ клиноптилолита, зависимость которых от высоты слоя сорбента представлена на рис. 6.

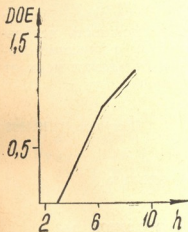


Рис. 6. Диаграмма зависимости ДОВ клиноптилолита по меди от высоты слоя сорбента

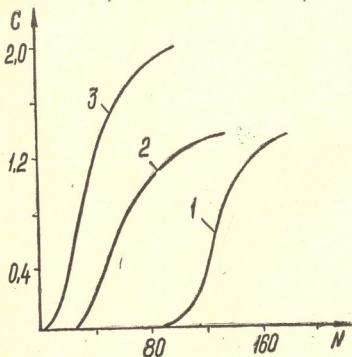


Рис. 7. Выходные кривые сорбции меди на клиноптилолите при различных величинах  $pH$  раствора. 1 —  $pH=6$ ; 2 —  $pH=10$ ; 3 —  $pH=2$

Как видно из рис. 5 и 6, оптимальной высотой слоя сорбента в колонке следует считать 6,5—9,0 см.

Для изучения зависимости сорбции меди на клиноптилолите от величины рН раствора опыты проводились по следующей методике: через хроматографические колонки с высотой слоя сорбента 6,5 см, со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускали растворы сульфата меди с концентрацией 0,2 мг/мл, варьируя величины рН (2; 6 и 10) путем добавления соответствующих количеств серной кислоты и аммиака.

Полученные результаты представлены на рис. 7 в виде выходных кривых сорбции. По этим кривым рассчитывались величины ДОЕ клиноптилолита при различных величинах рН раствора, которые представлены на рис. 8. Как видно из рис. 7 и 8, оптимальной величиной рН раствора следует считать  $pH = 6$ , при котором ДОЕ достигает максимального значения.

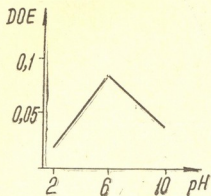


Рис. 8. Диаграмма зависимости ДОЕ клиноптилолита по меди от величины рН раствора

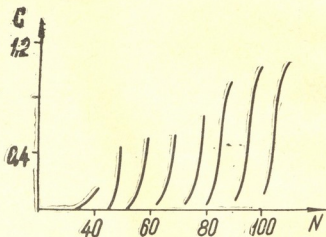


Рис. 9. Выходные кривые сорбции меди на клиноптилолите в условиях прерывания процесса сорбции на 24 часа. С — содержание меди во фракциях фильтрата (мг/10мл), № — номера фракций фильтрата

Зависимость величины сорбции меди на клиноптилолите от кинетических факторов нами изучалась по методике, описанной в работе [4]. Полученные результаты представлены на рис. 9. Как видно из рис. 9, разрыв непрерывности на выходных кривых сорбции позволяет сделать заключение о том, что лимитирующей стадией кинетики процесса сорбции меди на клиноптилолите в изученных условиях является диффузия внутри гранул сорбента.

Приведенные выше сравнительные данные по изучению процессов сорбции меди позволяют положительно оценить возможность использования клиноптилолита месторождения Мухета ГССР в качестве сорбента для разработки хроматографических методов отделения меди от некоторых переходных металлов.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 11.10.1983

ც. ლუღუღაშვილი, ფ. ბროუზჟაძე, მ. ჩივაძე, მ. გომიჯვა,  
მ. კაკაბაძე, ც. იაკობაშვილი

საბუნების (II) სორბციის პროცესების შესწავლა საქართველოს სსრ  
მცხეთის საბადოს კლინოპტილოლითზე

რ ე ზ ი მ ე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია საბუნების (II) სორბცია ნატრიუმის იონებით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითზე — საქ. სსრ მცხეთის საბადოს კლინოპტილოლითზე.





სორბციის გამოსავალი მრუდების აგების მეთოდით განსაზღვრულია დინამიკურ გაცვლით ტევადობაზე სორბენტის ფენის სიმაღლის, ხსნარის ნაკადის სიჩქარის, კონცენტრაციისა და pH-ის გავლენა. დადგენილია სორბციის ოპტიმალური პირობები.

სორბციის პროცესის დინამიკურ პირობებში შეწყვეტის მეთოდის გამოყენებით დადგენილია სორბენტის მარცვლის შიგნით დიფუზიის ლიმიტირებული გავლენა კლინოპტილოლითზე სპილენძის სორბციის კინეტიკის მექანიზმზე.

მიღებული შედეგები მოწმობს მცხეთის საბადოს კლინოპტილოლითის სორბენტად გამოყენების შესაძლებლობას სპილენძის მთელი რიგი გარდამავალი ლითონებისაგან დაცილების ახალი ქრომატოგრაფიული მეთოდების შესაშუშავებლად.

TS. N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK, V. G. CHIVADZE, M. V. GOTSOEVA,  
M. D. KAPANADZE, TS. I. YAKOBASHVILI

STUDIES OF COPPER SORPTION ON CLINOPTILOLITE FROM THE MTSKHETA DEPOSIT IN THE GEORGIAN SSR

Summary

The processes of copper sorption from sulfate solutions on sodium form of clinoptilolite from the Mtskheta deposit in the Georgian SSR with the granule size of 0,20—1.0 mm were studied under the dynamic conditions.

The dependence of the dynamic exchange capacity on the adsorbent layer height, flow rate, concentration and solution pH were studied. The optimum conditions of sorption were found.

Using the method of sorption interruption, the limiting role of intragranular diffusion in the mechanism of kinetics of copper sorption on the sorbent was studied.

The obtained results permit to give a favorable estimate of the possibility of use of clinoptilolite from the Mtskheta deposit of the Georgian SSR as a sorbent for the development of chromatographic methods of copper isolation from some transient metals.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Сб. «Клиноптилолит», изд. «Мецниერება», Тбилиси, 1977.
2. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1976, 2, № 3, 276.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии, изд. «Химия», М., 1969.
4. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1978, 4, № 4, 363.

УДК 546.711.73 — 75+547.853

Г. В. ЦИНЦАДЗЕ, А. П. НАРИМАНИДЗЕ, Ц. А. ДЕКАНОЗИШВИЛИ,  
 Т. П. ЧЕЛИДЗЕ, М. М. АБАШИДЗЕ

**СУЛЬФАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
 МАРГАНЦА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II)  
 И КАДМИЯ С ФТИВАЗИДОМ\***

По координационным соединениям металлов с фтивазидом имеются ограниченные сведения [1, 2]. Однако получение и изучение свойств этих соединений является очень важным, как с точки зрения выяснения комплексобразующих свойств фтивазида, так и их биологических (антитуберкулезных) свойств.

Для синтеза комплексов к этанольным растворам соответствующих солей при медленном перемешивании приливались диметилформамидные растворы фтивазида в мольных соотношениях  $M:L = 1:2$ . Осадки комплексов выпадали после четырехдневного отстаивания.

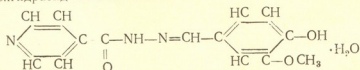
Полученные осадки отделялись от маточника фильтрованием, после чего промывались несколько раз небольшими порциями этанола. После высушивания этих осадков в вакуум-эксикаторе над  $CaCl_2$ , их анализировали на металл трилонометрически [3], а азот, углерод и водород определяли по микрометоду. Результаты химического анализа (средние значения из трех определений) даны в таблице 1.

Полученные координационные соединения — порошкообразные или мелкокристаллические вещества, которые довольно устойчивы на воздухе.

С целью выяснения способа координирования  $SO_4^{2-}$ -группы молекул фтивазида были исследованы их ИК-спектры поглощения. Спектры были записаны на спектрофотометре UR-20 (применялась методика растирания поликристаллических образцов с вазелиновым маслом, количество которого по возможности компенсировалось). Сравнение спектров поглощения свободной (некоординированной) молекулы фтивазида и сульфатных координационных соединений металлов показало, что при координировании происходят изменения частот колебаний гетероцикла и карбонильных групп. Эти изменения указывают на разное координирование молекул фтивазида с металлами. В соединениях марганца (II), никеля (II) и меди (II) частоты кольца  $\nu$  лежат около  $\sim 1600-1612 \text{ см}^{-1}$ , тогда как кольца  $\nu$  для свободной молекулы фтивазида лежат около  $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$ .

Повышение частот кольца  $\nu$  указывает на координирование молекул L с металлами через атомы гетероцикла. В спектрах комплексов

\* Фтивазид -L-изоникотиноилгидразон или 3-метокси-(3-метокси-4-оксибензол)-4-оксибензилденгидразид изоникотиновой кислоты:





Результаты элементного анализа координационных соединений кобальта (II), марганца (II), никеля (II), меди (II), кадмия с фтивазидом (L)

	Найдено, %				Вычислено, %			
	М	N	C	H	М	N	C	H
MnSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	8,00	11,77	—	3,64	7,53	11,52	—	4,11
CoSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub>	9,10	11,86	49,23	3,53	8,45	12,05	48,21	3,76
NiSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	8,50	11,52	48,72	3,90	8,01	11,46	45,83	4,05
CuSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub>	9,23	12,42	—	3,85	9,39	12,41	—	3,84
CdSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub>	14,56	11,66	—	3,92	14,97	11,19	—	3,46

Таблица 2

Антитуберкулезная активность некоторых соединений марганца (II), кобальта (II), никеля (II), кадмия (II), меди (I) с фтивазидом (L)

Соединения	Концентрация, мкг/мл									Контр.
	1,0	0,50	0,25	0,125	0,062	0,031	0,015	0,007	0,003	
NiSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	+	+++	+++	+++	+++
CuSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub>	—	—	—	—	+	+	+++	+++	+++	+++
MnSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	—	—	—	—	+	+++	+++	+++	+++	+++
CdSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub>	—	—	—	—	++	+++	+++	+++	+++	+++
CoSO <sub>4</sub> L <sub>2</sub>	—	—	—	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Фтивазид (L)	—	—	—	—	++	+++	+++	+++	+++	+++

кобальта (II) и кадмия кольца  $\nu$  не изменяются по сравнению с такой частотой свободного фтивазиды. В спектрах этих комплексов понижаются частоты колебаний  $\nu$  (CO) ( $\sim 1648 \text{ см}^{-1}$ ), по сравнению  $\nu$  (CO) свободной молекулы фтивазиды ( $\sim 1666 \text{ см}^{-1}$ ). Это обстоятельство по аналогии с другими гидразидами указывает на координирование этих молекул через атомы кислорода карбонильных групп.

В координации с металлами в этих соединениях участвуют атомы азота гидразидных групп. Об этом свидетельствует понижение частот «амид-II» и «амид-III» по сравнению с аналогичными частотами некордированных молекул фтивазиды [2, 4]. Таким образом, в соединениях кобальта и никеля молекулы L образуют пятичленные металло-

циклы типа  $\begin{matrix} \leftarrow \text{O}=\text{C} \\ \nearrow \\ \text{M} \text{---} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \searrow \\ \text{R} \end{matrix}$ . Сульфато-группы изученных соединений —

внутрисферные и бидентатно-мостиковые. Частоты колебаний сульфато-групп исследуемых соединений находятся около  $\sim 967\text{--}978$  ( $\nu$ ),  $460\text{--}465$  ( $\nu_2$ ),  $1120\text{--}1135$  ( $\nu_3$ ), и  $615\text{--}620 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает сделанные заключения [4]. Кроме того в области  $\sim 3440\text{--}3540 \text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов никеля и марганца присутствуют полосы  $\nu$ (OH) координированных молекул воды [4].

Была изучена антитуберкулезная активность некоторых из исследуемых соединений. Опыты проводились *in vitro* (методику проведе-





ния опытов см. [5]). Результаты испытания координационных соединений металлов с фтывазидом приведены в таблице 2.

Как видно из этой таблицы, наиболее высокую активность проявили соединения никеля. Соединения меди и марганца, которые проявляют одинаковую с фтывазидом активность, все же следует считать более активными, чем фтывазид, принимая во внимание гораздо большую величину их молекулярной массы по сравнению с фтывазидом.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 01.02.1984

ზ. ცინცაძე, ა. ნარიმანიძე, ც. დეკანოზიშვილი  
თ. ჭელიძე, მ. აბაშიძე

მანგანუმის (II), კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II)  
და კადმიუმის სულფატური კოორდინაციული ნაერთები  
ფტვივაზიდთან

რეზიუმე

ეთანოლ-დიმეთილფორმამიდის ხსნარების გამოყენებით მანგანუმის (II), კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II) და კადმიუმის სულფატების საფუძველზე სინთეზირებულია კოორდინაციული ნაერთები ფტვივაზიდთან. შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრის საშუალებით დადგენილია, რომ ფტვივაზიდის მოლეკულები კობალტისა და კადმიუმის კომპლექსებში მეტალებთან ხუთწევრიან ციკლებს წარმოქმნიან, ხოლო დანარჩენ ნაერთებში მათ ჰეტეროციკლის აზოტის მეშვეობით უერთდებიან. სულფატ-იონები და წყლის მოლეკულები კომპლექსების შიგა კოორდინაციულ სფეროშია.

G. V. TSINTSADZE, A. P. NARIMANIDZE, TS. A. DEKANOZISHVILI,  
T. P. CHELIDZE, M. M. ABASHIDZE

SULFATE COORDINATION COMPOUNDS OF MANGANESE (II),  
COBALT (II), NICKEL (II), COPPER (II) AND CADMIUM  
WITH PHTHIVAZIDE

Summary

Sulfate coordination compounds of manganese (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II) and cadmium with pththivazide were synthesized with the use of ethanol-dimethyl-formamide solutions. The data of IR-spectra have shown that pththivazide molecules form five-member metalocycles in the compounds of cobalt and cadmium with metals and in the other complexes coordination with them occurs through heterocycle nitrogen. Sulfate ions and water molecules are intraspherical.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цинцадзе Г. В., Манвелидзе Г. М., Мдивани М. А., Петриашвили Т. Д., Чигогидзе Н. Ш., Кигურадзе Р. А., Джавахишвили З. О. Труды Груз. политехнического института, 1975, № 4(177), 5.
2. Азизов М. М. Автореферат кандидатской диссертации. Институт химии АН Уз. ССР, Ташкент, 1982.
3. Пришибил Р. Комплексоны в химическом синтезе, изд. «Наука», М., 1966.
4. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических соединений, изд. «Мир», М., 1966.
5. Шилакадзе Е. М., Батиашвили О. Г., Нариманидзе А. П., Цинцадзе Г. В., Махарадзе А. Г., Ревিশвили Н. В. Сообщения АН ГССР, 1976, 82, 1, 185.



УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Н. Г. ОКУДЖАВА, Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА НА ХАРАКТЕР ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ СПИРТОВ $C_1 - C_5$

Эффективность метода газо-жидкостной хроматографии во многом определяется природой твердого носителя.

Несмотря на широкое применение этого метода, число твердых носителей, применяемых в практике газовой хроматографии, весьма невелико [1]. Это объясняется тем, что в идеальном случае твердый носитель должен обладать совокупностью нескольких свойств, важнейшими из которых являются химическая, каталитическая и адсорбционная инертность, термостабильность, высокая механическая прочность, оптимальная удельная поверхность; структура носителя должна быть монодисперсной и в определенных пределах макропористой.

В настоящее время в качестве твердого носителя используются различные пористые материалы, среди которых широкое применение находят соответствующим образом обработанные диатомиты [2].

Исходные диатомитовые материалы непосредственно не могут быть использованы в качестве твердых носителей из-за их высокой адсорбционной активности.

Для получения инертного материала они должны быть подвергнуты специальной обработке, в результате которой резко уменьшается содержание мелких пор, удельная поверхность, концентрация минеральных примесей и адсорбционно активных групп на поверхности твердого носителя [3, 4].

Однако для твердых носителей, приготовленных на основе диатомита, даже после обработки характерно проявление в той или иной мере адсорбционной и каталитической активности. Эффект адсорбции сказывается на форме пиков хроматограмм, вызывает их асимметричность. Каталитический эффект может привести даже к появлению дополнительных пиков на хроматограммах. Это связано с наличием гидроксильных и окисных групп, в основном каталитически активных, типа  $R_2O_3$ .

Так, в целите-545, Хроматоне N, Хромосорбе W количество  $R_2O_3$  в % составляет 5% и даже выше [5].

Путем специальной обработки породообразующего минерала вулканического происхождения — перлита, нами был получен новый твердый носитель с высоким содержанием  $SiO_2$ , и следовыми количествами окислов металлов типа  $R_2O_3$ , и названный нами «Перлсорб 1».



В данной работе приведены сравнительные хроматографические характеристики твердого носителя, изготовленного на основе перлита, и данные, полученные при проведении идентичных экспериментов на диатомитовых твердых носителях, выпускаемых как отечественной, так и зарубежной промышленностью (Хромосорб W, Хроматон N, Цветохром ИК и Динохром Н).

Таблица 1

Коэффициент асимметрии —  $K_a$ , на различных твердых носителях

Спирты	Коэффициент асимметрии ( $K_a$ )				
	Перлсорб I	Хромосорб W	Хроматон N	Цветохром ИК	Динохром Н
Метиловый	0,75	0,56	0,55	0,44	0,5
Этиловый	0,78	0,70	0,7	0,79	0,67
Пропиловый	0,53	0,48	0,49	0,44	0,52
Изобутиловый	0,5	1,09	1,26	0,33	0,48
Н-бутиловый	0,66	2,76	1,64	2,46	0,69
Амиловый	0,67	2,4	5,4	2,18	0,34

Таблица 2

Коэффициент разделения ( $K_r$ ) отдельных бинарных смесей

Спирты	Коэффициент разделения ( $K_r$ )				
	Перлсорб I	Хромосорб W	Хроматон N	Цветохром ИК	Динохром Н
1	2	3	4	5	6
Метиловый-этиловый	0,65	0,49	0,54	0,44	0,65
Этиловый-пропиловый	0,82	0,77	0,80	0,68	0,74
Пропиловый-изобутиловый	0,60	0,60	0,60	0,42	0,55
Изобутиловый-Н-бутиловый	0,62	0,51	0,52	0,33	0,50
Н-бутиловый-амиловый	2,9	2,7	1,58	1,22	2,45

Таблица 3

Величины ВЭТТ (мм) для алифатических спиртов на различных твердых носителях с содержанием 20% силикон-эластомера Е-301

Спирты	Перлсорб I	Хромосорб W	Хроматон N	Цветохром ИК	Динохром Н
Метиловый	5,17	8,26	6,76	16,8	9,3
Этиловый	16,73	22,5	10,58	48,78	15,73
Пропиловый	9,28	18,24	18,35	58,82	8,8
Изобутиловый	17,87	26,09	24,29	90,90	16,66
Н-бутиловый	12,07	21,33	37	17,85	11,83
Амиловый	2,81	16,3	12,09	12,34	4,94

В соответствующие таблицы сведены значения  $K_a$  — коэффициентов асимметрии (табл. 1),  $K_r$  — коэффициентов разделения бинарных смесей (табл. 2), значения ВЭТТ для отдельных веществ (табл. 3).

Разделительные свойства твердого носителя исследовались на хроматографе «ЛХМ—8МД». Модельной системой служила смесь алифа-

тических спиртов  $C_1-C_5$ . Длина колонки 2 м, внутренний диаметр 3 мм, температура нагрева колонки 333 К. Детектор работал по принципу измерения теплопроводности, газом-носителем служил гелий, расход газа-носителя 25 мл/мин, зернение твердого носителя 0,25—0,5 мм.

После удаления влаги наносилась жидкая фаза силикон-эластомер Е-301. Оптимальное количество жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель, составляло 20% его веса. На рис. 1 приведены типичные хроматограммы разделения смеси спиртов на отечественных и зарубежных твердых носителях.

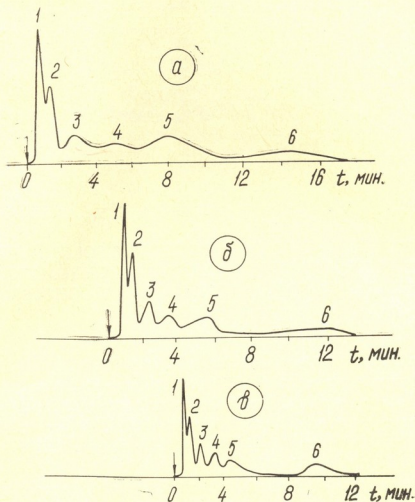


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси алифатических спиртов  $C_1-C_5$  на твердых носителях: а) Цветохром I К; б) Хроматон N; в) Перлсорб I, температура колонки 333 К, скорость газа-носителя 25 мл/мин. Спирты: 1 — метиловый, 2 — этиловый, 3 — пропиловый, 4 — изобутиловый, 5 — *n*-бутиловый, 6 — амиловый

Судя по хроматограммам и исходя из табличных данных, можно заключить, что по ряду показателей в отношении разделяемой модельной смеси спиртов  $C_1-C_5$ , предложенный нами твердый носитель превосходит образцы, выпускаемые промышленностью.

პერლიტის საფუძველზე მიღებული მყარი სარჩულის გუნების გავლენა  
 $C_1-C_5$  სპირტების ნარევის პრომატოგრაფიული დაქოვის ხასიათზე

რეზიუმე

შესწავლილია პერლიტის საფუძველზე მიღებული მყარი სარჩულის პერლსორბ-1-ის ქრომატოგრაფიული თვისებები  $C_1-C_5$  სპირტების ნარევის დაყოფის მაგალითზე. უძრავ თხევად ფაზად გამოყენებული იყო სილიკონ-ელასტომერი E-301, რომლის ოპტიმალური რაოდენობა მყარი სარჩულის მასის 20 %-ს შეადგენდა.

დადგენილია, რომ ახალი მყარი სარჩული პერლსორბ-1 თავისი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლებით ზოგიერთ შემთხვევაში აღემატება როგორც სამამულო, ასევე საზღვარგარეთის წარმოების დიატომიტურ მასალაზე შექმნილ მთელ რიგ მყარ სარჩულებს.

T. G. ANDRONIKASHVILI, N. G. OKUDZHAVA, L. YA. LAPERASHVILI

THE EFFECT OF THE NATURE OF THE SOLID SUPPORT  
PREPARED ON THE BASIS OF PERLITE ON CHROMATOGRAPHIC  
SEPARATION OF THE MIXTURE OF ALCOHOLS  $C_1-C_5$ .

Summary

Chromatographic properties of the solid support Perlsorb I prepared on the basis of perlite were studied. Silicon-elastomer E-301 in the amount of 20% of the total weight of the solid support was used as a liquid stationary-phase. The temperature of column heating was 233K, the flow rate of helium, used as the gas carrier, was 25-50ml/min. The modal system was a mixture of aliphatic alcohols  $C_1-C_5$ .

The calculations of different characteristics of the separating activity of the chromatographic column have shown some advantage of the new solid support Perlsorb I in comparison with a number of solid supports prepared on the basis of diatomite, produced both by home and foreign industries.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сакодынский К. И. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. Н. Менделеева, 1983, 28, 1, 37.
2. Препаративная газовая хроматография, под редакцией Березкина В. Г., Сакодынского К. И., М., изд. «Мир», 103, 1974.
3. Келейманс А. Хроматография газов, М., ИЛ, 320, 1959.
4. Kaiser M. A., Batich C. D., J. Chromatography 1979, 175, 1, 174
5. Коцев И. Справочник по газовой хроматографии. М., изд. «Мир», 1976.



УДК 546.19 : 543.847

Р. Д. ГИГАУРИ, Т. М. ГОГИАШВИЛИ, Н. Ш. ГИГАУРИ, М. А. ИНДЖИЯ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В НЕКОТОРЫХ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В настоящее время большими темпами развивается аналитическая химия мышьяка [1]. Обусловлено это тем, что значение мышьяка и его соединений (как неорганических, так и органических) очень велико. По данным 1978 года только в капиталистических странах выпускаются более 170 наименований различных соединений мышьяка, которые широко применяются в разных отраслях народного хозяйства. Спрос на эти соединения с каждым годом возрастает [2]. Очевидно, синтез новых мышьякосодержащих соединений трудно представить без эффективных методов количественного определения мышьяка в них.

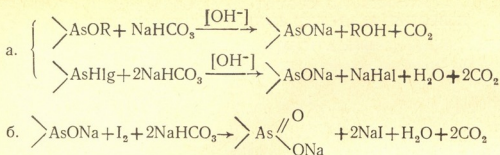
За последние годы из мышьякосодержащих органических соединений широко применяются эфиры мышьяковистой [3—6] и мышьяковой кислот [7], трехгалогидный мышьяк [8, 9] и галогенангидриды алкил (арил)-арсиновых кислот [10, 11] и т. п. Исходя из этого, разработка быстрого, удобного и более рационального метода количественного определения мышьяка в соответствующих эфирах и галогенангидридах кислот имеет важное практическое значение.

Все известные методы определения мышьяка в органических соединениях сводятся к полному окислению органической части молекулы и определению исследуемого элемента весовым методом — в виде пироарсената магния [10], объемным методом — титрованием гипосульфитом иода, выделенного из иодистого калия мышьяковой кислотой [11], или восстановлением и последующим титрованием  $As^{3+}$  иодом [9, 12]. Наиболее пригодным оказался метод Эвинса [7, 9], по которому в большинстве случаев и определяют мышьяк в органических соединениях.

Недостатками существующих методов являются: а) длительность процесса определения мышьяка (4—8 часов); б) трудоемкость, поскольку процесс связан со многими химическими манипуляциями; при этом малейшая неточность может привести к ошибочным результатам; в) применение дополнительных реагентов, среди которых есть такие агрессивные, как концентрированная серная кислота и 10—12N гидроксид натрия; г) разложение навески ведут при температуре 300—330° и т. д.

Целью настоящей работы является упрощение количественного определения мышьяка в соответствующих эфирах и галогенангидридах, сокращение длительности анализа, а также уменьшение расхода реагентов.

Оказалось, что в эфирах мышьяковистой и алкил(арил) арсиновых кислот и в их галогенангидридах мышьяк (III) количественно определяется, если анализируемое вещество омыляют насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, а полученную кислоту титруют титрованным раствором иода. Анализ основан на следующих реакциях:



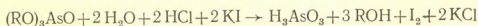
Результаты количественного анализа мышьяка в триалкиларсени-тах и в других эфирах и галогенангидридах кислот As (III) приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Вещества и результаты их химического анализа

№№	Вещество	Найдено, %, As	Брутто-формула	Вычислено, %, As	Ошибка определения, %
1	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> As	25,33 ; 25,57	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> As	25,51	— 0,06
2	(C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>3</sub> As	22,00 ; 22,18	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> As	22,32	— 0,14
3	(изо — C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>3</sub> As	22,30 ; 22,13	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> As	22,32	+ 0,11
4	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> AsCl	29,07 ; 28,84	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> AsCl	29,23	— 0,27
5	(изо — C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>2</sub> AsCl	25,91 ; 26,11	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> AsCl	26,36	— 0,35
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsCl <sub>2</sub>	33,41 ; 33,60	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsCl <sub>2</sub>	33,63	— 0,13
7	AsCl <sub>3</sub>	41,27 ; 41,14	C AsCl <sub>3</sub>	41,32	— 0,12
8	AsBr <sub>3</sub>	23,40 ; 23,56	AsBr <sub>3</sub>	23,80	— 0,32
9	( $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right\rangle \text{CHO} \text{AsBr}$	20,60 ; 20,79	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> AsBr	21,00	+ 0,69

Гораздо более сложным оказалось количественное определение мышьяка в эфирах мышьяковой кислоты. Как известно, в них мышьяк находится в состоянии SP<sup>3</sup> — гибридизации. Поэтому прямое титрование исследуемых веществ рабочим раствором иода становится невозможным. Известно [3] и то, что эфиры кислот мышьяка легко подвергаются гидролизу (тем более в щелочных и кислых средах). Продуктом гидролиза триалкиларсенатов является мышьяковая кислота, в которой мышьяк количественно титруется [13]; эфиры мышьяковой кислоты гидролизовали в среде концентрированной соляной кислоты в присутствии восстановителя — иодида калия. Реакции протекают по схеме:



Выделившийся в результате реакции иод титровали титрованным раствором тиосульфата натрия, процентное содержание мышьяка вычисляли по формуле

$$\% \text{As} = \frac{0,1873 \cdot V}{g},$$

где V — объем 0,05 N раствора иода (при анализе соединений трехкоординированного мышьяка) или тиосульфата натрия, мл; g — навеска анализируемого вещества, г. Ошибка анализа во всех случаях колеблется в пределах ± 0,3%. Для проведения анализа требуется ~ 30 мин.



Результаты анализа мышьяка в эфирах мышьяковой кислоты приведены в таблице 2.

Следует особо отметить, что применение других кислот (например, серной и азотной) в анализе триалкиларсенатов не дает удовлетворительных результатов. Так, экспериментально установлено, что в этих случаях найденное процентное содержание мышьяка повышено по отношению к теоретическому (см. табл. 2, пр. 6—9). Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что серная кислота (следовательно, и азотная) частично окисляет иодистый калий [14].

Таблица 2

Результаты химического анализа триалкиларсенатов

№№	Вещество	Используемая к-та	Найдено, %, As	Брутто-формула	Вычислено, %, As	Ошибка определения, %
1	$(C_4H_9O)_3AsO$	HCl	24,43; 24,07	$C_{12}H_{27}AsO_4$	24,19	+0,06
2	$(C_5H_{11}O)_3AsO$	HCl	21,25; 21,10	$C_{15}H_{33}AsO_4$	21,31	-0,14
3	(изо- $C_5H_{11}O)_3AsO$	HCl	21,17; 21,40	$C_{15}H_{33}AsO_4$	21,31	-0,03
4	(втор- $C_5H_{11}O)_3AsO$	HCl	21,28; 21,07	$C_{15}H_{33}AsO_4$	21,31	-0,14
5	$(C_6H_5O)_3AsO$	HCl	19,00; 19,23	$C_{18}H_{39}AsO_4$	19,04	+0,19
6	$(C_5H_{11}O)_3AsO$	$H_2SO_4$	23,15; —	$C_{15}H_{33}AsO_4$	21,31	-0,16
7	(изо- $C_5H_{11}O)_3AsO$	$H_2SO_4$	23,30; 23,00	$C_{15}H_{33}AsO_4$	21,31	-0,01
8	$(C_4H_9O)_3AsO$	$HNO_3$	29,79; —	$C_{12}H_{27}AsO_4$	24,19	—
9	$(C_5H_{11}O)_3AsO$	$HNO_3$	29,28; 29,66	$C_{15}H_{33}AsO_4$	21,31	—

Нами разработана методика количественного анализа мышьяка в эфирах и галогенангидридах кислот мышьяка (III и V). Применение предлагаемой методики позволяет существенно упростить процесс количественного определения мышьяка в соединениях со связями  $> AsHal$ ,  $> As-OR$  и  $(RO)_3AsO$ , где R — алкил; сократить длительность процесса от 4—8 часов до 30 минут; уменьшить расход дополнительных (среди них и агрессивных) реагентов: концентрированной серной кислоты, 10—12 N раствора гидроксида натрия, сульфата калия и крахмала, снизить температуру обработки исследуемых веществ для анализа.

**Методика анализа эфиров и галогенангидридов кислот мышьяка (III).** 0,08—0,12 г навески, взвешенной в специальном стаканчике, при перемешивании растворяют в 100 мл насыщенного водного раствора гидрокарбоната натрия (15—20 мин). В раствор дополнительно вносят 1—1,5 г кристаллического гидрокарбоната и 1—2 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют 0,05 N раствором иода до появления интенсивной синей окраски.

Результаты анализа приведены в таблице 1.

**Количественное определение мышьяка в триалкиларсенатах.** 0,08—0,12 г навески растворяют в 50 мл разбавленной (1:1,5) соляной кислоты, добавляют 2,0 г иодистого калия, сразу же закрывают колбу, встряхивают с целью растворения иодида и оставляют на 10 мин в темноте. Раствор разбавляют дистиллированной водой до 70 мл, а выделившийся иод титруют 0,05 N раствором тиосульфата натрия. Результаты анализа приведены в таблице 2 (примеры 1—5).



რეზიუმე

დადგენილია, რომ ტრიალკილარსენიტებში, ალკილარსინის მჟავათა ეთერებსა და შესაბამის მჟავათა ჰალოგენანჰიდრიდებში დარიზხანა (III) რაოდენობრივად იტიტრება იოდის ტიტრირების ხსნარით სუსტ ტუტე გარემოში, თუ საანალიზო ნივთიერებებს წინასწარ დაჰიდროლიზებენ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ნაჯერ ხსნარში. ოთხკოორდინირებული დარიზხანას რაოდენობრივი განსაზღვრის მიზნით კი ტრიალკილარსენატებს ამუშავებენ მაილის მჟავათი კალიუმბიოდიდის თანაობისას, ხოლო გამოყოფილ იოდს ტიტრირებენ თიოსულფატის სამუშაო ხსნარით.

განსაზღვრის ცდომილება ~ 0,5 %-ს არ აღემატება.

R. D. GHIGAURI, T. M. GOGHIAHVILI, N. Sh. GHIGAURI, M. A. INJIA  
DETERMINATION OF ARSENIC IN SOME ARSENICORGANIC  
COMPOUNDS

Summary

The handy method of quantitative determination of arsenic in esters and halogenanhydrides of arsenic acids (III and V) was elaborated. It was established, that in trialkylarsenites and corresponding halogenanhydrides arsenic (III) can be quantitatively determined by standard solution of iodine, if the investigated compounds were hydrolyzed beforehand in the concentrated solution of sodium hydrocarbonate. For the purpose of determination of fourcoordinated arsenic, trialkylarsenites were treated by HCl in the presence of KJ, and the formed iodine was titrated by standard solution of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

The error of analysis fluctuates within ~ 0,5%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка, М., изд. «Наука», 1976, стр. 5.
2. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию мышьяк-органических соединений в народном хозяйстве, Казань, 1980, стр. 19.
3. Камай Г., Чернокальский Б. Д. Реакции и методы исследования органических соединений, изд. «Химия», М., 13, 1964, стр. 9.
4. Гамаюрова В. С., Савдур В. И., Чернокальский Б. Д. ЖОХ, 1980, 50, 549.
5. Гигаური Р. Д., Угулава М. М. Сообщения АН ГССР, 1970, 60, № 3, 585.
6. Инджия М. А., Гигаური Н. Ш., Гигаური Р. Д., Гургенишвили Л. В. Варадашвили А. Ш. Сообщения АН ГССР, 1982, 105, № 2, 301.
7. Гамаюрова В. С., Аладжев М. М., Чернокальский Б. Д., Шагидуллин Р. Р., Халитов Ф. Г., Аввакумова Л. В. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, 1975, вып. 5, 8.
8. Девярых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты, М., изд. «Наука», 1974, стр. 121.
9. Фрейдлина Р. Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка, М.—Л., изд. АН СССР, 1945, стр. 17.
10. Morgan G. T. J. Chem. Soc., 1932, 276.
11. Айзенштадт Е. И. Зав. лаб., 1937, 6, 503.
12. Инджия М. А., Гигаური Р. Д., Чернокальский Б. Д., Угулава М. М., Гвилава Э. Е. Сообщения АН ГССР, 1976, 82, № 2, 81.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, М.—Л., изд. «Химия», 1966, 726.
14. Глинка Н. Л. Общая химия, изд. «Химия», 362, 1975.



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124 : 547.1.128

П. Л. ПРИХОДЬКО, Г. В. КУЗНЕЦОВА, В. М. КОПЫЛОВ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИОННЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА СПИРТАМИ

Ионные фториды являются активными катализаторами различных реакций кремнийорганических соединений [1—4]. В настоящей работе приведены данные о каталитической активности ионных и комплексных фторидов в реакции переэтерификации тетраэтоксисилана (ТЭОС) различными спиртами. Принципиальная возможность протекания такой реакции в присутствии KF показана в работе [1]. Однако остаются не ясными вопросы влияния природы фторида на его каталитическую активность и возможность осуществления реакции с количественным выходом.

Изучение каталитической активности фторидов щелочных металлов (CsF, KF, NaF, LiF) при переэтерификации ТЭОС амиловым спиртом проводили при мольном соотношении реагентов 1:5 и концентрации катализатора 0,5% при 140°. Синтез проводили с отгонкой этилового спирта, по количеству которого осуществляли контроль за ходом реакции. Несмотря на то, что процесс идет в гетерогенной среде, удастся проследить ряд закономерностей. Все реакции характеризуются

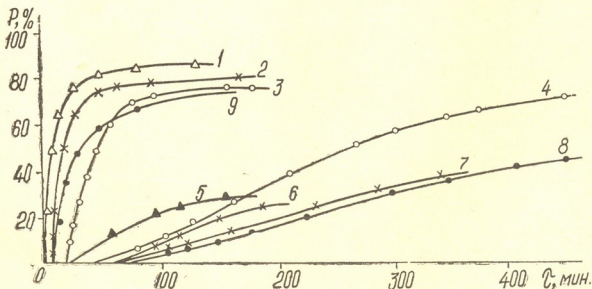
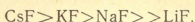


Рис. 1. Выход этилового спирта во времени в реакциях ТЭОС с амиловым спиртом в присутствии CsF (1), KOH (2); KF (3), BaF<sub>2</sub> (4), NH<sub>4</sub>F (5), NaF (6), AlF<sub>3</sub> (7), CaF<sub>2</sub> (8), ДЭГ+KF (9)

наличием индукционного периода, после которого скорость реакции резко возрастает (рис. 1). Индукционный период последовательно уменьшается при переходе от NaF к CsF. В такой же последовательности наблюдается увеличение скорости выделения спирта. Реакция с

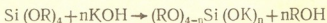
LiF практически не идет. В соответствии с этим каталитическая активность фторидов щелочных металлов убывает в ряду:



При переэтерификации ТЭОС бутиловым спиртом, в условиях кипения реакционной смеси при соотношении ТЭОС : спирт = 1 : 6, реакции проходят аналогично реакциям с амиловым спиртом, и активность фторидов изменяется в той же последовательности (рис. 2). Таким образом, полученные данные показывают, что, несмотря на различия в растворимости катализаторов, скорость реакции переэтерификации в присутствии фторидов щелочных металлов возрастает с уменьшением электроотрицательности щелочного металла и, соответственно, с увеличением нуклеофильности фторида металла.

Исследование осадка катализатора при изучении реакции переэтерификации ТЭОС амиловым спиртом в присутствии KF показало, что катализатор после реакций остается без изменений, и представляет собой исходный фторид.

Сопоставление каталитической активности KF и CsF с каталитической активностью KOH (рис. 1 и 2) показало, что последняя занимает промежуточное положение:  $\text{KF} < \text{KOH} < \text{CsF}$ . При этом в случае KOH наблюдается образование плохо растворимых в реакционной среде алкоксисилоанолатов в соответствии с уравнением:



Изучение реакции переэтерификации ТЭОС амиловым спиртом проводили также в присутствии 0,5% KF, вводимого в реакцию в виде 10%-ного раствора в диэтиленгликоле (ДЭГ). Вначале исходные продукты представляют собой смесь двух несмешивающихся жидкостей, из которой при нагревании выпадает осадок KF и жидкая часть становится гомогенной. В данном случае реакция характеризуется наличием индукционного периода, который практически вдвое сокращается по сравнению с индукционным периодом в реакции без ДЭГ и последующим протеканием реакции со скоростью, близкой к скорости в присутствии KF, введенного в виде порошка (рис. 1). Поэтому можно

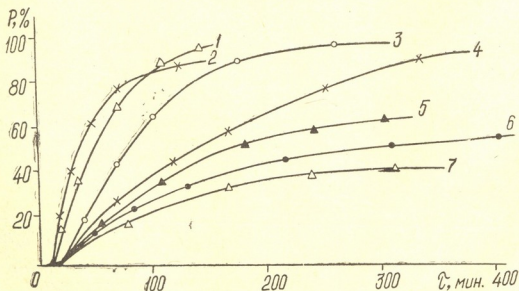
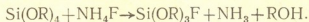


Рис. 2. Выход этилового спирта во времени в реакциях ТЭОС с бутиловым спиртом в присутствии  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ (1), CsF(2), KOH (3), KF(4),  $\text{NH}_4\text{F}$ (5), NaF(6),  $\text{AlF}_3$ (7)

предположить, что различия в индукционных периодах в большей степени определяются различиями в скорости установления равновесной концентрации катализатора (или его активной формы) в растворе.

Аналогично фторидам щелочных металлов высокой каталитической активностью в реакции переэтерификации обладает тетраметиламмонийфторид (ТМАФ). По каталитической активности ТМАФ уступает только CsF, и реакции в его присутствии также проходят до высоких степеней конверсий (рис. 2).

Сопоставление каталитической активности ТМАФ с каталитической активностью  $\text{NH}_4\text{F}$  в реакции переэтерификации ТЭОС бутиловым спиртом показало, что в последнем случае скорость реакции значительно ниже и наблюдается быстрое затухание реакции, сопровождающееся выделением аммиака. Возможно это связано с образованием фторалкоксисилана по уравнению:



На возможность протекания такой реакции указывают данные по изучению реакции образования органопентафторсиликатов из алкоксисиланов и  $\text{NH}_4\text{F}$  [5].

Сравнение реакционной способности ряда спиртов в реакции переэтерификации ТЭОС в присутствии KF в среде толуола (25% от массы реакционной смеси) при  $110^\circ$  по скорости выделения этилового спирта показало, что индукционный период возрастает, а реакционная

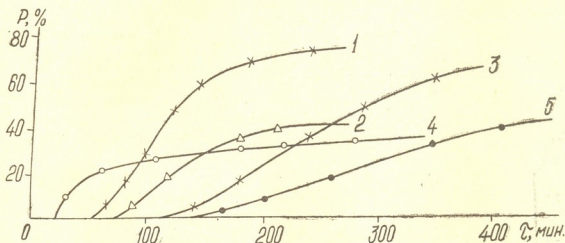


Рис. 3. Выход этилового спирта во времени в реакциях ТЭОС с бутиловым (1), бензиловым (2), амиловым (3),  $\beta$ -хлорэтиловым (4) и изоамиловым (5) спиртами в присутствии KF в среде толуола

способность уменьшается с увеличением стерического фактора углеводородного радикала спирта (рис. 3). Однако реакция с  $\beta$ -хлорэтиловым спиртом быстро затухает, несмотря на наименьший индукционный период среди рассматриваемой группы спиртов. Если же проводить эти реакции при температуре кипения, соответствующей каждой реакционной смеси, то порядок реакционной способности спирта определяется его температурой кипения (рис. 4).

В присутствии 1% KF переэтерификация ТЭОС бутиловым, амиловым, гептиловым и дециловым спиртами проходит практически количественно за 5—10 ч. Соответствующие тетраалкоксисиланы были выделены после перегонки с выходом 95—97%.

Изучение каталитической активности  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{AlF}_3$  в реакции ТЭОС с амиловым спиртом при  $140^\circ$  показало, что они также катализируют реакцию переэтерификации, и их каталитическая активность уменьшается в следующей последовательности:  $\text{BaF}_2 > \text{AlF}_3 > \text{CaF}_2$  (рис. 1).



Изучение комплексных фторидов в этой реакции показало, что их каталитическая активность соизмерима с активностью фторидов металлов и уменьшается в ряду:  $K_2TiF_6 > NH_4BF_4 > KBF_4 > Na_2SiF_6$  (рис. 5).

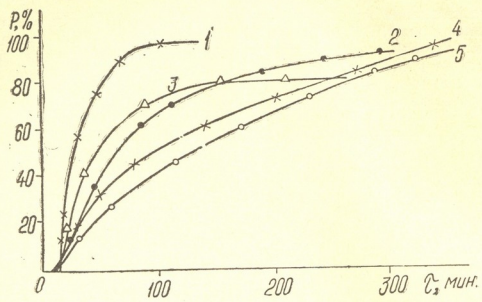


Рис. 4. Выход этилового спирта во времени в реакциях ТЭОС с амиловым (1), гептиловым (2), дециловым (3), β-хлорэтиловым (4) и бутиловым (5) спиртами в присутствии KF при температуре кипения реакционной смеси

С нашей точки зрения, каталитическая активность комплексных фторидов обусловлена нуклеофильной природой комплексного аниона и, как видно из приведенного ряда активности, существенно зависит от природы внешнего катиона, поскольку, например, активность  $NH_4BF_4$  значительно выше, чем активность  $KBF_4$ .

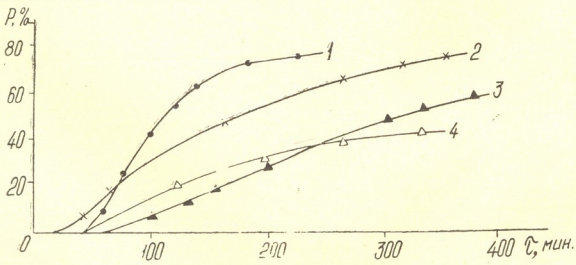


Рис. 5. Выход этилового спирта во времени в реакциях ТЭОС с амиловым спиртом в присутствии комплексных фторидов:  $K_2TiF_6$ (1),  $NH_4BF_4$ (2),  $KBF_4$ (3),  $Na_2SiF_6$ (4)

Если все исследованные фториды разместить в порядке уменьшения их каталитической активности ( $CsF > KF > K_2TiF_6 > NH_4BF_4 > BaF_2 > NaF > KBF_4 > Na_2SiF_6 > AlF_3 > CaF_2$ ), то можно видеть, что  $K_2TiF_6$  и  $NH_4BF_4$  превосходят по активности исследованные фториды металлов за исключением  $CsF$  и  $KF$ .

Таким образом, показано, что ионные и комплексные фториды являются активными катализаторами в реакции переэтерификации тет-





რეაქტივისა და მისი მისაღებად გამოიყენებოდა სხვადასხვა სახის მარილები და მათი მარილები. მათგან ყველაზე მეტად გამოიყენებოდა კალიუმის ფტორობორატი, რომელიც მისი მისაღებად გამოიყენებოდა სხვადასხვა სახის მარილები და მათი მარილები.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использовались: спирты марки «чда», осушенные над СаН<sub>2</sub>, фториды марки «чда», ТЭОС свежеперегнанный, хроматографически чистый.

**Синтез тетрабутоксисилана.** В реакционную колбу, снабженную дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещали 21,77 г (0,105 моля) ТЭОС, 56,7 г (0,765 моля) бутилового спирта, 0,4 г КF и нагревали до температуры кипения. При этом происходит выделение этилового спирта. Реакцию вели до исчезновения промежуточных продуктов при анализе реакционной смеси методом ГЖК. После перегонки выделяли 32,5 г (97%) тетрабутоксисилана с т. кип. 162—163°/20 мм и  $n_D^{20} = 1,4112$ . Данные лит. [6]:  $n_D^{20} = 1,4110$ .

**Синтез тетраамилоксисилана.** Аналогично приведенной методике из 21,77 г (0,105 моля) ТЭОС и 73 г (0,828 моля) амилового спирта в присутствии 0,2 г КF получали 38,2 г (97%) тетраамилоксисилана с т. кип. 154—155°/2 мм и  $n_D^{20} = 1,4210$ . Данные лит. [6]; т. кип. 153—156°/2 мм и  $n_D^{20} = 1,4210$ .

**Синтез тетрагептилоксисилана.** Аналогично из 21,77 г (0,105 моля) ТЭОС и 93,3 г (0,804 моля) гептилового спирта в присутствии 0,2 г КF получали 49,3 г (96,5%) тетрагептилоксисилана. Т. кип. 210—211°/2 мм и  $n_D^{20} = 1,4346$ . Данные лит. [6]; т. кип. 211°/2 мм и  $n_D^{20} = 1,4348$ .

**Синтез тетрадецилоксисилана.** Аналогично, из 21,77 г (0,105 моля) ТЭОС и 124,4 г (0,785 моля) децилового спирта в присутствии 0,7 г КF получали 62,2 г (95%) тетрадецилоксисилана, т. кип. 291—292°/2мм и  $n_D^{20} = 1,4453$ . Данные лит. [6]:  $n_D^{20} = 1,4455$ .

Аналогично проведены реакции переэтерификации ТЭОС в присутствии других ионных и комплексных фторидов металлов.

Тбилисский государственный университет  
Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило 15.11.1982

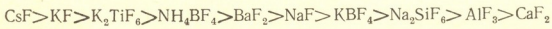
პ. პრიზოლოვ, ბ. კუზნეცოვა, ვ. კოპილოვი, ლ. ხანანაშვილი

იონური და კომპლექსური ფტორიდების კატალიზური აქტიურობა  
ტეტრაბუტოქსისილანის გადამეთერების რეაქციაში

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ იონური და კომპლექსური ფტორიდები აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენენ ტეტრაბუტოქსისილანის გადამეთერების რეაქციაში სხვადასხვა სპირტებთან. კერძოდ, ტეტრაბუტოქსისილანის გადამეთერების რეაქცია ბუთილის, ამილის, ჰეპტილისა და დეცილის სპირტების მეშვეობით 1% KF-ის თანაობისას პრაქტიკულად რაოდენობრივად წარიმართება (95—97% გამოსავლით) 5—10 საათის განმავლობაში.

დადგენილია, რომ იონური და კომპლექსური ფტორიდების აქტიურობა მცირდება შემდეგი თანამიმდევრობით:



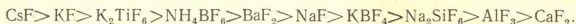
## CATALYTIC ACTIVITY OF ION AND COMPLEX FLUORIDES IN THE REACTION OF TRANSESTERIFICATION OF TETRAETHOXY SILANE BY ALCOHOLS

### Summary

It was shown that ion and complex fluorides are active catalytic systems for the process of transesterification of tetraethoxysilane by butyl-, amyl-, heptyl- and decylol.

The quantitative change of that reaction has been demonstrated (the yield of corresponding tetraalkoxysilanes is about 95—97% in 5÷10 hours).

It has been established that the catalytic activity of examined fluorides decreases in line:



### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Воронков М. Г., Жагата Л. А., ЖОХ, 1967, 37, 2764.
2. Андрианов К. А., Тартаковская Л. М., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 11, 2631.
3. Андрианов К. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Семенова Ж. Н., ЖОХ, 1975, 45, 112.
4. Андрианов К. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Сарфанова Л. М., Изв. АН СССР, сер. хим. 1975, № 6, 1443.
5. Müller R., Dathe C. Z. anorg. u. allgem. chem., 1965, 241, 41.
6. Bazant V., Chvalovsky V., Rathousky, J. Organosilikon compounds, Prague. Institute of the Chemical Fundamentals of the Czechosl. Acad. of Sci., 1973, V. 4.

УДК 547.759.3 : 5

Н. Н. ОВСЯННИКОВА, Ш. А. САМСОНИЯ, В. А. ВАСНЕВ, Н. Н. СУВОРОВ

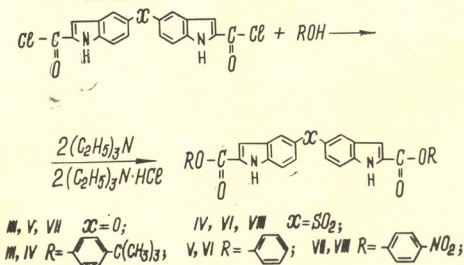
### НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ 2,2'-ДИОКСИКАРБОНИЛ-БИС- (5-ИНДОЛИЛ)ОКСИДА И -СУЛЬФОНА С ФЕНОЛАМИ

Известно, что индолсодержащие полимеры обладают биологической активностью [1, 2]. С целью получения полимеров, содержащих индольные фрагменты в цепи макромолекул, нами ранее осуществлен синтез полиарилатов акцепторно-каталитической поликонденсацией дихлорангидридов 2,2'-диоксикарбонил-бис(5-индолил)оксида (I) и 2,2'-диоксикарбонил-бис(5-индолил)сульфона (II) с различными бис-фенолами [3].

На основе полученных результатов было высказано предположение, что с ростом активности дихлорангидрида, то есть при переходе от I к II, возрастает вклад побочных реакций по СОСI-группам [3].

Для того, чтобы проверить это предположение, нами были исследованы некоторые закономерности акцепторно-каталитической конденсации дихлорангидридов I и II с фенолами различного строения, обладающими различной активностью ОН-групп. Данная реакция является модельной по отношению к акцепторно-каталитической поликонденсации в условиях, при которых были синтезированы индолсодержащие полиарилаты.

Конденсацию дихлорангидрида I и II с фенолом, п-третбутилфенолом и п-нитрофенолом проводили в ацетоне при 30° в присутствии триэтиламина.



Было найдено, что наряду с целевыми диэфирами III, IV и VI, за счет протекания реакции ацилирования первого положения индольного кольца [4] с выходом 10—30% образуются побочные олигомерные продукты самоацилирования (табл. 1), в частности, продукты IX и X выпадают из реакционной среды в осадок.



Строение и состав полученных олигомеров IX и X подтверждены данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Для соединения IX найдено, % : С 72,37; Н 2,98; N 9,85.  $C_{18}H_8O_3N_2$ . Вычислено, % : С 72,0; Н 2,67; N 9,33; а для соединения X найдено, % : С 62,48; Н 2,67; N 8,41;

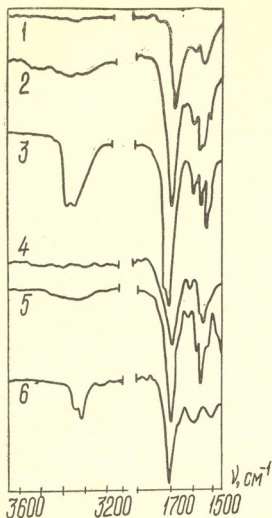
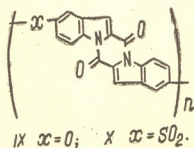


Рис. 1. ИК-спектры соединений: 1 — полидикетопиразиноиндол на основе дихлорангидрида II; 2 — полидикетопиразиноиндол X; 3 — 2,2'-ди(феноксикарбонил)-бис-(5-индолил)сульфон VI; 4 — полидикетопиразиноиндол на основе дихлорангидрида I; 5 — полидикетопиразиноиндол IX; 6 — 2,2'-ди(феноксикарбонил)-бис-(5-индолил) оксид V

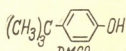

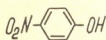
S 8,92.  $C_{18}H_8O_4N_2S$ . Вычислено, % : С 62,07; Н 2,3; N 8,04; S 9,2. В ИК-спектрах соединений IX и X в области 1715—1720  $cm^{-1}$  (см. рис.) присутствуют полосы поглощения, характерные для карбонильных



групп дикетопиразиноиндольного цикла [4]. Появление в спектре слабых полос поглощения в области 3460—3330  $cm^{-1}$  (NH-группы), по-видимому, связано с концевыми группами макромолекул, что указывает на невысокую молекулярную массу выделенных олигомеров [5]. В пользу сделанного предположения свидетельствуют невысокие приведенные вязкости олигомеров, равные 0,02—0,04 дл/г (0,05% растворы в  $H_2SO_4$ ).



Некоторые результаты синтеза индолсодержащих диэфиров

Исходные соединения		Синтезируемый диэфир	Выход продукта, %	
Дихлорангидрид	Фенол		Целевого индолсодержащего диэфира	Побочного diketопиразиноиндольного олигомера
I	 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ DMCO $\text{pK}_a = 13,9$	III	65	10
II		IV	42	27
I	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ DMCO $\text{pK}_a = 13,7$	V	42	21
II		VI	33	29
I	 $\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{OH}$ DMCO $\text{pK}_a = 10,1$	VII	93	не образуется
II		VIII	74	не образуется

Из данных табл. 1 видно, что при переходе от дихлорангидрида I к дихлорангидриду II, т. е. с ростом активности СОСI-групп, выход целевого продукта уменьшается, а выход побочного возрастает. Это означает, что рост активности СОСI-групп увеличивает вклад побочной реакции самоацилирования. С другой стороны, рост кислотности фенолов, который в данном случае адекватен росту активности ОН-групп [6], уменьшает вклад данной побочной реакции, что приводит к увеличению выхода целевого продукта. Так, в случае дихлорангидрида I при переходе от фенола к заметно более активному п-нитрофенолу выход индолсодержащего диэфира возрастает с 42 до 93%, а побочный продукт для реакции дихлорангидрида I с п-нитрофенолом выделить вообще не удалось.

Строение и состав синтезированных индолсодержащих диэфиров III—VII подтверждены данными спектров ПМР (табл. 2), ИК-, УФ- и элементного анализа (табл. 3).

Контроль за ходом реакций и чистотой соединений проводили на пластинках Silufol—254 методом ТСХ. ИК-спектры сняты на приборе UR—20 в вазелиновом масле, УФ-спектры — на спектрофотометре «Specord» в ТГФ, ПМР-спектры — на спектрометре CFT-20 «Varian», внутренний стандарт ТМС. Точность измерения химических сдвигов ± 0,2 м. д., констант спин-спинового взаимодействия ± 0,1 Гц.

2,2'-ди(п-третбутилфеноксикарбонил)-бис(5-индолил)оксид (III), 2,2'-ди(п-третбутилфеноксикарбонил)-бис(5-индолил)сульфон (IV), 2,2'-ди(феноксикарбонил)-бис(5-индолил)оксид (V), 2,2'-ди(феноксикарбо-


 Параметры ПМР-спектров соединений III — VIII в ДМСО —  $d_6$ 

Соединение	Величины химических сдвигов, $\delta$ (м. д.)											КССВ $J, \Gamma_{\text{ц}}$
	1H	3H	4H	6H	7H	2'H	3'H	4'H	5'H	6'H	CH <sub>3</sub>	
III	12,0 ш. с.	7,18 уш. с.	7,18 д	7,04 д. д.	7,47 д	7,43 д	7,13 д	—	7,13 д	7,43 д	1,31 с	$J_{48}=2,1, J_{67}=9,0,$ $J_{2'2'}=J_{6'6'}=8,6$
IV	12,4 ш. с.	7,50 уш. с.	8,39 д	7,76 д. д.	7,60 д	7,44 д	7,16 д	—	7,16 д	7,47 д	1,31 с	$J_{48}=1,5, J_{67}=9,5,$ $J_{23}=J_{54}=8,8.$
V*	11,9 ш. с.	7,2÷7,6									—	—
VI	12,4 ш. с.	7,53 с	8,40 д	7,70 д. д.	7,31 д	7,2÷7,4				—	$J_{48}=0,9, J_{67} \approx 8$	
VII	12,3 ш. с.	7,38 уш. с.	7,22 д	7,15 д	7,55 д	7,64 д	8,36 д	—	8,36 д	7,64 д	—	$J_{48}=1,9, J_{67}=8,5,$ $J_{2'2'}=J_{6'6'}=8,8$
VIII	12,5 ш. с.	7,63 д	8,43 д	7,78 д. д.	7,60 д	7,60 д	8,30 д	—	8,30 д	7,60 д	—	$J_{13}=0,7, J_{48}=1,4,$ $J_{67}=9,0, J_{23}=J_{54}=J_{55}=9,2$

\* В спектре наблюдается наложение сигналов фенильных протонов на сигналы ароматических протонов индола.





Физико-химические характеристики индолсодержащих диэфиров III — VIII

Соединение	t пл., °C	УФ-спектр, λ <sub>max</sub> nm (lg ε)	ИК-спектры, см <sup>-1</sup>		Данные элементного анализа, %								
			NH	C=O	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
					C	H	N	S		C	H	N	S
III	290—291	222 (4,65); 305 (4,69)	3420; 3340	1730; 1715	76,42	6,25	4,77	—	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	76,00	6,00	4,67	—
IV	251—253	214 (4,49); 263 (4,79); 312 (4,56)	3330	1750 пл.; 1740	70,53	5,67	4,47	5,11	C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	70,37	5,56	4,32	4,94
V	246—247	227 (4,62); 304 (4,76)	3370; 3340; 3320	1720	73,65	3,98	5,42	—	C <sub>33</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	73,77	4,1	5,74	—
VI	271—273	253 (4,91); 306 (4,69); пл. 316 (4,68)	3420; 3390	1760; 1740	66,95	3,48	5,29	6,00	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	67,16	3,73	5,22	5,97
VII*	265—267	217 (4,62); 308 (4,68)	3260	1740	62,43	2,94	9,89	—	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	62,28	3,11	9,68	—
VIII*	273—275	216 (4,51); 264 (4,71); 317 (4,70)	3420 пл.; 3330	1750	57,45	2,71	8,43	4,95	C <sub>30</sub> H <sub>14</sub> O <sub>10</sub> N <sub>4</sub> S	57,51	2,87	8,95	5,11

\* ИК-спектры сняты в таблетках KBr



ნილ)-ბის(5-ინდოლილ)სულფონ(VI), 2,2'-დი(პ-ნიტროფენოქსიკარბონილ)-ბის(5-ინდოლილ)ოქსიდ(VII) და 2,2'-დი(პ-ნიტროფენოქსიკარბონილ)-ბის(5-ინდოლილ)სულფონ(VIII) სინთეზირდნენ შემდეგნაირად: კ რაствору 2 მმოლ ფენოლა და 2 მმოლ ტრიეთილამინა ვ 5 მლ აბს. აცეტონა პრი პერემეშვანა ვი დობაქვანთ 1 მმოლ დიქლორანჰიდრიდა. Ⴢერეზ 1 Ⴢ ვუპაქვიშ აოსადოქ აქფილტროვუქვანთ და პრომუქვანთ აცეტონოქ, Ⴢათემ ვოდოქ დუა აუდალენა ქლორჰიდრატა ტრიეთილამინა. ნა ფილტრე აოსატეაქ პობოქნიქ პროდუქტ რეაქციი. ფილტრატ (აცეტონოვოქ რაქვორ) Ⴢაქტიქო უპარიქვანთ. Ⴢელე-ვოქ პროდუქტ აოსაქვანთ ეფიროქ. აოსადოქ პრომუქვანთ ჰექსანოქ და სუ-ქაქთ ვაკუუქე.

Тбилисский государственный университет

Поступил 04.09.1983

ბ. ოვსიანიკოვა, შ. სამსონია, ვ. ვასნევი, ნ. სუვოროვი

2,2'-დიოქსიკარბონილ-ბის-(5-ინდოლილ)ოქსიდის და -სულფონის  
დიქლორანჰიდრიდების ფენოლებთან ურთიერთქმედების  
ზოგიერთი კანონზომიერებაანი

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია 2,2'-დიოქსიკარბონილ-ბის(5-ინდოლილ)ოქსიდის და -სულფონის დიქლორანჰიდრიდების რეაქციები სხვადასხვა აგებულების ფენოლებთან.

დადგენილია, რომ დიქლორანჰიდრიდების რეაქციისუნარიანობის ზრდასთან ერთად იზრდება თანამდე პროცესების წილი, რაც ხელს უწყობს დიქლორანჰიდრიდების თვითაცილირების პროდუქტის წარმოქმნას. ფენოლის მუავიანობის ზრდა იწვევს თანამდე პროცესების შემცირებას და შესაბამისად მიზნობრივი პროდუქტის გამოსავლიანობის გაზრდას.

სინთეზირებული ნივთიერებების აგებულება და შედგენილობა დადგენილია კვლევის სპექტრალური მეთოდებით და ელემენტური ანალიზით.

N. N. OVSIANIKOVA, SH. A. SAMSONIA, V. A. VASNEV, N. N. SUVOROV

## SOME REGULARITIES IN INTERACTION OF DICHLORANHYDRIDES OF 2,2'-DIOXYCARBONYL-BIS(5-INDOLYL)OXYDE AND -SULPHONE WITH PHENOLS

### Summary

Some regularities of acceptor-catalytic condensation of dichloranhydrides of 2,2'-dioxycarbonyl-bis (5-indolyl) oxyde and sulphone with phenols of different structure and activity of OH-groups have been studied.

It is shown that the growth of activity of chloranhydrous groups leads to the increase of by-processes with the formation of self-acylation products.

The increase of acidity of phenols results in decrease of by-processes and increase of main product yield.

The structure of synthesized substances was established by spectral methods and elementary analysis.

1. Bandurski R. S. Biogenesis of Plant, New-York—London, 1973, p. 279.
  2. Ueda M., Bandurski R. S. Plant Physiol., 44, 1969, p. 1175.
  3. Овсянникова Н. Н., Самсония Ш. А., Васнев В. А., Суворов Н. Н. Высокомолекул. соед., 26А, 1984, № 1, с. 186.
  4. Коршак В. В., Суворов Н. Н., Русанов А. Л., Самсония Ш. А., Нгуи Хью Динь, Овсянникова Н. Н. Докл. АН СССР, 275, 1984, № 5, с. 123.
  5. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд. «Мир». М., 1966, с. 355.
  6. Коршак В. В., Васнев В. А., Богатков С. В., Тарсов А. И., Виноградова С. В. Реакц. способность органич. соед., 10, 1973, № 2, с. 375.
-

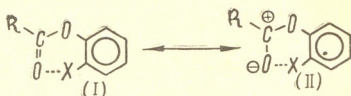


ДК 547.582.2

Р. Д. КАЦАРАВА, Т. М. КАРТВЕЛИШВИЛИ, Д. П. ХАРАДЗЕ,  
 М. М. ЗААЛИШВИЛИ

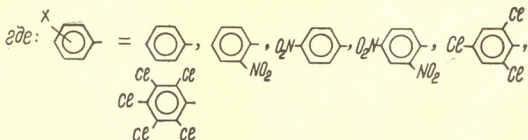
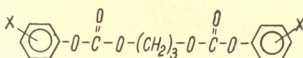
### ИК-СПЕКТРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ

Ранее нами, при изучении ИК-спектров замещенных фениловых эфиров ди- и монокарбоновых кислот [1, 2] в среде органических растворителей было высказано предположение, что существенное влияние на частоту валентного колебания карбонила сложноэфирной связи ( $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ ) оказывает взаимодействие (через пространство) электронных систем орто-заместителей с атомом кислорода карбонильной группы, приводящее к уменьшению вклада резонансной структуры (II)



и, соответственно, увеличению частоты  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ .

С целью дальнейшей проверки указанного соображения, мы решили изучить ИК-спектры другого класса соединений — замещенных бис-фенилкарбонатов диолов, представляющих собой смешанные алкилароматические эфиры угольной кислоты. В частности, были изучены замещенные бис-фенилкарбонаты пропандиола-1,3:



Спектры снимали в среде диоксана и диметилформаида (ДМФ). Полученные результаты приведены в таблице 1. Тут же приводятся и зна-

Значения  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  замещенных бис-фенилкарбонатов пропандиола-1,3 и бис-фениладипинатов [1] ( $c=0,125$  моль/л).

Э Ф И Р	$\bar{\nu}_{\text{CO}} \pm 2, \text{ см}^{-1}$	
	Диоксан	ДМФ
Бис-(карбофенокси)-пропандиол-1,3	1764	1759
Дифениладипинат	1760	1749
Бис-/о-нитро(карбофенокси)/пропандиол-1,3	1774	1770
Бис-(о-нитрофенил)адипинат	1774	1766
Бис-/п-нитро(карбофенокси)/пропандиол-1,3	1767	1766
Бис-(п-нитрофенил)адипинат	1764	1761
Бис-/2,4-динитро(карбофенокси)/пропандиол-1,3	1777	1775
Бис-(2,4-динитрофенил)адипинат	1782	1776
Бис-/2,4,6-трихлор(карбофенокси)/пропандиол-1,3	1775	1776
Бис-(2,4,6-трихлорфенил)адипинат	1777	1775
Бис-/пентахлор(карбофенокси)/пропандиол-1,3	1776	н/р
Бис-(пентахлорфенил)адипинат	1784	н/р

н/р — не растворим при комнатной температуре.

чения  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  незамещенного бис-(карбофенокси)-пропандиола-1,3, сравнение которых с  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  замещенных бис-карбонатов показывает, что введение электроноакцепторных заместителей в бензольное кольцо в целом повышает  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ ; однако рост этот более ощутим при наличии орто-заместителей. Графическое представление зависимости  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  от  $\text{pK}_a$  соответствующего фенола (рис. 1) показывает, что она имеет характер, аналогичный найденному ранее для замещенных фениловых эфиров карбоновых кислот [1, 2]. Для наглядности в таблице приведены значения  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  близких по строению замещенных бис-фениладипинатов [1], зависимость которых от  $\text{pK}_a$  фенола также представлена графически на рисунке. Полученные данные свидетельствуют в пользу высказанного ранее предположения о влиянии пространственного поля орто-заместителя на карбонильную группу эфирной связи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Бис-/п-нитро(карбофенокси)/-пропандиол-1,3.** К  $2,78 \cdot 10^{-3}$  кг (0,02 мол.) п-нитрофенола при комнатной температуре приливали 30 мл сухого хлорбензола и 2,8 мл (0,02 мол.) триэтиламина (ТЭА). После полного растворения п-нитрофенола раствор охлаждали до 258—263 К и медленно, по каплям приливали раствор  $2,01 \cdot 10^{-3}$  кг (0,01 мол.) бис-хлорформата пропандиола—1,3 в 10 мл хлорбензола. После добавления всего количества бис-хлорформата, реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, охлаждение прекращали и перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 1 ч. Продукт вместе с солянокислым триэтиламином выпадает в осадок, который отфильтровывали, а для удаления солянокислого триэтиламина промывали этиловым спиртом и сушили. Получается практически чистое белое кристаллическое вещество с т. пл. 404—405 К, выход 71%; после перекристаллизации из толуола т. пл. 405—406 К. Элементный анализ;

найдено, %: С = 50,16; Н = 3,23; N = 6,64; вычислено  $C_{17}H_{14}N_2O_{10}$ , %: С = 50,25; Н = 3,45; N = 6,90.

**Бис-о-нитро(карбофенокси)/пропандиол-1,3.** Синтез осуществляли в соответствии с вышеописанной методикой, с той разницей, что вместо п-нитрофенола использовали о-нитрофенол. Продукт получается в растворе, поэтому реакционную смесь отфильтровывали от выпавшего солянокислого ТЭА, осадок промывали небольшими порциями хлорбен-

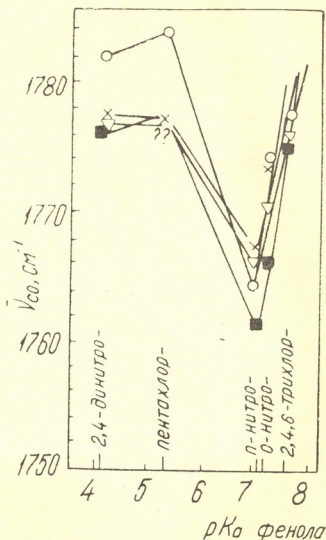


Рис. 1. ИК-спектры замещенных дифениладипинов в диоксане (○) и ДМФ (■) и дифенилкарбонатов пропандиола-1,3 в диоксане (x) и ДМФ (▽).

зола. Объединенный фильтрат упаривали в вакууме. Получается белое кристаллическое вещество с т. пл. 343—347 К, выход 83%; после перекристаллизации из смеси толуола с эфиром т. пл. 355—356 К. Элементный анализ: найдено, %: С = 49,98; Н = 3,71; N = 6,26; вычислено для  $C_{17}H_{14}N_2O_{10}$ , %: С = 50,25; Н = 3,45; N = 6,90.

**Бис-/2,4-динитро(карбофенокси)/пропандиол-1,3.** Синтез осуществляли в соответствии с вышеописанной методикой, с той разницей, что вместо п-нитрофенола использовали 2,4-динитрофенол. Продукт получается в осадке вместе с солянокислым ТЭА; осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и сушили. Получается практически чистое белое кристаллическое вещество с т. пл. 360—361 К, выход 65%; после перекристаллизации из смеси толуола с гексаном т. пл. 361—



363 К. Элементный анализ: найдено, %: С=40,96; Н=2,21; N=11,26; вычислено для  $C_{17}H_{12}N_4O_{14}$ , %: С = 41,13; Н = 2,42; N = 11,29.

**Бис-/2,4,6-трихлор(карбофенокси)-пропандиол-1,3.** Синтез осуществляли в соответствии с вышеописанной методикой, с той разницей, что вместо п-нитрофенола использовали 2,4,6-трихлорфенол. Продукт реакции в растворе. Реакционную смесь отфильтровывали от выпавшего солянокислого ТЭА, осадок промывали небольшими порциями хлорбензола. Объединенный фильтрат упаривали в вакууме. Получается белое кристаллическое вещество с т. пл. 380—383 К, выход 50%; после перекристаллизации из гексана т. пл. 383—385 К. Элементный анализ: найдено, %: С = 38,92; Н = 1,76; Cl = 40,44; вычислено для  $C_{17}H_{10}O_6Cl_6$ , %: С = 39,00; Н = 1,91; Cl = 40,73.

**Бис-/пентахлор(карбофенокси)-пропандиол-1,3.** Синтез осуществляли в соответствии с вышеописанной методикой, с той разницей, что вместо п-нитрофенола использовали пентахлорфенол. Продукт выпадает из реакционного раствора вместе с солянокислым ТЭА. Осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и сушили. Получается белое кристаллическое вещество с т. пл. 447—449 К, выход 75%; после перекристаллизации из смеси толуола с гексаном т. пл. 449—451 К. Элементный анализ: найдено, %: С=30,78; Н=0,76; Cl=53,38; вычислено для  $C_{17}H_6O_6Cl_{10}$  %: С=30,86; Н=0,91; Cl=53,71.

**Бис(-карбофенокси)-пропандиол-1,3.** Синтез осуществляли в соответствии с методикой, приведенной выше, используя фенол вместо п-нитрофенола. Продукт реакции в растворе. Реакционную смесь отфильтровывали от выпавшего солянокислого ТЭА, осадок промывали небольшими порциями хлорбензола. Объединенный фильтрат упаривали в вакууме. Получается белое кристаллическое вещество с т. пл. 323—325 К. Выход 83%; после перекристаллизации из смеси толуола с гексаном т. пл. 325—326 К, лит. т. пл. 326—328 К [3].

ИК-спектры снимали при комнатной температуре на приборе «Spexord 71 IR». При определении  $\nu_{CO}$  в качестве стандартных использовали полосы  $1601\text{ см}^{-1}$  и  $1944\text{ см}^{-1}$  полистирола.

Институт физиологии АН ГССР Поступило 15.02.1983

რ. ძაძარავა, თ. ძარბილაძე, ლ. ხარაძე, მ. ზაალიშვილი

ჩანაცვლებული ალკილარომატული კარბონატების ინფრა-წითელი სპექტრები

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია პროპანდიოლ-1,3-ის *o*-, *p*-ნიტრო-, 2,4-დინიტრო-, 2,4,6-ტრიტლორ-, პენტაქლორბისფენილკარბონატების ინფრა-წითელი სპექტრები კარბონილის ჯგუფის ვალენტური რხევის ( $\nu_{CO}$ ) უბანში. მიღებული შედეგები კარბონის მუყავების ჩანაცვლებული ფენილის ეთერების შესწავლისას აღასტურებს ჩვენს მიერ ადრე გამოთქმულ მოსაზრებას, რომ  $\nu_{CO}$  -ს სიდიდესე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ორთოჩამნაცვლებლების ელექტრონული სისტემების სივრცითი ურთიერთქმედება კარბონილის ჯგუფის ქანგბადის ატომთან.



## IR-SPECTRA OF SUBSTITUTED ALKYLAROMATIC CARBONATES

### Summary

IR-spectra were studied in the range of frequencies of carbonyl valent oscillations ( $\nu_{\text{CO}}$ ) of substituted *o*-, *p*-nitro-, 2,4-dinitro-, 2,4,6-trichlor-, pentachlor-bisphenylcarbonates of propanediol-1,3 in the medium of organic solvents (dioxane, dimethylformamide). The obtained results agree with a previous assumption (made while studying substituted phenyl esters *o*-carboxylic acids) that the interaction via space of electron systems of ortho-substituents with carbonyl oxygen considerably affects the values of  $\nu_{\text{CO}}$ .

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кацарова Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Известия АН ГССР, серия хим. (1982), 8, № 1, 13.
  2. Кацарова Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Известия АН ГССР, серия хим. (1982), 8, № 3, 181.
  3. Михеев В. В., Светлаков Н. В., Гаринев Р. М., Неустроева Т. С. Рукопись. Депонирована НИИТЭХИМ, Черкассы (1981).
-

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67 : 543.5

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, В. С. БОКШТЕЙН, Г. В. МАЙСУРАДЗЕ, М. В. АСТАХОВ,  
З. И. ХВТИСИАШВИЛИ

### МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ

Свойства цеолитов в значительной мере зависят от природы катионов, компенсирующих отрицательный заряд каркаса. Введение в цеолит путем ионного обмена различных катионов приводит к существенным изменениям их термической и кислотной стойкости [1—5]. Геометрическое модифицирование цеолитов ионным обменом приводит к изменению и молекулярно-ситовых свойств.

Известно, что свойства цеолитов зависят как от свойств катионов, так и от мест их расположения в каркасе цеолита. Однако до настоящего времени для многих типов цеолитов (особенно для природных) места расположения катионов (особенно многовалентных), компенсирующих заряд решетки, изучены недостаточно хорошо. Отсутствие такой рода информации затрудняет как получение цеолитов с наперед заданными свойствами, так и научно-обоснованное использование цеолитов в различных промышленных процессах.

В некоторых природных, а также в специально приготовленных синтетических цеолитах, в качестве компенсирующих катионов содержатся катионы двух- и трехвалентного железа. Наличие катионов железа в цеолите дает возможность применить наряду с традиционными методами исследования мессбауэровскую спектроскопию.

Мессбауэровская спектроскопия позволяет получить уникальную информацию о зарядовом состоянии ионов железа, поскольку гамма-резонансные спектры поглощения металлического, двух- и трехвалентного железа существенно отличаются. Изучая тонкую структуру спектров, можно получить сведения о симметрии электронного распределения в окрестности иона железа, следовательно, о характере его взаимодействия с соседними ионами, с молекулярно и хемосорбированной водой и о степени локального искажения решетки. Немногие ранее проведенные мессбауэровские исследования дали возможность в некоторых случаях обсудить помимо зарядового состояния вопрос о локализации катионов железа в каркасе цеолитов, а также роли катионов в процессах адсорбции и катализа на железосодержащих цеолитах [6—10].

В данной работе исследовались синтетические цеолиты типа NaX и NaY, содержащие наряду с другими катионами также катионы железа. Ионный обмен проводили по известной методике, разработанной в лаборатории физической химии Института физической и органической химии АН ГССР.

В полученных образцах содержание ионов железа составляло для цеолитов типа X — 2,7% и типа Y — 2,9% по массе. В работе также исследовались грузинский клиноптилолит (месторождение Дзегви, участок Хекордула) и кубинские природные железосодержащие цеолиты: клиноптилолит-гейландит и мordenит, образцы которых были

любезно предоставлены Национальным центром физических исследований (Куба).

Для сравнительного изучения железосодержащих природных и железосодержащих синтетических цеолитов применялся метод мессбауэровской  $\gamma$ -резонансной спектроскопии.

Для проведения исследований цеолиты растирали в ступке, просеивали, брали навески образцов с массой на единицу площади от 0,12 до 0,22 г/см<sup>2</sup>. Мессбауэровские спектры регистрировались на приборе ЯГРС—4; определялись число линий, изомерные сдвиги и квадрупольное расщепление. Далее в нашей работе изомерные сдвиги приведены относительно нитропрусида натрия. Ошибка в определении изомерных сдвигов составляла  $\pm 0,015$  мм/с, квадрупольного расщепления  $\pm 0,03$  мм/с.

Известно, что в цеолитах процесс дегидратации-регидратации существенно влияет на локальное окружение катионов внутри кристаллической решетки цеолитов. Соответственно деформируется электронное облако и меняются параметры мессбауэровских спектров поглощения. Процесс дегидратации был исследован с помощью дериватографического (ТГА) анализа и дифференциальной калориметрии (ДТА) (оба прибора фирмы Dupont).

Подготовка цеолитов заключалась в том, что цеолиты X и У нагревались до 300° в течение 4-х часов, а природные цеолиты — до 500° в течение 4-х часов и заливались парафином.

Из дериватографических измерений следует, что при нагреве X и У цеолитов и клиноптилолита с 40° до 700° на воздухе вес образцов соответственно уменьшается на 23,6%, 24,1%, 12,2% (рис. 1 а, б, в). Скорость дегидратации на синтетических цеолитах максимальна при температуре около 150°, а для клиноптилолита около 90°.

В случае клиноптилолита на кривой скорости убыли массы наблюдаются три максимума: первый — при 85°, второй — при 150°, третий — около 200°.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований на дифференциальном калориметре (рис. 2 а, б, в). Для клиноптилолита были найдены три минимума, соответствующие наибольшему поглощению тепла при температурах 90°, 150° и около 200°. После охлаждения образца на воздухе до 70° и повторного нагрева на калориметрических кривых присутствует только один минимум, смещенный в область более высоких температур (260°). Минимумы на калориметрических кривых, полученных для синтетических цеолитов X и У, наблюдаются при температурах более низких, чем пики на дериватографических кривых скорости убыли массы (116° и 105°). После повторного нагрева эти температуры соответственно равны 127° и 136°. По-види-

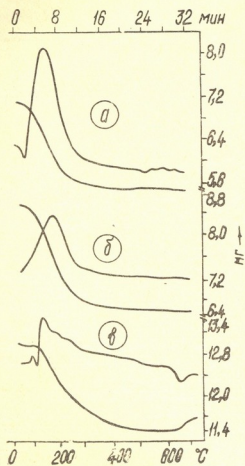


Рис. 1. Кривые ТГА: а) цеолит типа X с содержанием ионов железа 2,7% по массе, б) цеолит типа У с содержанием ионов железа 2,9% по массе, в) клиноптилолит месторождения Дзевги, участок Хекордзула



тому, первые два пика на кривых ТГА и ДТА соответствуют молекулярно сорбированной воде [4], а третий пик — хемосорбированной, которая дает пики и при повторных нагревах. В случае синтетических цеолитов единственный пик связан, по-видимому, с хемосорбированной водой, поскольку он остается при повторных нагревах.

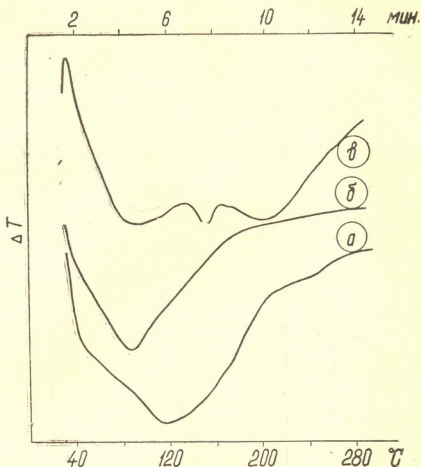


Рис. 2. Кривые ДТА: а) цеолит типа X с содержанием ионов железа 2,7% по массе, б) цеолит типа У с содержанием ионов железа 2,9% по массе, в) клиноптилолит месторождения Дзегви, участок Хекордула

Результаты мессбауэровских исследований гидратированных и дегидратированных образцов цеолитов приведены в таблице 1 и на рис. 3.

Анализ результатов мессбауэровских, дериватографических и калориметрических исследований позволяет сделать некоторые заключения о расположении катионов железа в решетке цеолитов и об изменениях, происходящих с ними в результате дегидратации-регидратации при нагреве и охлаждении.

1. Во всех случаях компенсирующие катионы железа присутствуют в виде трехвалентного иона  $Fe^{3+}$ , о чем можно судить по величине изомерных сдвигов (0,57—0,62 мм/с).

2. Обращает на себя внимание большая величина квадрупольного расщепления, равная в исходном состоянии 0,62—0,69 мм/с (X и У цеолиты) и 0,98—1,14 мм/с (клиноптилолит). Известно, что ион  $Fe^{3+}$  обладает высокой симметрией электронного распределения и обычно не дает большого квадрупольного расщепления. Полученные нами данные позволяют сделать вывод о сильной асимметрии электронного распределения в окрестности катиона  $Fe^{3+}$  в цеолитах, связанной с особенностями состава и структуры цеолитов. Большая величина квадру-



Квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг исходных и обработанных цеолитов

Образцы цеолитов	Обработка	Изомерный сдвиг, $\pm 0,015$ мм/с	Квадрупольное расщепление, $\pm 0,003$ мм/с	Примечание
X	Исходный	0,58	0,69	
	Дегидратация $T=300^\circ$	0,57	1,03	дублет—линии 1—4
	=4 час	0,61	0,74	дублет—линии 2—3
У	Исходный	0,58	0,62	
	Дегидратация $T=300^\circ$	0,60	0,82	дублет—линии 1—4
	=4 час	0,60	0,78	дублет—линии 2—3
Клинопти- лолит (Хе- кордула)	Исходный	0,62	1,14	дублет—линии 1—4
	Дегидратация $T=600^\circ$	0,57	0,98	дублет—линии 2—3
	=4 час	0,60	1,25	
Кубинский клинопти- лолит — гейландит	Исходный	0,61	0,37	
	Дегидратация $T=600^\circ$	0,64	1,22	
	=4 час			
Кубинский морденит	Исходный	0,62	0,40	
	Дегидратация $T=600^\circ$	0,72	1,33	дублет—линии 1—4
	=4 час	0,68	0,98	дублет—линии 2—3

полного расщепления в клиноптилолите по сравнению с синтетическими цеолитами является следствием особенностей его строения, в частности, по-видимому, меньшего объема полостей или микропор. Характерно, что в результате дегидратации-регидратации квадрупольное расщепление во всех случаях растет, особенно сильно на синтетических цеолитах. По-видимому, в процессе нагрева ионы железа диффундируют и меняют свое положение в каркасе цеолита.

В кубинских природных цеолитах исходная величина квадрупольного расщепления значительно меньше, что указывает на более симметричную форму электронного облака. Однако после дегидратации-регидратации квадрупольное расщепление также сильно возрастает.

3. Мессбауэровские спектры позволяют идентифицировать два типа катионов железа в клиноптилолите — два дублета в спектре. Судя по данным ТГА и ДТА, можно предположить, что первый дублет соответствует железу, окруженному хемосорбированной водой (остается после нагрева и охлаждения), а второй — молекулярно сорбированной. В первом положении квадрупольное расщепление больше вследствие большей силы взаимодействия с молекулами воды.

Наибольший интерес представляет вопрос о местах расположения катионов железа разного типа и их изменения в результа-

те диффузии. В настоящее время мы не располагаем достаточным количеством данных для ответа. По-видимому, наиболее важными в этом плане представляются мессбауэровские исследования нагрева и ох-

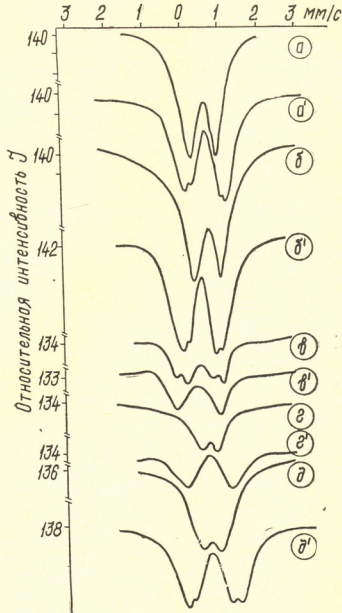


Рис. 3. Мессбауэровские спектры гидратированных и дегидратированных образцов: а) цеолит типа X с содержанием ионов железа 2,7% по массе. а<sup>1</sup>) дегидратированный, б) цеолит типа У с содержанием ионов железа 2,9% по массе. б<sup>1</sup>) дегидратированный, в) клиноптилолит месторождения Дзегви, участок Хекордзула, в<sup>1</sup>) дегидратированный, г) кубинский клиноптилолит-гейландит, г<sup>1</sup>) дегидратированный, д) кубинский морденит, д<sup>1</sup>) дегидратированный

лаждения (дегидратация-регидратация) в вакууме и контролируемых атмосферах с одновременным изучением адсорбции.

რკინაშემცველი ცეოლითების მისაზომი კვლევა

რეზიუმე

ჩატარდა რკინაშემცველ სინთეზური და ბუნებრივი ფოქაზიტის ტიპის ცეოლითების, კლინოპტილოლითის, გეილანდიტის და მორდენიტის ანალიზი მესბაუერის, დერივატოგრაფიული და კალორიმეტრიული მეთოდებით.

მიღებული შედეგების განზოგადოება გეჩვენებს, რომ რკინის კატიონები იმყოფებიან სამეალენტო მდგომარეობაში და ცეოლითების კრისტალურ მესერში იკავებენ ორი ტიპის პოზიციას.

G. V. TSITSISHVILI, V. S. BOKSHEIN, G. V. MAISURADZE, M. V. ASTAKHOV,  
Z. I. KHVTISIASHVILI

MOSSBAUER INVESTIGATION OF Fe-CONTAINING ZEOLITES

Summary

Analysis of Fe-containing synthetic and natural forms of zeolites of faujasite, clinoptilolite, heulandite and mordenite type has been carried out. The analysis of the above mentioned zeolites has been carried out by Mossbauer, derivatographic and calorimetric methods.

It has been established that Fe cations are in trivalent state and occupy the two types of places in a zeolite framework.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М., изд. «Мир», 1976.
2. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. Ленинград, изд. «Наука», 1980.
3. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах, М., изд. «Мир».
4. Чарквиани М. К., Цицишвили Г. В., Цинцкаладзе Г. П. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита, Тбилиси, изд. «Мецნიერება», 1977, 90.
5. Танабе К. Твердые кислоты и основания, М., изд. «Мир», 1973.
6. Пионтковская М. А., Еременко А. М. и др. Известия АН БССР, сер. химическая, 2, 1966, 72.
7. Garten R. L., Delgass W. N., Budart M. J. of Catal., 1970, 18, 2970.
8. Delgass W. N., Garten R. L. J. of Phys. Chem., 1969, 73, 2790.
9. Gao Zi, Rees Lovat. Zeolites, 1982, 2, №3. 215.
10. Pearce, Mortier, J. of Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 77, №4, 1981, 937.

УДК 549.057 + 543.544

Т. А. ЧУМБУРИДЗЕ, А. Н. МАГЛАПЕРИДЗЕ

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОРДЕНИТОВ И КЛИНОПТИЛОЛИТОВ С РАЗНОЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

В [1] показано, что синтез цеолитов возможен из высокорреакционноспособных неорганических веществ в сравнительно мягких условиях эксперимента. Известно, что синтез цеолитов может быть осуществлен на основе глины и ряда аморфных алюмокремневых минералов [1, 2]. Катионообменные формы цеолитов обычно получают путем ионного обмена из исходных натриевых образцов [3], хотя в последние годы появились работы, посвященные непосредственному синтезу катионообменных форм [4, 5].

В настоящем исследовании приведены данные по изучению хроматографических свойств морденитов и клиноптилолитов, синтезированных на основе алюмосиликатного минерального сырья. Кроме того, образцы, содержащие катионы различных металлов, были получены в результате непосредственного синтеза, без использования реакции ионного обмена [4].

Показано [6—8], что как синтетические мордениты, так и морденит- и клиноптилолитсодержащие породы могут быть использованы в основном для газохроматографического разделения модельных систем, состоящих из кислорода, азота, аргона, окиси углерода и метана. Объектами изучения были синтезированные методом прямой гидротермальной кристаллизации мордениты и клиноптилолиты, содержащие разнозарядные катионы: NaM, SrM, CdM, CrM, ScM, LiKл и LiSrKл.

Эксперименты проводились на хроматографе фирмы «Carlo Erba» модели GV—200. Из полученных образцов цеолитов без добавления связующего были приготовлены гранулы зернением 0,5—1,25 мм, которые загружались в хроматографическую колонку. Длина U-образной колонки — 50 см, диаметр — 5 мм. В колонке гранулы цеолитов подвергались активации в потоке газа-носителя (гелия) при температуре нагрева 450° в течение одного часа. Цеолиты, содержащие трехвалентные катионы Sc<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>, характеризуются высокими энергиями гидратации, поэтому требуют более жесткой активации нагревом колонки при 450° в течение пяти часов. Температура колонки, при которой проводился эксперимент, была 20°, а скорость газа-носителя — 100 мл/мин. Детектор работал по принципу измерения теплопроводности. Модельной смесью служила система, состоящая в основном из Ar—O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>—CH<sub>4</sub>—CO.

На основании полученных экспериментальных данных были вычислены величины удельных удерживаемых объемов вышеприведенных соединений как на синтезированных образцах цеолитов, так и на представительных образцах Горьковского опытного завода ВНИИ НП и их катионообменных формах (табл. 1).



Величины удельных удерживаемых объемов аргона, кислорода, азота, окиси углерода и метана на различных образцах морденитов и клиноптилолитов

Газ	Опытный образец							Заводской образец		
	NaM	SrM	CdM	CrM	ScM	LiKл	LiSrKл	NaM	SrM	CdM
Ar	1,4	2,1	2,4	2,5	3,6	0,75	0,2	—	5,9	—
O <sub>2</sub>	3,0	3,4	4,5	2,5	4,5	4,4	0,4	3,3	6,7	3,7
N <sub>2</sub>	6,0	15,6	11,0	10,6	14,1	8,7	0,7	14,0	62,8	11,3
CH <sub>4</sub>	1,1	1,8	4,4	11,9	7,5	1,5	0,4	26,7	102,4	22,2
CO	45,0	123,5	54,0	62,5	66,7	93,5	11,0	64,0	650,0	208,5

Как видно из табличных данных, природа катиона, в частности, Sr<sup>2+</sup>, оказывает влияние на адсорбционную способность цеолитов, в особенности, на величину удерживаемых объемов окиси углерода. Неидентичность поведения образцов, по-видимому, можно связать как с исходным сырьем, так и с условиями кристаллизации. Резкое уменьшение удерживаемых объемов метана на опытных образцах — натрий-, стронций- и кадмий-формах морденита следует, по всей вероятности, приписать расположению катионов в полостях цеолита, вызывающему экранирование входных окон, что, таким образом, приводит к диффундированию метана по «внешней» поверхности.

Более низкие величины удерживаемых объемов исследованных соединений на литий-стронциевом клиноптилолите по сравнению с другими испытанными образцами следует связать с некоторым нарушением кристаллической структуры литий-стронциевого клиноптилолита, а также с экранирующим влиянием катионов лития и стронция, вызывающим сужение входных окон клиноптилолита. Установлена выраженная селективность литийсодержащего клиноптилолита по отношению к окиси углерода.

Что же касается образцов CrM и ScM, содержащих трехвалентные катионы Cr<sup>3+</sup> и Sc<sup>3+</sup>, то здесь ожидался более значительный рост удерживаемых объемов, в особенности, для азота и окиси углерода. Полученные нами результаты, можно объяснить тем обстоятельством, что в связи с чрезвычайно высокой гидрофильностью вышеуказанных катионов происходит их неполная дегидратация, несмотря на пятичасовую активацию при 450°. По всей вероятности, эти мордениты требуют более жесткой активации с нагревом колонки при ~ 550—650° для полного удаления экранирующих трехвалентные катионы молекул воды, однако термоактивация ограничена возможностями использованного нами хроматографа.

Разница в свойствах морденитов с разнозарядными катионами накладывает определенный отпечаток на характер разделения отдельных бинарных смесей (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты разделения (K<sub>1,δ</sub>) и критерии селективности (K<sub>c</sub>) бинарных смесей Ar—O<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> на морденитах

Бинарная смесь	Опытный образец						Заводской образец					
	NaM		SrM		CdM		NaM		SrM		CdM	
	K <sub>1(δ)</sub>	K <sub>c</sub>	K <sub>1(δ)</sub>	K <sub>c</sub>	K <sub>1(δ)</sub>	K <sub>c</sub>	K <sub>1(δ)</sub>	K <sub>c</sub>	K <sub>1(δ)</sub>	K <sub>c</sub>	K <sub>1(δ)</sub>	K <sub>c</sub>
Ar—O <sub>2</sub>	0,45	0,51	0,20	0,24	0,00	1,16	—	—	—	—	—	—
O <sub>2</sub> —N <sub>2</sub>	0,00	0,26	1,20	0,64	0,90	0,49	1,2	0,57	3,2	0,84	1,2	0,51

Из данных, приведенных в таблице 2, следует, что разделительная способность в отношении  $O_2-N_2$  на опытных образцах в значительной степени зависит от природы катиона. Так, введение в цеолит катионов стронция и кадмия несколько улучшает степень разделения. Однако следует отметить, что в отличие от заводских, на опытных образцах имеет место частичное разделение смеси кислород-аргон.

Полученные результаты подтверждают зависимость физико-химических свойств не только от содержания катионов, но и от способа их введения в состав цеолита. Эти выводы открывают возможность расширения ассортимента сорбентов, пригодных к применению в хроматографии для разделения различных газовых смесей.

Институт физической и органической химии

им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 06.04.1983

თ. ჭუმბურიძე, ა. მაგლაპერიძე

სხვადასხვაჰუმბურიანი კატიონების შემცველი მორდენიტებისა და  
კლინოპტილოლიტების ქრომატოგრაფიული თვისებები

რეზიუმე

გამოკვლეულია ქრომატოგრაფიული თვისებები მორდენიტისა და კლინოპტილოლიტის ტიპის ცეოლიტების ნიმუშებისა, რომლებიც სინთეზირებულია პირდაპირი ჰიდროთერმალური კრისტალიზაციის მეთოდით და შეიცავენ სხვადასხვაჰუმბურიანი კატიონებს:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  და  $Sc^{3+}$ . მოდულურ ნარეველ გამოყენებული იყო აირადი სისტემა, რომელიც შედგებოდა არგონის, ჟანგბადის, აზოტის, მეთანის და ნახშირჟანგისაგან.

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია აირების კუთრი შეკავების მოცულობათა სიდიდეები, ზოგიერთი ბინარული აირადი სისტემის დაყოფის კოეფიციენტები და სელექტიურობის კრიტერიუმები.

ნაჩვენებია არგონ-ჟანგბადის ნარევის დაყოფის შესაძლებლობა.

T. A. CHUMBURIDZE, A. N. MAGLAPERIDZE

## CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF MORDENITES AND CLINOPTILOLITES WITH CATIONS OF DIFFERENT CHARGES

### Summary

Chromatographic properties of mordenite and clinoptilolite, synthesized by method of direct hydrothermal crystallization and containing cations of different charges  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  and  $Sc^{3+}$  have been studied. The system argon, oxygen, nitrogen, methane and carbon monoxide was used as a model mixture.

The values of specific retention volumes, the coefficients of separation and criteria of selectivity were calculated on the basis of experimental data.

A possibility of separation of the argon-oxygen mixture has been shown.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М., изд. «Мир», 1976, 257.
  2. Крупенникова А. Ю., Глонти О. Н., Чхеидзе С. С. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1969, 5, 10, 1848.
  3. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. М., изд. «Наука», 1968.
  4. Крупенникова А. Ю., Цицишвили Г. В., Бурджанадзе М. Н., Маглаперидзе А. Н. В сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, Л., изд. «Наука», 1978.
  5. Цицишвили Г. В. В сб. Адсорбенты и твердые носители в газовой хроматографии, Тб., изд. «Мецниереба», 1979.
  6. Цицишвили Г. В., Чумбуридзе Т. А., Андроникашвили Т. Г. Сообщения АН ГССР, 1975, 80, № 2, 369.
  7. Андроникашвили Т. Г., Чумбуридзе Т. А., Цицишвили Г. В. Изв. АН ГССР, серия химическая, 1975, 1, № 4, 399.
  8. Андроникашвили Т. Г., Цицишвили Г. В., Чумбуридзе Т. А., Схиртладзе Н. И., Эприкашвили Л. Г. В сб. Природные цеолиты, Тб., изд. «Мецниереба», 1979, 220.
-



УДК 541.66 : 532.783

Н. С. ТОПУРИДZE, Л. Д. КЛДИАШВИЛИ, Л. И. НАДАРЕИШВИЛИ,  
Т. С. ПИЛИАШВИЛИ, З. М. ЭЛАШВИЛИ, К. Г. ДЖАПАРИДZE

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Известно, что оптически активные вещества (ОАВ) в нематических жидких кристаллах (ЖК) вызывают индуцирование холестерической структуры, которая является результатом взаимодействия молекул ОАВ с молекулами ЖК [1]. Интерес к этим системам вызван перспективой их применения в устройствах отображения информации. Изучение термодинамики фазовых переходов таких систем может дать ценные сведения об энергетике, молекулярной упорядоченности и термостабильности жидкокристаллической фазы (мезофазы).

В данной работе определены некоторые термодинамические характеристики (температура фазовых переходов, изменение энтропии и энтальпии) для систем — нематический жидкий кристалл (смесь алкоксиазокси-соединений — ЖК-440) — оптически активные вещества (холестериновый эфир пеларгоновой кислоты, хлорид холестерина, тигоненикапринат, L-ментил-р-нитробензоат, ди-L-ментилоксалат, L-ментил-р-хлорбензоат, р-нонилоксибензилиден-р-амино-L-ментолбензоат). Эти вещества были синтезированы нами.

Термодинамические параметры фазовых переходов как для исходных веществ, так и смесей ЖК-440 с добавками вышеуказанных ОАВ определялись на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Исследования проводились как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения при скорости нагрева и охлаждения  $0,5^\circ/\text{мин}$ .

Из исследованных ОАВ два из них — холестеринный эфир пеларгоновой кислоты и хлорид холестерина сами являются мезогенными, т. е. способными давать жидкокристаллическую фазу. Термогравиметрическое исследование холестеринного эфира пеларгоновой кислоты в области  $20-150^\circ$  показало, что (рис. 1,а), при нагреве образца наблюдаются два минимума ( $80^\circ$  и  $90^\circ$ ), а при охлаждении — три максимума ( $85^\circ$ ,  $70^\circ$  и  $46^\circ$ ), что указывает на существование различных упорядоченностей структуры в данном эфире. Это хорошо согласуется с данными литературы [2]. На термограмме нагрева образца первый минимум соответствует плавлению твердый кристалл → жидкий кристалл (ТК→ЖК), а второй — переходу в изотропножидкое состояние (точка просветления). В случае же охлаждения первый максимум соответствует появлению смектической жидкокристаллической фазы, второй — холестерической, а третий — кристаллизации образца. Как известно, точки плавления и просветления определяют интервал температур, в котором мезофаза устойчива. Для данного вещества при нагреве существование мезофазы определяется интервалом в  $10^\circ$  ( $90^\circ - 80^\circ$ ). В случае же охлаждения область существования мезофазы значительно больше —  $39^\circ$  ( $85^\circ - 46^\circ$ ).

При нагреве хлорида холестерина в той же области температур характерную точку просветления обнаружить не удалось (рис. 1,б), а



при охлаждении мезофаза появляется при  $65^\circ$ , и область мезофазы определяется интервалом температур в  $5^\circ$  ( $65^\circ - 60^\circ$ ). Исходная смесь ЖК-440 плавится при температуре ниже комнатной. Поэтому фазовый переход из ТК состояния в ЖК на нашем приборе не регистрировался. На термограмме нагревания этого вещества (рис. 1, в) в области температур  $20-120^\circ$  имеется один минимум ( $71^\circ$ ), что соответствует переходу ЖК в изотропножидкое состояние (ИЖ), а при охлаждении появление мезофазы наблюдается при температуре  $65^\circ$ .

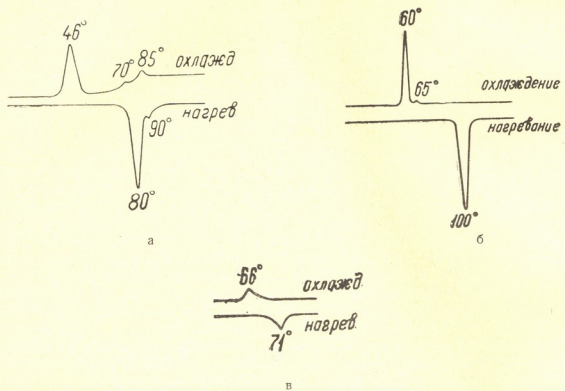


Рис. 1. Кривая  $\Delta T - T$  в области фазового перехода: а — холестеринный эфир пеларгоновой кислоты; б — хлорид холестерина; в — жидкий кристалл — 440.

Исследовались смеси ЖК-440 с добавками из вышеуказанных ОАВ 1,5—12%. Было установлено, что эти смеси устойчивы к многократным термическим воздействиям в интервале температур  $20-120^\circ$ . Такое заключение следует из гравиметрического анализа (отсутствие изменения веса образца и воспроизводимость температур и теплот фазового перехода). Температура плавления исследованных смесей ниже комнатной, поэтому нами при нагреве изучался переход из жидкокристаллического состояния в изотропножидкое, а при охлаждении — появление мезофазы.

Все изученные смеси имеют по одному минимуму и максимуму на кривых  $\Delta T - T$  соответственно при нагревании и охлаждении.

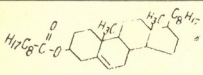
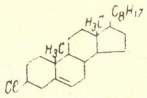
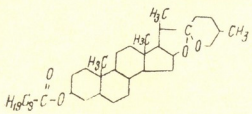
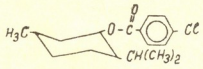
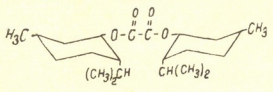
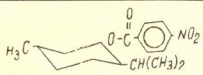
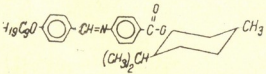
Температуру фазовых превращений при нагреве и охлаждении в этих смесях (аналогично исходным мезогенным ОАВ) не воспроизводятся, что является следствием метастабильности системы.

По характеру влияния концентрации ОАВ на температуру просветления ( $T_c$ ) нами наблюдались два случая (таблицу 1): увеличение концентрации в смесях ОАВ, имеющих мезофазу, почти не влияет на температуру просветления исходного ЖК-440, в то время как все изученные нами ОАВ, не имеющие мезофазу, уменьшают температуру просветления; так, например, добавление 3% L-ментил-р-хлорбензоата уменьшает температуру просветления на  $10^\circ$ .



Т а б л и ц а 1  
Зависимость температуры, разности энтальпии и энтропии фазовых переходов от концентрации ОАВ в смесях с ЖК — 440

Зависимость температуры, разности энтальпии и энтропии фазовых переходов от концентрации ОАВ в смесях с ЖК — 440 ( $t^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H$ ,  $\frac{\text{кал}}{\text{грамм}}$ ,  $\Delta S$ ,  $\frac{\text{кал}}{\text{гр. К}^{\circ}}$ )

Исследуемые смеси	Состав смеси, %	$t^{\circ}\text{C}$		$\Delta H$ нагрев	$\Delta S \cdot 10^{-3}$ нагрев
		нагрев	охлажд.		
ЖК — 440	100	71	66	0,1048	0,300
 Холестериновый эфир пеларгоновой кислоты	1,5	72	68	0,1206	0,349
	3	72	68	0,1198	0,348
	6	72	68	0,1200	0,348
	8	71,5	65	0,1215	0,352
	10	71,5	65	0,0888	0,26
	12	71,5	65	0,0836	0,24
 Хлорид холестерина	1,5	71,5	69	0,1055	0,306
	3	71	67	0,1053	0,306
	4	71	68	0,098	0,285
	8	71	68	0,0801	0,233
	10	71	68	0,083	0,241
	12	71	68	0,080	0,23
 Тигогенинкапринат	1	69,5		0,1115	0,326
	2	69,5		0,1125	0,328
	3	69,5		0,1109	0,323
	6	69,5		0,1006	0,29
	8	68,5		0,0959	0,28
	10	68,5		0,0875	0,256
 L-ментил-р-нитробензоат	1,5	71	62	0,0366	0,11
	3	68	59	0,0334	0,10
	6	62		0,0273	0,08
 Ди-L-ментилоксалат	1,5	69		0,0688	0,2
	3	67,5		0,0599	0,18
	6	66,5		0,0548	0,16
	8	65,5		0,0301	0,089
 L-ментил-р-хлорбензоат	1,5	68		0,0583	0,17
	3	61		0,0548	0,16
	6	54		0,0168	0,051
 p-нонилоксибензилиден-р-амино-L-ментолбензоат	1,5	69	66	0,0545	0,16
	3	69	66	0,060	0,17
	6	69	69	0,0541	0,16
	8	69	69	3,0312	0,09
	10	68	65	0,0277	0,08
	12	68	65	0,0265	

Два типа влияния концентрации примесей на  $T_c$  в бинарных смесях ранее отмечалось в литературе [3].

Надо отметить, что температурный интервал перехода в изотропное состояние для чистого ЖК-440 меньше  $1^\circ$ , а в смесях — несколько увеличивается (2—3°).

Были изучены изменения разности энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) от концентрации добавленного ОАВ.

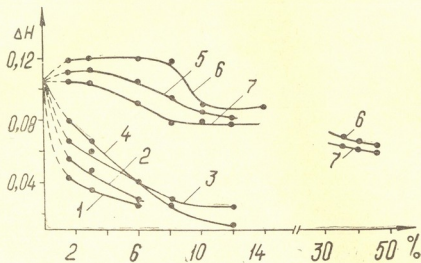


Рис. 2. Зависимость разности энтальпии  $\Delta H \frac{\text{кал}}{\text{грамм}}$  от концентрации ОАВ (вес.%) 1. L-ментил-р-нитробензоат, 2. L-ментил-р-хлорбензоат, 3. р-нонилоксибензилиден-р-амино-L-ментолбензоат, 4. ди-L-ментилоксалат, 5. тигогенинкапринат, 6. холестеринный эфир пеларгоновой кислоты, 7. хлорид холестерина

На рис. 2 представлены кривые  $\Delta H$  — % ОАВ при нагревании. Как видно, можно отличить два типа активных компонентов: увеличение концентрации компонентов I типа вызывает монотонное уменьшение разности энтальпии (кривые 1, 2, 3, 4). По интенсивности влияния они заметно отличаются друг от друга, так, например, добавление 1,5% L-ментил-р-нитробензоата уменьшает  $\Delta H$  больше, чем в два раза, тогда как при добавлении р-нонилоксибензилиден-р-амино-L-ментолбензоата такое же уменьшение  $\Delta H$  наблюдается при 6%.

Кривые 5—7 относятся ко II-му типу ОАВ. Для них в начале наблюдается определенный максимум, а в дальнейшем даже значительное увеличение концентрации ОАВ (кривые 6 и 7) мало влияет на  $\Delta H$ .

Данные об изменении энтропии приведены в таблице. Тенденция изменения  $\Delta S$  при увеличении концентрации ОАВ аналогична характеру изменения  $\Delta H$ .

Существование двух типов влияния ОАВ на  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , по-видимому, связано со строением и химической природой этих веществ.

ზოგიერთი თერმოდინამიკური მახასიათებლების განსაზღვრა თხევადკრისტალურ  
სისტემაში

რეზიუმე

შესწავლილია თხევადი კრისტალური სისტემების (ნემატიური თხევადი კრისტალი 440 და ოპტიკურად აქტიური ნივთიერებების ნარევი) ზოგიერთი თერმოდინამიკური მახასიათებლები (ფაზური გადასვლის ტემპერატურები, ენთალპიის და ენთროპიის ცვლილებები). დადგენილია ოპტიკურად აქტიურ დანამატთა ორი ტიპი: I ტიპის დანამატების კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს  $\Delta H$  და  $\Delta S$  მონოტონურ შემცირებას, ხოლო II ტიპის ოპტიკურად აქტიურ დანამატებს ახასიათებთ მაქსიმუმი.

იზოტროპულ ფაზაში გადასვლის ტემპერატურაზე გავლენის თვალსაზრისით ასევე ვარჩევთ ოპტიკური დანამატების ორ ტიპს: მეზოგენური ოპტიკურად აქტიური დანამატები ამ ტემპერატურაზე არ მოქმედებენ, ხოლო არამეზოგენურები კი ამცირებენ მას.

N. S. TOPURIDZE, L. D. KLDIASHVILI, L. I. NADAREYSHVILI,  
T. S. PILIASHVILI, Z. M. ELASHVILI, K. G. JAPARIDZE

DETERMINATION OF SOME THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS  
IN LIQUID-CRYSTAL SYSTEM

Summary

Some thermodynamic characteristics (temperatures of phase transitions, entropy and enthalpy changes) of liquidcrystal systems (mixture—the nematic liquid crystal 440 and the optically active substances) were studied.

Two types of optically active admixtures were established: the increase of the first type admixture concentration causes monotonic decrease of  $\Delta H$  and  $\Delta S$ , while for the second type of admixture maximum is observed.

The influence of active admixtures on the temperature of transition into isotropic phase has been investigated and it was found out, that non-mesogenic active admixtures decrease this temperature, while mesogenic don't influence it.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Elashvili Z. M., Piliashvili T. S., Pavlenishvili J. J. Japaridze K. G., Adv. Liq., Cryst. Res. appl. 1980, 1179.
2. Бухман Е. И., Алтоиз Б. А., Полищук Д. И. Жидкие кристаллы и их практическое применение, Иваново, Межвузовский сборник, 1976, стр. 124.
3. В. Де Же. Физические свойства жидко-кристаллических веществ, Изд. «Мир», 1982, стр. 24.



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.094.173

Л. И. ГВАСАЛИЯ, М. А. КУСРАШВИЛИ

### ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДЬХРОММАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

При подборе оптимального осадителя для медьхроммарганцевого катализатора низкотемпературной конверсии оксида углерода (II) было отмечено [1], что образцы, осажденные растворами карбонатов щелочных металлов, характеризуются низкой активностью. Понижение активности является результатом дезактивирующего влияния ионов щелочных металлов на изготавливаемый катализатор [2].

Известно [3], что ионы щелочных металлов не могут быть удалены из осажденной системы ни промыванием осадка, ни его дальнейшей термообработкой, как это происходит в случае легкоудаляемого иона аммония. Они включаются в состав катализатора и оказывают определенное воздействие на его свойства, в данном случае — дезактивируют катализатор.

В данном исследовании мы поставили целью установить характер дезактивирующего действия ионов натрия и калия на медьхроммарганцевый катализатор. Для исследования были взяты образцы: 1 — осажденный аммиачной водой, 2 — осажденный карбонатом аммония, 3 — осажденный содой и 4 — осажденный карбонатом калия, способ осаждения которых описан в работе [1]. Эти образцы были исследованы рентгенографическим и дериватографическим методами.

Оказалось, что рентгенограммы всех четырех образцов почти не отличаются друг от друга по фазовому составу. Присутствие щелочного металла в виде какой-либо фазы не было обнаружено. Это, вероятно, связано с тем, что содержание их в осадках не превышает 5% (масс).

Дериватограммы образцов изображены на рисунках 1 и 2, которые демонстрируют протекание процесса восстановления водородом от 20° до 1000°.

Для всех образцов процесс удаления воды начинается с 40° и заканчивается при 120—135°. Для образца 1 экзотермический эффект с максимумом при 260° начинается при 120° и заканчивается при 280°. В этом интервале температур происходит восстановление сначала оксидов марганца [4], а затем — с 140° — оксидов меди [5]. Для образцов 1 и 2 процесс восстановления полностью закончен при 270°.

Несколько затруднено восстановление образцов 3 и 4. В случае образца 3 восстановление начинается при 120° и длится несколько доль-

შე — до 330°. Дериватограф зафиксировал экзоэффект с максимумом при 285°.

Однако известно [6], что медьхроммарганцевый катализатор целесообразно восстанавливать при температуре не выше, чем 300°, так как высокая температура приводит к перегреву катализатора, что влечет за собой рекристаллизацию активной медной поверхности и соответственно понижению его работоспособности.

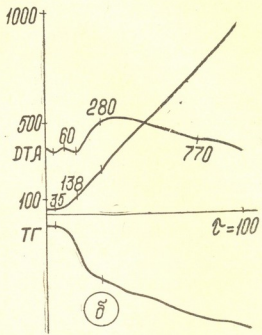
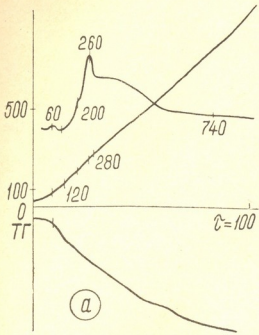


Рис. 1. Дериватограммы восстановления образцов медьхроммарганцевого катализатора: а — образец 1, б — образец 2

Рис. 2. Дериватограммы восстановления образцов медьхроммарганцевого катализатора: а — образец 3, б — образец 4

Таким образом, дезактивирующее влияние щелочных металлов — натрия и калия, проявляется в формировании трудновосстанавливаемых контактов, температура восстановления которых выходит за пределы оптимального температурного интервала восстановления.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 05.05.1983

ლ. გვასალია, მ. კუსრაშვილი

ბუნებრივი მატერიალის რეგენერაციის გავლენა სპილენძ-კრომ-მანგანუმის კატალიზატორის აღდგენის პროცესზე

რეზიუმე

ანალიზის დერივატოგრაფიული მეთოდით ჩატარებული სამუშაო ნატრიუმისა და კალიუმის იონთა ზემოქმედების ხასიათის შესასწავლად სპილენძ-კრომ-მანგანუმის კატალიზატორის აღდგენის პროცესზე.

ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული იონების თანაობისას მიმდინარეობს ძნელად აღდგენადი კონტაქტების ფორმირება, რომელთა აღდგენის ტემპერატურული ინტერვალი (130—330 °C) სცილდება ოპტიმალური ტემპერატურული

რეჟიმის საზღვრებს (130—270 °C) ეს იწვევს კატალიზატორის გადახურებას, აქტიური სპილენძის ზედაპირის რეკრისტალიზაციას და შესაბამისად, მისი კატალიზური აქტივობის შემცირებას.

L. I. GVASALIYA, M. A. KUSRASHVILI

## THE EFFECT OF IONS OF ALKALINE METALS ON THE REDUCTION PROCESS OF COPPER-CHROMIUM-MANGANESE CATALYST

### Summary

The character of the effect of potassium and sodium ions on the reduction process of copper-chromium-manganese catalyst was studied using the derivatographic method.

It has been shown that the formation of contacts reduced with a difficulty occurs in the presence of the above mentioned ions. The temperature range of reduction of these contacts (130—330°) is beyond the limits of optimum temperature regime (130—270°). That causes catalyst overheating, recrystallization of the active copper surface and the respective decrease in its catalytic activity.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвасалия Л. И., Кусрашвили М. А. Известия АН ГССР, серия химическая, 1982, 8, № 3, 211.
2. Сухоручкина Л. А., Семенова Т. А. Труды ГИАП, 1977, вып. 47, 30.
3. Роде Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. М., Изд. АН СССР, 1962, 83.
4. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. М., Изд. АН СССР, 1952, 388.
5. Зрелова И. П., Комова З. В., Людковская Б. Г., Волынкина А. Я., Семенова Т. А. Труды ГИАП, 1978, вып. 49, 64.
6. Гвасалия Л. И., Басилая Д. А., Эрадзе Л. Д. Тезисы докладов XXI Республиканской научно-технической конференции проф.-препод. состава ГПИ им. В. И. Ленина и работников производства, 1978, 3, 93.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543—544

Л. СОЯК, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

### О ПРЕИМУЩЕСТВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ ИЗОМЕРОВ *n*-ПЕНТАДЕЦЕНОВ

В последнее время была показана перспективность использования в разделительных системах комплексного воздействия высокой эффективности капиллярных колонок и большой структурной селективности жидкокристаллических неподвижных фаз для трудноразделяемых изомеров [1].

По мнению В. Целинского, жидкие кристаллы не в состоянии разделить смесь изомеров углеводородов неароматического характера из-за близости анизотропных свойств [2].

В настоящем сообщении показано, что высокая эффективность капиллярных колонок способствует использованию незначительных отличий в геометрии молекул для разделения смеси этих изомеров.

Ниже приведены сравнительные данные по разделению смеси изомеров *n*-пентадеценов на капиллярных колонках, заполненных соответственно неполярной фазой (Аполан — предельный углеводород -24,24-диэтил-19,29-диоктидецилгептатетраконтан —  $C_{87}H_{176}$ ), полярной фазой — Карбовакс-20М (CW 20М) и жидкокристаллической фазой — 4-метокси-4-этоксизаоксибензол (МЕАВ).

В первом случае размеры капиллярной стеклянной колонки были следующие: длина — 200 м, внутр. диаметр — 0,25 мм, температура нагрева колонки — 130°, газ-носитель — водород, давление в начале колонки — 3 атм, скорость газа-носителя — 17,1 см/сек. Детектор — ПИД. Эффективность колонки по пентадецену — 670 000 теоретических тарелок [3].

Во втором случае размеры стеклянной капиллярной колонки следующие: длина — 300 м, внутр. диаметр — 0,25 мм, температура нагрева колонки — 95°, газ-носитель — водород, давление в начале колонки — 3 атм, скорость газа-носителя — 30,0 см/сек. Детектор — ПИД. Эффективность колонки — 500 000 теоретических тарелок [4].

В третьем случае размеры стеклянной капиллярной колонки следующие: длина — 80 м, внутр. диаметр — 0,25 мм. Температура нагрева колонки — 113°, газ-носитель — водород, давление в начале колонки — 1,5 атм, скорость газа-носителя — 35,0 см/сек. Детектор — ПИД. Эффективность колонки по пентадецену — 215 000 теоретических тарелок [5].

Ниже приведены хроматограммы разделения смеси изомеров пентадеценов и *n*-пентадекана (рис. 1). Как явствует из этих хроматограмм, в первом случае не имеет место разделение смеси изомеров цис-3- + 1-пентадецен и цис-4- + транс-4-пентадецен, хотя эффективность этой капиллярной колонки довольно высока. Изменение температуры нагрева колонки не приводит к разделению смеси вышеуказанных изомеров.

Во втором случае происходит полное разделение всех изомеров пентадеценов. Это вызвано как высокой эффективностью капиллярной



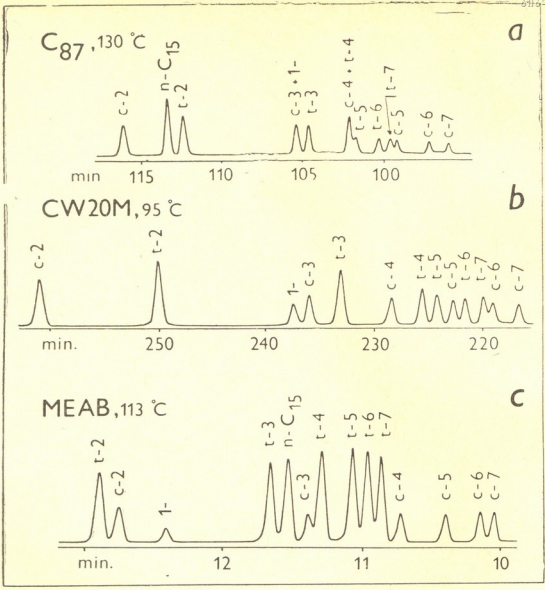


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси изомеров *n*-пентадеценов и *n*-пентадекана на капиллярных колонках: а) неполярная фаза, в) — полярная, с) — жидкий кристалл. С — цис; т — транс; I — I-пентадецен; п-С<sub>15</sub> — *n*-пентадекан

колонки, так и оптимизацией толщины пленки неподвижной фазы, что способствует изменению соотношения растворения и адсорбции алкенов в межфазовом пространстве: газ — жидкая фаза [6].

В третьем случае также имеет место разделение вышеуказанной смеси, однако время анализа уменьшено по сравнению со вторым случаем в 20 раз, причем без ухудшения степени разделения. По-видимому, это, во-первых, связано с тем, что относительное время удерживания углеводородов и селективность разделения смеси изомеров на жидких кристаллах по сравнению с неполярной и полярной фазой растут с перемещением двойной связи алкенов к концу молекулы. Во-вторых, для жидких кристаллов характерна ярко выраженная зависимость величин индексов удерживания углеводородов от температуры нагрева колонки.

Химический институт им. Я. Коменского,  
Братислава, ЧССР

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

Поступило 25.05.1984

კაპილარულ სვეტაჟში თხევადი კრისტალების გამოყენების  
უპირატესობა ნორმალური პენტადეცენების იზომერების  
შემცველი ნარევის დაყოფის დროს

რ ე ზ ი უ მ ე

მოყვანილია ნ-პენტადეცენების იზომერების შემცველი ნარევის დაყოფის შესაძარბელი მონაცემები კაპილარულ სვეტებში. სვეტები შევსებული იყო შესაბამისად არაპოლარული და პოლარული ფაზებით და თხევადი კრისტალებით.

ნაჩვენებია, რომ ნარევის საუკეთესო დაყოფა ხორციელდება თხევად კრისტალებზე.

L. SOYAK, T. G. ANDRONIKASHVILI

ON THE ADVANTAGE OF LIQUID CRYSTALS USED IN  
CAPILLARY COLUMNS AT SEPARATION OF ISOMERIC  
MIXTURE OF n-PENTADECENES

Summary

The comparative data on the separation of n-pentadecenes mixture of isomers are given. Separation was carried out in capillary columns, filled with correspondingly non-polar phase — 24,24, diethyl-19, 29-dioctyldecylheptatetracontan, carbowax — 20M and liquid crystals — 4 methoxy 4-ethoxyazoxybenzene.

It is shown, that the best separation of these isomers with great diminution of analysis time takes place on liquid crystals.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андроникашвили Т. Г., Арустамова Л. Г., Султанов Н. Т., Маркарян К. Г. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии, Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1982, 98.
2. Zelinski W. L. Industrial Research/Development. Feb., 1980, 178.
3. Sojak L., Krupcik J., Janak J. J. Chrom., 1980, 191, 199.
4. Sojak L., Krupcik J., Janak J. Chrom., 1980, 195, 43.
5. Sojak L., Kraus, G., Farkas P., Ostrovsky I. J. Chrom., 1984, 294, 155.
6. Sojak L., Berezkin V. G., Janak J. J. Chrom., 1981, 209, 15.

УДК 547.4 + 541.15

М. Г. САГИНАШВИЛИ, Т. А. КИЛАДЗЕ, Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ $\gamma$ -ОБЛУЧЕННЫХ ДИТИАНОВ И ДИТИЕПАНОВ

Исследование реакционной способности органических соединений за последнее время обогатилось радиационными методами [1]. Под действием ионизирующих излучений молекулы, как правило, образуют фиксируемые физическими и физико-химическими методами короткоживущие (КЖ) и стабильные продукты (СП). Изучение природы продуктов радиолиза, кинетики их образования и гибели позволяют оценить вклад КЖ продуктов в общую реакционную способность молекул и осуществлять целенаправленный препаративный синтез различных соединений [2].

Объектами исследования являлись 0,07 — 0,09 м бензолные растворы 1,3-дителиацклогексана (1,3-дителиана) и 1,3-дителиацклогептана (1,3-дителиепана). Указанные соединения синтезировались по методике [3]. Их степень чистоты соответствовала 98,0—99,2%. Облучение проводилось на установках К—60(И) и УЭ—12(И) ИЭ АН СССР. Мощность дозы, определяемая ферросульфатным методом, соответствовала  $(1,25 \pm 0,40) \cdot 10^{17}$  эв/мл с(И) и  $(9,0 \pm 1,40) \cdot 10^{21}$  эв/мл с(И); доза 0,45—4,50  $\cdot 10^{21}$  эв/мл(И). Образцы облучались в стеклянных ампулах в атмосфере воздуха, He и N<sub>2</sub>O при T = 25—30°. Для изучения природы СП встречаемым синтезом были получены оксиды и диоксиды 1,3-дителиана и 1,3-дителиепана [4]. Изучение протекающих процессов проводилось различными методами физико-химического анализа, включающими газожидкостную хроматографию (Биохром—3100, неподвижная фаза—хроматон N—AW—DMCS, пропитанный 15% апиэзоном L, l—3 м, T<sub>кол.</sub> — 200°, T<sub>исп.</sub> — 220°, T<sub>пл. иониз. детектора</sub> = 250°, скорость газа-носителя (He) — 2,5 л/ч) и импульсный радиолиз (продолжительность импульса 2,2 — 2,5 мксек, ток в импульсе—100 мА, энергия электронов на выходе—4,0 ± ±1,2 Мэв).

При облучении 1,3-дителиана с ростом поглощенной дозы возрастает степень превращения исходного соединения. Большую активность проявляет 1,3-дителиепан. Радиационные выходы G соответственно равны: для 1,3-дителиана 0,46 ± 0,15 и 1,3-дителиепана 0,94 ± 0,60 молек/100эв.

Среди продуктов радиолиза 1,3-дителиана идентифицированы 1,3-дителиацклогексаноксид G = (0,270—0,040), 1,3-дителиацклогексан-1,1-диоксид G = (0,004—0,003), алкандитиол G = (0,96—0,020), следы три- и тетраоксидов и высокомолекулярные серосодержащие соединения (см. рисунок, таблицу 1). Подобные продукты образуются и из 1,3-дителиацклогептана.

Серосодержащими КЖ продуктами радиолиза 1,3-дителиана в среде He являются радикалы  $\begin{array}{c} \text{—C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C} \end{array} \text{S}^{\cdot}$  и ион-радикалы  $\begin{array}{c} \text{—C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C} \end{array} \text{S}^{\cdot+}$  с характерным

Продукты радиоллиза 1, 3-дитиана (1—4) и 1, 3-дитнепана (5—8)

№	Доза, эв/мл $10^{21}$	Количество исходного продукта, М		Количество образовавшихся, М		
		Остав- шегося	Превра- щенного	алканди- тиола	1-оксида	1, 1-диок- сида
1	контр.	0,086	—	—	—	—
2	2,25	0,069	0,017	0,036	0,010	0,002
3	4,50	0,058	0,028	0,042	0,014	0,005
4	6,75	0,046	0,040	0,006	0,015	0,010
5	контр.	0,069	—	—	—	—
6	2,25	0,034	0,035	0,005	0,026	0,003
7	4,50	0,032	0,037	0,003	0,0037	0,005
8	6,75	0,027	0,042	0,004	0,030	0,006

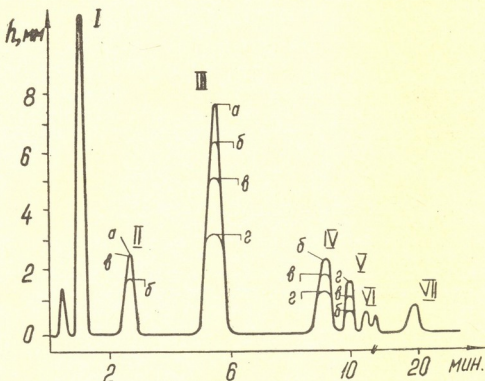


Рис. 1. Хроматограмма  $\gamma$ -облученного 1,3-дитиана (0,9 М, бензол).  
 I—бензол, II—1,3-пропантиол, III—1,3-дитиан, IV—1,3-дитиациклогексан-1-  
 оксид, V—1,3-дитиациклогексан-1,1-диоксид, VI—смесь три- и тетраоксида,  
 VII—в/м серосодержащее соединение а) 0; б) 2,25; в) 4,50; г)  $6,75 \times 10^{21}$  эв/мл

КЖ поглощением на волнах 380 нм и 470 нм. В среде  $O_2$  вместо них появляется новое поглощение на волне 530 нм, характерное для радикалов типа  $\begin{array}{c} \text{—C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{S} \cdot O_2$  [5]. Можно предположить, что стабильные продукты радиоллиза образуются в основном по двум направлениям: в атмосфере инертных газов за счет разрыва в цикле связей S—C—S, а в среде  $O_2$ —за счет окисления атомов серы. Таким образом, изменяя условия облучения, можно направленно вести превращение циклических сульфидов с образованием ценных оксидных соединений.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Уфимский нефтяной институт

Поступило 13.05.1984



γ-პასივიზებული დითიანების და დითიეპანების რეაქციის  
უნარიანობა

რეზიუმე

გამოკვლეულია 1,3-დითიანის და 1,3-დითიეპანის რეაქციისუნარიანობა იონიზირებული გამოსხივების ველში. იდენტიფიცირებულია რადიოლიზის სტაბილური და მცირესიცოცხლისუნარიანი პროდუქტები და განხილულია მათი წარმოქმნის ორი შესაძლებელი მიმართულება.

M. G. SAGHINASHVILI, T. A. KILADZE, G. G. CHIRAKADZE

REACTIVITY OF γ-IRRADIATED DITHIANES AND  
DITHIEPHANES

Summary

The reactivity of 1,3-dithiane and 1,3-dithiephane in the field of ionizing irradiation was investigated. Stable and short-living products of radiolysis were identified and two possible directions of their formation were considered.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Верещинский И. В., Тез. докл. симпозиума по радиац. химии, Тбилиси, изд. «Мецნიერება», 1978, с. 75.
2. Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е. и др. Импульсный радиолиз и его применение. М., Атомиздат, 1980, с. 210—246.
3. Синтезы органических препаратов. Ред. А. Ф. Платэ. М., ИЛ, 1961, сб. XI, с. 23.
4. Johnson C., Cants D. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1109—1114.
5. Thannon A., Barton J., Backer. Radiat. Phys. Chem., 1974, v. 6., p. 233—248.

УДК 543.244.6

Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, К. Е. ЭСАКИЯ, Н. М. СИРАКАНЯН

### КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА (IV) В ПРИСУТСТВИИ ЕВРОПИЯ (III) ИЛИ ТАНТАЛА (V)

При анализе двойных боридов титан-тантал-бор, титан-европий-бор возникает задача определения титана в присутствии тантала или европия.

Обычно титан перед определением отделяют от тантала различными способами [1]. В работе [2] предложен комплексонометрический метод определения титана в присутствии тантала без предварительного отделения, однако методика рекомендована авторами только для проб, разлагаемых кислотами. При сплавлении проб с пиросульфатом калия 30—70 мг титана в присутствии 70—30 мг тантала определяют с ошибкой 46—52% [2].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности комплексонометрического определения титана в присутствии тантала (европия) в пробах, не разлагаемых кислотами. Был проведен анализ ряда смесей, содержащих титан, тантал и бор, титан, европий и бор в различных соотношениях. Исходные растворы Ta (V), Ti (IV) и Eu (III) готовились путем сплавления окислов указанных элементов (марки х. ч.) с тридцатикратным количеством персульфата калия.

Для определения титана в присутствии тантала к раствору титана добавляли различные количества тантала. Для доведения нормальности до 0,15—0,20 по серной кислоте использовали 1 М раствор серной кислоты, добавляли 1 мл концентрированного раствора  $H_2O_2$ , 10 мл 0,05 М раствора комплексона III, 5—6 капель 0,5%-ного раствора выбранного нами ранее [3] индикатора — ксиленолового оранжевого (КО) и титровали полученную смесь 0,05 М раствором азотнокислого висмута до перехода окраски из желтой в оранжевую. Результаты определения титана в присутствии тантала приведены в таблице 1. Из данных таблицы видно, что определению 2—5 мг титана не мешает 2,5-кратное количество тантала.

Таблица 1

Результаты определения титана в присутствии тантала в модельных смесях ( $n=5$ )

Взято титана, мг	Добавлено тантала, мг	Найдено титана, мг	Среднее квадратическое отклонение
5,4	6,4	5,5	0,08
1,8	1,6	1,9	0,08
1,8	2,4	1,9	0,06
1,8	4,0	1,9	0,06
3,0	8,0	3,1	0,09

Для определения титана в присутствии европия к раствору титана добавляли различное количество европия и титровали титан по выше-

указанной методике. Результаты определения титана (табл. 2) показывают, что определению 2—6 мг титана не мешает присутствие десятикратного количества европия.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения титана в присутствии европия в модельных смесях (n=5)

Взято титана, мг	Добавлено европия, мг	Найдено титана, мг	Среднее квадратическое отклонение
2,0	4,2	2,05	0,06
6,0	16,0	6,05	0,06
6,0	24,0	6,05	0,06
6,0	32,0	6,05	0,06
6,0	64,0	6,05	0,06

На основе этих исследований была разработана методика определения титана (IV) в двойных бориды Ti—Ta—В, Ti—Eu—В и шихтах для их получения. Согласно этой методике навеска пробы в 0,1 г сплавляется с 3 г персульфата калия при температуре 650°, сплав выщелачивается 5 мл концентрированной серной кислоты и титан определяется по описанной выше методике.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения титана в двойных бориды

Наименование проб	Найдено титана, %	Хсп., %	R макс.	
			Найдено	Теорет.
Ti—Ta—В № 1	11,70 11,55	11,62	0,15	0,24
Ti—Ta—В № 2	13,45 13,62	13,54	0,17	0,24
Ti—Eu—В	28,45 28,60	28,52	0,15	0,24

Результаты определения титана в пробах (табл. 3) показывают, что разработанная нами методика вполне приемлема для определения титана в производственных образцах в присутствии Ta или Eu.

Научно-исследовательский институт стабильных изотопов

Поступило 06.06.1982

ე. ოზიავშილი, კ. მსაკია, ნ. სირაკანიანი

ტიტანის (IV) კომპლექსონომეტრიული განსაზღვრა ევროპიუმის (III) ან ტანტალის (V) თანაობისას

რეზიუმე

შენაღწევაში ტიტანის განსაზღვრის დროს საჭირო ხდება თანარსებული ელემენტების წინასწარი მოცილება, რაც ურთმატევალი და ხანგრძლივი პროცესია.



კვლევის მიზანი იყო ტიტანის (IV) განსაზღვრის შესაძლებლობის გარკვევა ტანტალისა (V) და ევროპიუმის (III) თანაობისას მათი წინასწარი დაცილების გარეშე. ჩატარებული სამუშაოების შედეგად შემუშავებულია ბორიდებში (Ta—Ti—B, Ti—Eu—B) ტიტანის კომპლექსონომეტრული განსაზღვრის მეთოდიკა ტანტალის (V) ან ევროპიუმის (III) თანაობისას.

მეთოდიკის თანახმად 0,1 გ სინჯს ალღობენ 3 გ კალიუმის პერსულფატთან 650°, მიღებულ მასას გამოხსნიან 3 მლ გოგირდმჟავათი, შემჟავებული წყლით. ხსნარში ტიტანს (IV) ტიტრირებენ კომპლექსონი III-თ ქსილენოლის ორანჟის თანაობისას.

მეთოდიკა დანერგულია და გამოიყენება თბილისის სტაბილური იზოტოპების სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტის პრაქტიკაში.

E. D. OZIASHVILI, K. E. ESAKIYA, N. M. SIRAKANYAN

COMPLEXONOMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM (IV) IN THE PRESENCE OF EUROPIUM (III) OR TANTALUM (V)

Summary

A possibility of determination of titanium in the presence of europium or tantalum in double borides: titanium-tantalum-boron, titanium-europium-boron and in blends for their obtaining has been studied. The method of complexonometric determination of titanium was developed. According to this method a batch weighing 0.1 g was fused with 3g of  $K_2S_2O_8$  at the temperature of 650°, the melt was leached with 5ml of concentrated sulfuric acid, the solution was diluted to 100ml. An aliquat part with the volume of 10—25ml, depending on the content of tantalum or europium, was taken, it was diluted with water to 100ml, the normality of the solution was made 0,15—0,20 by addition of 1M solution of sulfuric acid, then of 1ml of concentrated hydrogen peroxide solution, 10ml of 0,05M complexon III solution, 5—6 drops of 0,5% solution of xylenol orange. The excess of complexon III was titrated by 0,05M solution of bismuth nitrate until the yellow color changed into orange one.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Субботина Е. А. Чижиков Д. М., Альтшуллер О. В. Разделение близких по свойствам редких металлов, М., Металлургиздат, 1962.
2. Назарчук Т. Н., Корнилова В. И. Украинский химический журнал, 1972, 38, 11, 1167.
3. Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Ахалкалакелова И. А., Майсурадзе М. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 1975, 1, 4, 333.





УДК 547.623.547.424

Г. Ш. ПАПАВА, Н. С. ДОХТУРИШВИЛИ, З. Л. ЗАРҚУА, Н. А. МАЙСУРАДЗЕ,  
 И. И. АБХАЗАВА

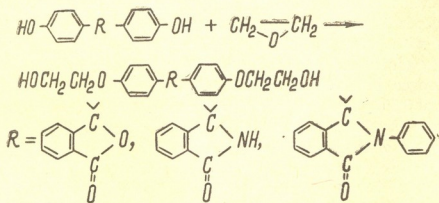
### СИНТЕЗ ДИОЛОВ С ФТАЛИДНОЙ И ФТАЛИМИДИНОВОЙ ГРУППИРОВКАМИ

Известно, что бисфенолы с фталидной и фталимидиновой группировками успешно используются для синтеза термопластичных полимеров-полиарилатов. Наличие в полимерной цепи фталидных и фталимидиновых группировок придает им повышенные термические свойства в сочетании с хорошей растворимостью в обычных органических растворителях [1, 2].

Однако имеющиеся в этих бисфенолах функциональные группы — фенольные гидроксилы, не позволяют использовать их для синтеза полиуретанов.

Целью настоящего исследования являлось получение диолов — мономеров, со спиртовыми гидроксильными функциональными группами, имеющими в качестве заместителей фталидную и фталимидиновую группировки, что позволяет использовать их для синтеза полиуретанов.

Диолы получают оксигетилированием бисфенолов окисью этилена. Реакция протекает по схеме:



Синтез диолов осуществляют следующим образом: в круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и барботером для подачи окиси этилена, загружают 1 моль бисфенола, 750 мл дистиллированной воды, 10 г хлористого кальция и при комнатной температуре и энергичном перемешивании медленно пропускают 3 моля (122 г) газообразной окиси этилена. После прибавления всего количества окиси этилена температуру повышают до 50° и продолжают реакцию при этой температуре 10 ч. По истечении указанного времени температуру повышают до 75° и проводят реакцию еще 2 ч. Реакционную смесь охлаждают, декантируют и высушивают в бензоле, затем растворяют в горячей уксусной кислоте, добавляют активированный уголь и кипятят в продолжение 0,5 ч. Смесь фильтруют для удаления угля и фильтрат осаждают в холодной воде. Диол выпадает в виде кристаллов. Осадок отфильтровывают, промывают холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат при 80°.



**3,3-бис(4-β-оксиэтоксифенил)фталид.** Т. пл. 56—57°; Выход 65%. ИК-спектр (КВг, см<sup>-1</sup>): 1230—1270 (—о—). Найдено, %: С 70,83, Н 7,0, О 8,17. М<sup>+</sup> 406. С<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 70,93; Н 5,41; ОН 8,37. М 406.

**3,3-бис(4-β-оксиэтоксифенил)фталимидин.** Т. пл. 109—110°. Выход 70%. ИК-спектр (КВг, см<sup>-1</sup>): 1230—1270 (—о—). Найдено, %: С 70,98, Н 5,68, ОН 8,34, 8,22. М<sup>+</sup> 405. С<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 71,11; Н 5,67; ОН 8,39. М 405.

**2-фенил-3,3-бис(4-β-оксиэтоксифенил)фталимидин.** Т. пл. 114—115°. Выход 65%. ИК-спектр (КВг, см<sup>-1</sup>) 1230—1270 (—о—). Найдено, %: С 74,78, Н 5,54, 5,58; ОН 7,00, 7,10. М<sup>+</sup> 481. С<sub>30</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 74,84; Н 5,61; ОН 7,06. М 481.

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

Поступило 31.01.1984

ბ. პაპავა, ნ. დოხტურიშვილი, ზ. ზარკუა, ნ. მაისურაძე, ი. აბკაჯავა

**შტალიდური და შტალიმიდური დაჯგუფების მქონე დიოლების სინთეზი**

რეზიუმე

მიღებულია ახალი დიოლები — მონომერები სპირტული ჰიდროქსილის ფუნქციონალური ჯგუფებით: 3,3-ბის(4-β-ოქსიეტოქსიფენილ)ფტალიდი, 3,3-ბის(4-β-ოქსიეტოქსიფენილ)ფტალიმიდინი და 2-ფენილ-3,3-ბის(4-β-ოქსიეტოქსიფენილ) ფტალიმიდინი. სინთეზი განხორციელებულია შესაბამისი ბის-ფენოლების ოქსიეთილირებით. განსაზღვრულია მიღებული დიოლების ლობის ტემპერატურა. ელემენტური შედგენილობა და მოლეკულური მასა თანხვედნილია მიღებული სიდიდეებისა. ინფრაწითელი სპექტრული ანალიზის მეთოდის გამოყენებით დადგენილია დიოლებში მარტივი ეთერული ბმის არსებობა 1230—1270 სმ<sup>-1</sup> უბანში.

G. SH. PAPAUA, N. S. DOKHTURISHVILI, Z. L. ZARKUA,  
N. A. MAISURADZE, I. I. ABKHAZAVA

**SYNTHESIS OF DIOLS WITH A PHTHALIDE AND PHTHALIMIDINE GROUPS**

**Summary**

With the purpose of obtaining soluble polyurethanes with high resistance to heat, the synthesis of new diols with card phthalide and phthalimide groups: 3,3-bis (4-β-oxyethoxyphenyl) phthalide, 3,3-bis(4-β-oxyethoxyphenyl) phthalimidine and 2-phenyl-3,3-bis(4-β-oxyphenyl) phthalimidine was carried out.

The corresponding biophenols: phenolphthalein, phenolphthalein imide and phenolphthalein anilide were oxyethylated. The synthesis was performed in an aqueous medium at 20—80° by passing of gaseous ethy-

lene oxide through the reaction medium. For diols the melting point, <sup>017</sup>put, element composition, molecular weight have been determined. <sup>017</sup>The presence of ether bond in diols in the range  $1230 - 1270\text{cm}^{-1}$  was shown by means of IR-spectra.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л. и др. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, 548.
  2. Виноградова С. В., Рафиков С. Р., Коршак В. В. и др. Высокомолек. соед., сер. А, 1967, т. 9, № 8, 1972.
-

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются оригинальные статьи и краткие сообщения, содержащие результаты исследований теоретического и экспериментального характера по основным направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи, написанные по заданию редакционной коллегии.

Периодически публикуются краткая хроника о конференциях, совещаниях, семинарах и других научно-организационных мероприятиях, проводимых в республике.

2. Объем статьи, включая таблицы, рисунки (3 рисунка приравниваются к одной странице), подписи к рисункам, список использованной литературы, резюме на грузинском и английском языках и реферат, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3—5 см.

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста (включая список использованной литературы и краткое резюме). Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

Резюме на английском и грузинском языках, список использованной литературы, таблицы и подписи к рисункам исполняются на отдельных листах.

Резюме и реферат не должны содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых можно понять только из текста статьи.

4. Статьи (краткие сообщения) представляются в двух экземплярах с направлением учреждений, решением Ученого совета (кафедры, отдела, лаборатории) об их публикации, с заключением экспертной комиссии и авторскими справками.

В начале статьи (слева сверху) пишется индекс УДК, справа сверху указывается раздел журнала, в котором должна быть опубликована статья, затем следуют инициалы и фамилии авторов, заглавие и текст статьи. В конце текста с левой стороны указывается полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами с указанием на отдельном листе их адресов и телефонов.

5. Изложению экспериментального материала должно предшествовать краткое введение, излагающее цель работы. Далее должно быть приведено описание и обсуждение полученных результатов и краткое заключение. Таблицы, приведенные в тексте статьи, следует озаглавить.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны четко и аккуратно от руки чернилами или тушью. Особое внимание следует обратить на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита: заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные — сверху; греческие буквы обвести красным карандашом.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью, с минимальным количеством обозначений. В тексте следует обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поля. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилии авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в надписанном конверте).

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице в конце статьи. Все ссылки даются в оригинальной транскрипции. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

б) для книг: фамилии и инициалы авторов, точное название книги, место издания, издательство, год, том (подчеркнуть) и страница.

При ссылке на патентную литературу указываются фамилия автора, наименование охранного документа, его номер, название страны (в скобках), сведения об издании, в котором опубликован документ.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц «СИ». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ.

10. К статье должен быть приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНТИ.

11. Рукописи, не отвечающие настоящим правилам, редакцией не принимаются.

12. В журнале статьи публикуются в порядке поступления в редакцию. В случае возвращения автору статьи для доработки текста датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована лишь одна статья автора.

13. Редакция посылает автору одну корректуру статьи. В авторской корректуре исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.



Цена 90 коп.

Индекс 76203

6 97/56