

CHEMICAL
SERIES

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე



ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF GEORGIA

784-5/1
1993/2

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1993 N1

თბილისი • თბილისი
• ТБИЛИСИ • ТБИЛИСИ
• TOM • VOL

19

საბჭოთა საყურადღებოდ

1. ჟურნალში „საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მიმართულებათა მიხედვით და მიმოსილვით სამეცნიერო წერილები.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (საში ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებულ ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 12 გვ. რუს., 3 სმ სიგანის მიხედვით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მის თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დამწვებულენის ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტა მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის განყოფილება ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ — დაწვებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს აწერს ყველა ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მხოლოდ მას შემდეგ უნდა იყოს აღნიშნული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ყურადღება მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით ყველა ნახატი უკანა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწერილობით. დატულ იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საერთაშორისო შრომა, ეუჩენეთ ჟურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებელია ეუჩენეთ მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.

11. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადასუშვებას, მისი რიგი იყარება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

12. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას, ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტატიის შეცდომები.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
(Сакартвелос მეцნიერებათა აკადემიის მაცნე)
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი
Том 19, № 1

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

თბილისი
ТБИЛИСИ

„მეცნიერება“
«МЕЦНИЕРЕБА»

1993

Известия АН Грузии, серия химическая
(на грузинском, русском и английском языках)

© Известия АН Грузии
Серия химическая, 1993.

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 Б. Григалашвили

Сдано в набор 08.10.92. Подписано в печать 16.05 93
Формат 70×108^{1/16}. Вумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л., 7,53 кр.-отт. 6 уч.-изд. л.
Тираж 800 экз. Заказ 121

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

საქართველოს მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ. 19
Типография АН Грузии, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. ავლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, შ. სიღამონიძე, ე. ქემერტილიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ციციშვილი, ლ. ხანაშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ. ჭაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т. Г. Андроникашвили (редактор), Т. Р. Агладзе, А. Ш. Авалиани, И. Б. Бараташвили, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), Г. Г. Гвелесиани, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л. Н. Джапаридзе, Э. П. Кемертелидзе, Ш. И. Сидамонидзе, Л. М. Хананашвили, Г. В. Цицишвили, Г. В. Цинцадзе (зам. редактора), Г. В. Цагареишвили, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. G. Andronikashvili (Editor), T. R. Agladze, A. Sh. Avaliani, I. B. Baratashvili, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), G. G. Gvelesiani, K. G. Japaridze (Associate Editor), L. N. Japaridze, E. P. Kemertelidze, Sh. I. Sidamonidze, L. M. Khananashvili, G. V. Tsitsishvili, G. V. Tsintsadze (Associate Editor), G. V. Tsagareishvili, V. D. Eristavi

Executive Secretary V. V. Shubladze

Handwritten scribble

12930

საქართველოს
ენციკლოპედია



გიგაური რ., გიგაური რ., გვახარია ვ., დოლიძე ლ., ჭანტურია ლ. დარიშხანისა (III) ბორის ოქსიდების დაცილების საკითხისათვის	10
თელია ნ., მანჯგალაძე ო., კაკაბაძე ე., ბასარგიანი ნ., როზოვ- სკი ი. 4-სულფობენზოლახროდანთან წარმოქმნილი ვერცხლის კომპლექს- ნერთის სპექტროფოტომეტრული შესწავლა	12
ამირხანაშვილი კ., გლაზირიანი ე. ქრომატოგრაფიული კვლევის ატო- მეტიზაცია. 3. ქრომატოგრაფიული დაყოფის ოპტიმიზაცია მბმ-ის საშუალებით	20

ორგანული ქიმია

ინარიძე ი., მუქებანიანი ო., ხანანაშვილი ლ., ესართია ი. სი- ლიციუმორგანული თანაპოლიმერები ბიციკლოკარბოსილოქსანური ფრაგმენ- ტებით ჯაჭვში	26
ასათიანი ლ., გიგინეიშვილი ე., ფირცხალავა გ., ფანჯიკიძე ა. ფეროცენისა და გერმანიუმის შემცველი აცეტილენური რიგის სპირტის სინთეზი და ანომალური თვისებები	32

ფიზიკური ქიმია

ციციშვილი გ., პილოიანი გ., კვანტალიანი ლ., ჩარკვიანი მ., ჭიკაშვილი დ. კლინობტილოლითის ამონიუმის ფორმის დაშლის პროცესის თერმული ანალიზი	37
ძაგანია მ., ეპრიკაშვილი ლ., ანდრონიკაშვილი თ. თხევადი კრის- ტალის პიდროქინონ-ბის(3-პეპტილოქსიბენზოატი) სელექტიური დაყოფითი თვი- სებების თვისებებზე	43
აბულაძე მ., ნამორაძე მ., ძოწენიძე ზ., მუსეურიძე მ. ჟანგბადის ატო- მების პეტეროგენული რეკომბინაცია ტუტემიწა ლითონების სულფატების ზე- დაპირზე	45
ანტოშინი გ., ჩივაძე გ., მეტრეველი ბ. ნიკელ-სილინდ- და ქრომშემცვე- ლი ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინობტილოლითის რფე სპექტრები	55

ბიქნოლოგია

კალანდაძე ნ., გოგლიძე კ., გამყრელიძე ნ., ზოიძე თ. ბათუმის ნავ- თობგადამამუშავებელი ქარხნის მყავე გუდრონების გაუქნებლება და გამოყენება	60
ქუონია თ., ჩაჩანიძე ი., რაქვიაშვილი ი., სვანიძე მ. მანგანუმის ოქსი- დური შლამების გამდიდრება გოგირდმყავისა და რკინის ბურბუშელის გამო- ყენებით	62
ჯაფარიძე პლ., გიჯეიშვილი ნ., მაისურაძე ბ., ავაზაშვილი მ. დაყალიბებული კოქსის შილდების უწყვეტი პროცესის დახასიათება ეკოლოგიურ ასპექტში	66

მოკლე წერილები

გამზიანი ვ. ორგანული ნაერთების ალგებრული კლასიფიკაცია	72
სხირტლაძე ნ., ბარაბაძე შ., შატაკიშვილი თ. ნაფტალინისა და ან- ტრაცენის ზოგადი დიადამანტილწარმოებულების სინთეზი	75
ხარატიშვილი ო., სიხარულიძე ვ. ნახევარგამტარული შენაერთის CdIn ₂ S ₄ სინთეზის თვისებებზეათა შესახებ	77
შანიძე ზ., თავართქილაძე ი., კორძახია ნ. კრისტალების ორგანოზომი- ლებიანი ზრდის არასტაციონალური ამოცანის ამოხსნა	80

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гигаური Р. Д., Гигаური Р. И., Гвахария В. Г., Долидзе Л. Д., Чантурия Л. А. К вопросу разделения оксидов мышьяка (III) и бора	7
Телия Н. М., Манджгаладзе О. В., Какабадзе Е. Г., Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г. Спектрофотометрическое изучение комплекса серебра с 4-сульфобензолазороданином	14
Амирханашвили К. Д., Глазырин Е. М. Автоматизация хроматографического эксперимента. 3. Оптимизация хроматографического разделения с помощью ЭВМ	16

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Инаридзе И. А., Мукбаниани О. В., Хананашвили Л. М., Эсартя И. Г. Кремнийорганические сополимеры с бициклокарбоксихлоридными фрагментами в цепи	21
Асатиани Л. П., Гигинейшвили Э. Е., Пирцхалава Г. В., Панджикидзе А. Г. Синтез и аномальные свойства ферроцен- и германийсодержащего спирта ацетиленового ряда	28

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Пилюян Г. О., Кванталиани Л. К., Чарквани М. К., Чипашвили Д. С. Термический анализ процесса разложения аммонийной формы клиноптилолита	33
Дзаганиа М. А., Эприкашвили Л. Г., Андроникашвили Т. Г. К особенностям селективно-разделительных свойств жидкого кристалла гидрохинон-бис(п-гептилоксибензоат)	39
Абуладзе М. К., Наморадзе М. А., Дзоценидзе З. Г., Мусеридзе М. Д. Гетерогенная рекомбинация атомов кислорода на поверхностях сульфатов щелочноземельных металлов	49
Антошин Г. В., Чивадзе Г. О., Метревели В. Г. РФЭ спектры никель-, медь- и хромсодержащих природного и модифицированного клиноптилолитов	50

ТЕХНОЛОГИЯ

Калаидадзе Н. Д., Гоглидзе В. М., Гамкрелидзе Н. В., Зондзе Т. Г. Обезвреживание и использование кислых гудронов Батумского нефтеперерабатывающего завода	57
Чкония Т. К., Чачанидзе И. П., Раквиашвили И. В., Сванидзе М. И. Обогащение оксидных марганцевых шламов с применением серной кислоты и железных стружек	65
Джaparидзе П. Н., Джиджейшвили Н. Ш., Майсурадзе Б. Г., Авазашвили Н. М. Характеристика непрерывного процесса получения формованного кокса в экологическом аспекте	68

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гамзиани Г. А. Алгебраическая классификация органических соединений	70
Схиртладзе Н. Н., Барабадзе Ш. Ш., Шатакишвили Т. Н. Синтез некоторых диадамантилпроизводных нафталина и антрацена	73
Харатишвили О. А., Сихарулидзе Г. А. Об особенностях синтеза полупроводникового соединения $CdIn_2S_4$	76
Шанидзе З. Г., Таварткиладзе Я. Н., Кордзахия Н. М. Решение нестационарной задачи двумерного роста кристаллов	79



CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Gigauri R. D., Gigauri R. I., Gvakharia V. G., Dolidze L. D., Chanturia L. A. About the separation of arsenic (III) and boron oxides	10
Telia N. M., Manjgaladze O. V., Kakabadze E. G., Basargin N. N., Rozovski U. G. Spectrophotometric study of silver complex with 4-sulfobenzolazorodanin	15
Amirkhanashvili K. P., Glazirin E. M. Automation of chromatographic analysis method. 3. Computer-aided optimization of chromatographic separation	20

ORGANIC CHEMISTRY

Inaridze I. A., Mukbaniani O. V., Khananashvili L. M., Esartia I. G. Silicon-organic copolymers with bicyclo[2.2.0]hexane fragments in the chain	26
Asatiani L. P., Gigineishvili E. E., Phirtskhvala G. V., Panjikidze A. G. Synthesis and anomalous properties of ferrocene- and germanium-containing alcohol of the acetylene series	32

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Piloyan G. O., Kvantaliani L. K., Charkviani M. K., Chipashvili D. S. Thermal analysis of destruction process of ammonium form of clinoptilolite	37
Dzagania M. A., Epricashvili L. G., Andronikashvili T. G. On the specificities of selective-separating properties of hydroquinone-BIS(p-Heptyloxybenzoate) liquid crystal	44
Abuladze M. K., Namoradze M. A., Dzoitsenidze Z. G., Museridze M. D. Heterogeneous recombination of oxygen atoms on the surface of alkali-earth metals sulphates	49
Antoshin G. V., Chivadze G. O., Metreveli B. G. X-ray diffraction spectra of nickel-, copper-, and chromium-containing natural and modified clinoptilolite	55

TECHNOLOGY

Kalandadze N. D., Goglidze V. M., Gamkrelidze N. V., Zoidze T. G. Rendering harmless and utilisation of Batumi oil-refinery pond acid petroleum asphalts	60
Chkonia T. K., Chachanidze I. P., Rakviashvili I. V., Svanidze M. I. Concentration of manganese oxide slimes with application of sulphuric acid iron shaving	65
Japaridze R. N., Jijeishvili N. Sh., Maisuradze B. G., Avazashvili M. M. The characteristic of the continuous process of moulding coke obtaining in ecological aspect	69

SHORT COMMUNICATIONS

Gamziani G. A. Algebraic classification of organic compounds	72
Skhirtladze N. N., Barabadze Sh. Sh., Shatakishvili T. N. Synthesis of some diadamantyl derivatives of naphthalene and anthracene	75
Kharatishvili O. A., Sikharulidze G. A. On some features of semiconductor CdIn ₂ S ₄ synthesis	78
Shanidze Z. G., Tavartkiladze Ya. N., Kordzakhia N. M. The solving of nonstationary task for two-dimensional growth of crystals	80

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.21+547.244

Р. Д. ГИГАУРИ, Р. И. ГИГАУРИ, В. Г. ГВАХАРИЯ, Л. Д. ДОЛИДЗЕ,
 Л. А. ЧАНТУРИЯ

К ВОПРОСУ РАЗДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЫШЬЯКА(III) И БОРА

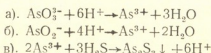
Известно [1—3], что присутствие даже незначительных количеств некоторых веществ в целевом продукте сильно влияет на физико-химические свойства последнего и, исходя из этого, значительно ограничивает сферу применения. Атомная техника с 30-ых годов поставила перед наукой и техникой задачу создания веществ и материалов, содержащих не более тысячной доли нежелательных примесей. Электронная техника увеличила эти требования до миллионов долей. В настоящее время в некоторых случаях техника передачи информации с помощью волоконной оптики требует стекла с содержанием уже миллиардных долей как катионных, так и анионных примесей [4—6]. Именно поэтому требования к чистоте химических препаратов и изделий непрерывно возрастают.

С другой стороны, в настоящее время используются в основном месторождения, в которых сосредоточены большие запасы того или иного элемента. Однако, к сожалению, таких месторождений слишком мало, притом они неравномерно распределены по земному шару и быстро истощаются. Наступает время освоения полиэлементных месторождений, что, естественно, связано с большими техническими трудностями, тем более, для нашей республики. Дело осложняется и тем, что пока еще не усовершенствованы, а в некоторых случаях вообще не разработаны интенсивные технологии разделения смесей на составные части, особенно, элементов-аналогов [7].

Хотя бор и мышьяк не принадлежат к элементам-аналогам, однако в природе они не так уж редко сопутствуют друг другу. Так, например, на Кавказе только Даридагской углекисло-мышьяковистой термальной водой ежедневно выносятся и, следовательно, без применения теряются ~ 7 кг мышьяка и 270 кг бора [8—9]. Более того, не только мышьяк, но и бор, естественно, становятся причиной загрязнения окружающей среды.

Установлено [10], что в вышеупомянутой термальной воде мышьяк, в основном, находится в анионных формах AsO_3^{3-} и AsO_2^- , а бор — в виде тетраборат-ионов. Первый из этих элементов количественно осаждается в сильнокислой среде (HCl) насыщением раствора сероводородом, а второй из фильтрата извлекается с применением анионитов.

Таким образом, по известной методике [10] мышьяк отделяется от борсодержащих соединений в результате следующих последовательных реакций:



Для количественного осаждения As_2S_3 оптимальным оказался интервал значений pH 1,5—2, при котором мышьяк в фильтрате отсут-

ствуется. Важными факторами являются также температура и время седиментации осадка. Степень извлечения мышьяка в оптимальных условиях достигает 99,6%, а содержание As_2S_3 в целевом продукте — 98,5%.

Фильтрат, предварительно подщелоченный содой до pH 6—7,5, подается в сорбционную колонку с анионитом СБ-1, который отличается высокой селективностью к борат-ионам. Однако при десорбции 1N растворами HCl наблюдается неполное вымывание тетраборат-ионов.

Недостатками этого известного способа являются:

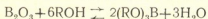
- многостадийность процесса;
- применение вспомогательных химических реагентов (HCl, KJ, Na_2S, Na_2CO_3), которые во время процесса не регенерируются и этим увеличивают себестоимость целевого продукта. Хуже того, они становятся причиной загрязнения окружающей среды;

- осаждение мышьяка (III) протекает в сильноокислой среде, при которой имеет место выделение сероводорода, отравляющего газа с неприятным запахом;

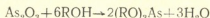
- во время процесса исходные бор- и мышьяксодержащие соединения превращаются в другие формы нахождения, т. е. они не получают в индивидуальном состоянии.

Поскольку в Даридагских термальных водах мышьяк (III) и бор находятся в виде оксоформ, в настоящей работе мы задались целью разработать новый способ разделения оксидов этих элементов для создания модельной технологической схемы.

Как известно [11], оксид бора (в водной среде — борная кислота) легко подвергается этерификации спиртами, образуя алкилбораты:



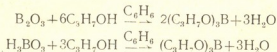
Все наши попытки использовать высшие алифатические спирты для разделения оксидов бора и мышьяка (III) из их смесей по этой реакции оказались безуспешными, так как в тех же условиях извлекается и мышьяк [12, 13]:



где $R \geq Bu$

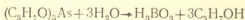
Однако выяснилось, что низшие одноатомные спирты алифатического ряда (до бутилового спирта) не взаимодействуют с мышьяковистым ангидридом и, следовательно, не образуют соответствующих триалкиларсенитов. Этот факт и был успешно использован для разделения исходных смесей.

Нами установлено, что оксид бора и борная кислота количественно извлекаются пропиловым спиртом:



Суть разработанного нами способа заключается в том, что из следующей смеси борная кислота или ее ангидрид количественно растворяются в смеси n-пропилового спирта и бензола методом азетропной сушки, тогда как в этих условиях оксид мышьяка (III) остается на дне реактора в химически чистом виде с ~ 99%-ным выходом.

Экстракт осторожно фильтруют декантацией, а фильтрат с целью регенерирования исходного борсодержащего соединения обрабатывают почти в 2 раза большим количеством бидистиллированной воды по сравнению с теоретическим:



Выход борной кислоты (и соответствующего оксида) колеблется в пределах 93—97%. Содержание мышьяка (III) в осадке не обнаруживается химическим методом [14].

Выяснилось, что для разделения оксидов мышьяка (III) и бора наиболее подходящим является именно *n*-пропиловый спирт. В бутиловом спирте оксид мышьяка (III) в значительной степени подвергается этерификации, а в амиловом и более высокомолекулярных спиртах последний растворяется полностью. Что касается метилового и этилового спиртов, то они частично извлекают только борную кислоту и соответствующий ангидрид.

Степень извлечения борной кислоты зависит также и от количества употребляемого бензола. Как выясняется, самым оптимальным является объемное соотношение спирта и бензола 5:3. Важное значение имеет и то, что экстрагент во время процесса не расходуется: смесь спирта и бензола регенерируется с 92—95%-ным выходом в результате обработки экстракта водой и, очевидно, вновь может быть применена для извлечения соединений бора из другой порции и т. д. — процесс принимает циклический характер.

В круглодонной колбе с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником кипятят суспензию, состоящую из 19,78 г (0,10 моль) мышьяковистого ангидрида, 24,73 г (0,40 моль) борной кислоты, 86,5 (1,44 моль) пропилового спирта и 65 мл бензола до прекращения выделения воды (5—6 ч). В результате выделяется 21 мл (1,17 моль) воды. После охлаждения реакционной массы спирт-бензольный слой осторожно отделяют полностью декантацией и фильтруют. Осадок обрабатывают 40—60 мл бензола и сушат на воздухе до постоянной массы. Получают 19,66 г (0,09 моль) мышьяковистого ангидрида, что составляет 99,4% от теоретического. Найдено, %: As 75,59. As₂O₃. Вычислено, %: As 75,75.

Препарат содержит незначительное количество (~0,8%) бора, что объясняется адсорбцией последнего мышьяковистым ангидридом.

С целью выделения борной кислоты в индивидуальном состоянии спирт-бензольный фильтрат обрабатывают 40 мл бидистиллированной воды, осадок фильтруют (на другой день), промывают бензолом и водой. В результате сушки на воздухе до постоянной массы получают 23,96 г (0,39 моль) борной кислоты, что составляет 96,9% от теоретического. Найдено, %: B 17,48. H₃BO₃. Вычислено, %: B 17,25.

Объем выделившейся смеси пропилового спирта и бензола оказался 163,4 мл, что составляет 94,7% от теоретического.

Таблица 1

Загрузка исходных соединений и выход целевых продуктов

Загрузка исходных соединений							Выход оксида As(III) и борной кислоты						
H ₃ BO ₃		As ₂ O ₃		C ₃ H ₇ OH			Бен- зол, мл	As ₂ O ₃			H ₃ BO ₃		
г	моль	г	моль	г	моль	мл		г	моль	%	г	моль	%
24,73	0,40	19,78	0,10	86,5	1,44	107,6	65	19,66	0,09	99,4	23,96	0,39	96,9
18,55	0,30	39,57	0,20	64,0	1,08	80,8	50	39,17	0,19	99,0	17,77	0,29	95,8
15,46	0,25	49,46	0,25	51,1	0,90	67,3	40	49,01	0,24	99,1	14,69	0,24	95,0
12,37	0,20	59,35	0,30	46,9	0,78	58,4	35	58,93	0,29	99,3	11,64	0,19	94,1
6,18	0,10	79,14	0,40	23,4	0,39	29,1	20	78,58	0,39	99,3	5,77	0,09	93,3

Таким же путем были проведены и другие опыты. Загрузка исходных соединений и выход целевых продуктов приведены в табл. 1.

Таким образом, нами разработан новый оригинальный способ разделения оксидов (кислот) бора и мышьяка (III). Показано, что борная



кислота и ее ангидрид количественно извлекаются смесью пропано-го спирта и бензола путем азеотропной сушки. Гидролизом экстракта регенерируется борная кислота, продуктом разложения которой является оксид бора.

Разработанный нами способ разделения оксидов бора и мышьяка защищен авторским свидетельством [15].

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Институт неорганической химии и электрохимии им. Р. И. Агладзе
АН Республики Грузия

Поступило 18.06.1991

რ. გიგაური, რ. გიგაური, ვ. გვახარია, ლ. დოლიძე, ლ. მანთურია

დარიშხანისა (III) და ბორის ოქსიდების დაცილების საკითხისათვის

რეზიუმე

დარიშხანი და ბორი მიეკუთვნება ბუნებრივ თანმდევ ელემენტებს. მაგალითად, კავკასიაზე დარიშხანის თერმოლურ წყლებს ყოველდღიურად გამოაქვს 7 კგ დარიშხანი და 270 კგ ბორი, რაც ბუნების გაბინძურების საფუძველი ხდება. მათი ურთიერთ დაცილების დღემდის ცნობილი მეთოდიკა მრავალი ნაკლით ხასიათდება.

დამუშავებულია ბორისა და დარიშხანის (III) ოქსიდების ურთიერთ დაცილების ახალი ხერხი. ნაჩვენებია, რომ ამ ოქსიდთა ნარევებიდან ბორი რაოდენობრივად ამოიწვლილება n-პროპილის სპირტისა და ბენზოლის ნარევით. პროცესს საფუძვლად დაედო ბორის ოქსიდის თვისება — ადვილად შევიდეს დაბალი რიგის სპირტებთან ეთერიფიკაციის რეაქციაში, განსხვავებით დარიშხანოვანი ანჰიდრიდისაგან, რომელიც ამ პირობებში არ ეთერიფიცირდება. n-ტრი-პროპილბორატის ჰიდროლიზით კი რეგენერირდება საწყისი ბორის ოქსიდი (მყავა). დარიშხანის (III) ოქსიდის გამოსავლიანობა თითქმის რაოდენობრივია, ხოლო ბორის ოქსიდისა — 93—97%.

R. D. GIGAURI, R. I. GIGAURI, V. G. GVAKHARIA, L. D. DOLIDZE,
L. A. CHANTURIA

ABOUT THE SEPARATION OF ARSENIC(III) AND BORON OXIDES

Summary

The new method is worked out for the separation of arsenic(III) and boron oxides. It is shown that from the mixture of above mentioned oxides boron oxide is quantitatively extracted by means of n-propanol and benzol. The method is based on the ability of boron oxide to react with low molecular weight alcohols to be distinguished from arsenous oxide which does not undergo etherification in these conditions. Boronic oxide (acid) can be regenerated is product of Three-n-propyl borate hydrolysis. Yield of arsenous oxide is quantitative, that one of boronic oxide—93—97%.

1. Шефферт Р. М. Электрофотография. М.: Мир, 1968, 7—127.
2. Бальмаков М. Д. Физика и химия стекла. 1981, 535—543.
3. Полупроводниковые соединения. Сб. статей под ред. Р. Вилардсона и Х. Геринга. М.: Металлургия, 1967, 403.
4. Борисова З. У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.: Изд. Ленинградского университета. 1983, 344.
5. Полтавцев Ю. Г. ЖФХ, 49, 7, 1689—1691.
6. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: 1975, 195.
7. Гигаури Р. Д., Гиуашвили И. И., Сагарадзе Н. Ш. Высококичтые вещества, 1989, 6, 81—83.
8. Нуриев А. Н., Джаббарова З. А., Алиева В. Х. Азерб. хим. журнал, 1982, 2, 147.
9. Нуриев А. Н., Джаббарова З. А., Алиева В. Х. Азерб. хим. журнал, 1982, 6, 621.
10. Алиева В. Х. Дисс. канд. хим. наук. Баку, 1983, 120 с.
11. Джерард В. Химия органических соединений бора. М.: Химия, 1966, 18—24.
12. Гигаури Р. Д., Камай Г. Х., Угулава М. М. ЖОХ, 1971, 41, 2, 336.
13. Гамаюрова В. С., Аладжев М. М., Чернокальский Б. Д. Сб. Химия и технол. элементоорганич. соед. и полимеров. Казань, 1976, вып. 5, 8—11.
14. Фрейдлина Р. Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.—Л.: Изд. АН СССР, 1945, 164.
15. А. с. 1666144 СССР. Кл⁴СОІ 28/00. Способ разделения оксида мышьяка (III) и оксида бора и борной кислоты (Р. Д. Гигаури, В. Г. Гвахария, Р. И. Гигаури, М. А. Инджия, Л. Д. Долидзе).

შპა 543.57.62

ბ. თელია, ო. მანჯგალაძე, ე. კაპაბაძე, ნ. ბასარბინი, ი. როზომსკი

4-სულფობენზოლ-აზოროდანინთან წარმოქმნილი ვერცხლის
ომოვალენტობის სპექტროფოტომეტრული შესწავლა

გოგირდშემცველი პეტეროციკლური ამინების კლასის წარმომადგენელი — როდანინი და მისი ნაწარმები ფართოდ გამოიყენებიან ქიმიურ ანალიზში (გრაფიმეტრული, ფოტომეტრული, ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული, ატომურ-აბსორბციული და სხვა) [1—3].

ამჯერად ჩვენს მიერ შესწავლილია ამ კლასის ახლადინთეზირებული რეაგენტის — 4-სულფობენზოლ-აზოროდანინის ანალიზური შესაძლებლობანი. კერძოდ, დადგენილია ვერცხლის იონებთან ურთიერთქმედების რეაქციის ოპტიმალური პირობები და ამ დროს წარმოქმნილი კომპლექსნაერთის სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები, შემუშავებულია განსაზღვრის მეთოდი.

მასპერიმენტული ნაწილი

რეაგენტები და აპარატურა. 1.10⁻³M ვერცხლის ნიტრატის სტანდარტული ხსნარის დასამზადებლად იღებენ ქიმიურად სუფთა AgNO₃-ის ზუსტად განსაზღვრულ რაოდენობას და ხსნიან გამოხდილ წყალში, რომელსაც დამატებული აქვს რამდენიმე წვეთი კონცენტრირებული HNO₃.

4-სულფობენზოლ-აზოროდანინი (ლ. ტემპ. 320—322°) წყალში ცუდად ხსნადი ნარინჯისფერი ფხვნილია; კარგად იხსნება აცეტონში, ეთილას სპირტსა და დიმეთილფორმამიდში. რეაგენტის ზუსტად განსაზღვრულ წონას ხსნიან ჯერ 10 მლ აცეტონში, ხოლო შემდეგ წყლით აზავებენ ისე, რომ ხსნარის კონცენტრაცია გახდეს 1.10⁻³M.

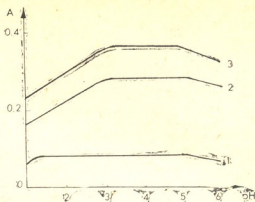
სამუშაო ხსნარებს ამზადებენ უშუალოდ ექსპერიმენტის დაწყების წინ. სარეაქციო გარემოს pH-ს ადგენენ პოტენციომეტრით (pH-673 M) ზოლო, შეფერილი ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკალორიმეტრ (ФЭК-50M ან КФК-2) და სპექტროფოტომეტრ (Spectronom-360) საშუალებით (l = 1-2 სმ, λ = 470 ნმ, შუქფილტრი № 5).

პირობები და სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები

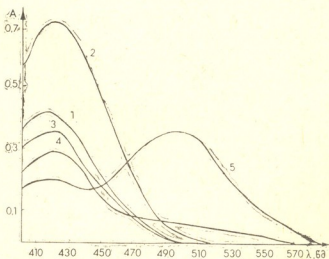
ექსპერიმენტით დადგინდა, რომ ვერცხლის იონებთან 4-სულფობენზოლ-აზოროდანინის ურთიერთქმედების pH < 1 დროს, კომპლექსწარმოქმნას ადგილი არა აქვს. ხსნართა მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე მიიღება pH-3-5, ფარგლებში (იხ. ნახ. 1), წარმოქმნილი ნარინჯისფერი კომპლექსი მდგრადია 1 საათის განმავლობაში. ხსნართა მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივის მისაღებად საჭიროა რეაგენტის 10-ჯერადი სიჭარბე.

რეაგენტის ხსნართა შუქშთანქმის სპექტრების შესწავლამ სხვადასხვა pH-ზე (იხ. ნახ. 2) გვიჩვენა, რომ რეაგენტის შთანთქმის მაქსიმუმი ყველგან

ერთნაირია ($\lambda_{\text{ფაქ.}} = 420 \text{ ნმ}$); ამასთან, შეინიშნება ჰიპერქრომული ეფექტი. ვვარაუდობთ, რომ რეაგენტი ამ დროს ნეიტრალურ ფორმაშია; pH-3—10-ზე უფრო მაღალ pH-ში შთანთქმის მაქსიმუმი არ იცვლება — ეფექტი კი ჰიპოქრომულია, რაც შეიძლება გამოწვეული იყოს სულფო-(pH-3-7) და იმინო-(pH-7-10) ჯგუ-



ნახ. 1. წყალბადონთა კონცენტრაციის გავლენა ხსნართა შეფერვის ინტენსივობაზე: 1 — რეაგენტი; 2 — კომპლექსი; 3 — დოფერენციალური მრუდი ($1,85 \cdot 10^{-5} \text{ M, Ag}$; $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M, R}$; $\lambda = 490 \text{ ნმ}$; $l = 2 \text{ სმ}$)

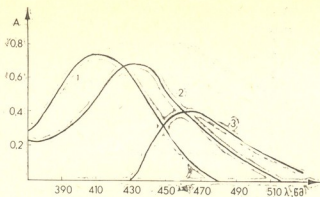


ნახ. 2. რეაგენტის შთანთქმის სპექტრი სხვადასხვა pH-ზე. 1 — pH = 1; 2 — pH = 3; 3 — pH = 7; 4 — pH = 9; 5 — pH = 12,5 ($1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M, R}$; $l = 1 \text{ სმ}$)

ფების დისოციაციით. pH-12-ზე ზევით რეაგენტის ფერი მკვეთრად იცვლება ყვითლიდან — წითელში ($\lambda_{\text{ფაქ.}} = 500 \text{ ნმ}$); ამ დროს ადგილი აქვს ბატოქრომულ ეფექტს, რაც რეაგენტის ტაუტომეტრული ფორმისათვის არის დამახასიათებელი.

მეავე გარემოში (pH=3) კომპლექსის (იხ. ნახ. 3) უქშთანთქმის მაქსიმუმი $\lambda = 470 \text{ ნმ}$ ტალღის სიგრძეზე მდებარეობს ($E_k = 3,5 \cdot 10^3$) შეფერილი ხსნარები ლამბერტ-ბერის კანონს ემორჩილებიან შემდეგი კონცენტრაციის ზღვრებში $0,7—1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M, Ag}$ (ან $0,4—3,0 \text{ მკგ/მლ}$).

კომპლექსის შედგენილობა დადგენილია მოლური თანაფარდობისა და იზომოლური სერიების მეთოდით. აღმოჩნდა, რომ კომპონენტების შემცველობა კომპლექსში პასუხობს შედგენილობას: $Ag:R=1:1$. განსაზღვრის მეთოდით კა: 50 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში შეაქვთ. საკვლევ ხსნარს, რომელიც შეიცავს



ნახ. 3. შთანთქმის სპექტრები: 1—რეაგენტი; 2—ვერცხლის რაოდენობა; 3—დიფერენციალური მრუდი ($10^{-6}M, Ag; 0,5 \cdot 10^{-6}M, R; pH=3; l=1$ სმ).

20—80 მკგ-მდე ვერცხლის იონებს, უმატებენ 0,5 მლ რეაგენტს. მიღებული ხსნარები გადააქვთ 25 მლ-იან საზომ კოლბებში, ავსებენ ჭდემდე გამოხდილი წყლით და $0,1N HNO_3$ -ით ქმნიან $\sim pH=3$, 5—10 წთ-ის შემდეგ საზღვრავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს ($\lambda_{მ.ს} = 470$ ნმ, $l = 2$ სმ).

მოცემული რეაგენტით ვერცხლის რაოდენობრივ განსაზღვრას ხელს არ უშლიან $Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, NO_3^-, SO_4^{2-}$ იონები, ხელს უშლის: Au^{3+}, Bi^{3+} -ის ნებისმიერი რაოდენობა, ასევე Hg^{2+} (1 : 10) და Cd^{2+} (1 : 100).

ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდით შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ვერცხლის მცირე რაოდენობით განსაზღვრისათვის როგორც ბუნებრივ, ისე ტექნიკურ ობიექტებში.

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 19.04. 1991

Н. М. ТЕЛИА, О. В. МАНДЖГАЛАДЗЕ, Е. Г. КАКАБАДЗЕ, Н. Н. БАСАРГИН,
Ю. Г. РОЗОВСКИЙ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА С 4-СУЛЬФОБЕНЗОЛАЗОРОДАНИНОМ

Резюме

В работе определены оптимальные условия протекания реакции комплексообразования ионов серебра с новым синтезированным реагентом: 4-сульфобензолазороданином; определены спектрофотометрические характеристики комплекса и разработана методика определения серебра.

Образующийся оранжевый комплекс ($\text{pH}=3-5$, $\lambda_{\text{max}}=470$ нм) устойчив в течение одного часа. Для достижения максимального значения оптической плотности достаточен 10-кратный избыток реагента. Состав комплекса соответствует соотношению компонентов $\text{Ag}:\text{R}=1:1$. Растворы комплекса подчиняются закону Ламберта-Бугера-Бера в интервале концентраций серебра 0,4 — 3,0 мкг/мл.

N. M. TELIA, O. V. MANJGALADZE, E. G. KAKABADZE, N. N. BASARGIN,
U. G. ROZOVSKI

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF SILVER COMPLEX WITH 4-SULFOBENZOLAZORODANIN

Summary

The optimal conditions of silver ions reaction flow with the new rodanin derivative — 4-sulfobenzolazorodanin were determined by spectrophotometric method. The generated orange complex ($\text{pH}=1-3$, $\lambda_{\text{max}}=470\text{nm}$) is stable during one hour. 10 fold reagent excess is enough for maximum value of the solution optical density. Complex composition corresponds the ratio: $\text{Ag}:\text{R}=1:1$. Complex solutions obey Lambert-Booguer-Beer law in the silver concentration range: 0.4—3.0 mkg/ml. Practical conclusions are made and the determination method is worked out.

შეხვედრის — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пятницкий И. Б., Сухан В. В. Серия: Аналитическая химия элементов. Серебро, М.: Наука, 1975, 259 с.
2. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Волченкова В. А., Зубкова Л. С. Экстракционно-атомно-абсорбионное определение серебра в природных и промышленных объектах (в сб.: Теоретические и практические вопросы анализа минеральных объектов). М.: Наука, 1977, с. 132.
3. Гурьева Р. Ф., Савини С. Б. Журн. аналит. химии, 1989, 44, 12, с. 2165.



УДК 543. 544.45.65.011.56

К. Д. АМИРХАНАШВИЛИ, Е. М. ГЛАЗЫРИН

АВТОМАТИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА. 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

Разделение веществ методом газовой хроматографии является сложным процессом из-за влияния большого числа параметров опыта на качество разделения. В связи с этим, подбор оптимальных условий разделения, т. е. разработка методик, представляет сложную задачу, т. к. требует проведения большого числа опытов для нахождения оптимума. Вычислительная техника позволяет существенно сократить затраты на разработку методик.

Аспектам оптимизации условий хроматографического разделения с помощью ЭВМ посвящено достаточное количество работ, часть которых приведена в [1—4].

Данная работа посвящена созданию программы оптимизации хроматографического разделения ОПТИМ для неавтоматизированных хроматографов с программированием температуры, в состав которых ЭВМ не входит.

Из факторов, влияющих на качество разделения (температура колонки, размеры колонки, природа и свойства неподвижной фазы, расход газа-носителя и т. д.), для оптимизации выбрали температуру колонки.

Как известно, оптимизации необходима математическая модель хроматографического процесса. В уравнение такой модели входят, как правило, большое число неизвестных коэффициентов (коэффициенты диффузии и т. д.), затрудняющих их применение. Поэтому предложен более простой подход, при котором в качестве модели используется сам хроматограф, и для решения задачи требуется предварительное проведение всего нескольких (до четырех) специальных анализов при различных температурах колонки, благодаря которым прослеживается полнота разделения компонентов, в том числе и изменение порядка выхода из колонки, при различных температурах и расходах газа-носителя.

Объем удерживания компонента связан с температурой колонок T следующим уравнением [5]:

$$V = ae^{\frac{b}{T}} \quad (1)$$

коэффициенты «а» и «в» в уравнении (1) находятся методом регрессивного анализа:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} I_n V_i - \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \sum_{i=1}^n I_n V_i}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i} \right)^2 - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \right)^2} \quad (2)$$

$$a = \exp \left[\frac{\sum_{i=1}^n I_n V_i - b \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}}{n} \right],$$

где n — число пар значений T_i , V_i для данного компонента.

В связи с тем, что специальные изотермические анализы могут проводиться при различных расходах газа-носителя, левая часть уравнения (1) заменяется на следующую формулу:

$$V = t \cdot g, \quad (4)$$

где t — время удерживания пика компонента.

g — расход газа-носителя.

Точность количественного определения состава смеси компонентов зависит от степени разделения компонентов. За основу в качестве критерия разделения двух соседних пиков взят известный критерий разделения [4].

$$K = \frac{t_{i+1} - t_i}{w_i + w_{i+1}} K_{\text{зад.}}, \quad (5)$$

где i , $i+1$ — времена удерживания i и $i+1$ пиков; w_i , w_{i+1} — ширина пиков на полувысоте; $K_{\text{зад.}}$ — требуемое минимальное значение критерия разделения.

Коэффициент K_i ограничивается единицей:

$$0 \leq K_i \leq 1 \quad (6)$$

В качестве общего критерия степени разделения многокомпонентной смеси использован критерий на основе частных критериев [5]:

$$K = \prod_{i=1}^{n-1} K_i \quad (7)$$

Так как K_i меньше единицы, то критерий (7) чувствителен к полностью разделенным пикам (т. е. не обеспечивающим заданный критерий разделения) и не чувствителен к полностью разделенным.

Требуемый критерий разделения, расход газа-носителя и температура колонок, времена удерживания пиков, их ширина на полувысоте, граничные температуры поиска оптимума и требуемое число изотермических ступеней в температурной программе вводятся оператором в диалоговом режиме. Существует возможность многократного пересчета результатов с другим критерием разделения или в другой температурной области.

Поиск оптимального разделения ведется в диапазоне температур, заданных оператором, начиная с максимальной температуры в сторону минимальной. Этим также достигается оптимизация времени анализа.

Поиск оптимальной температурной программы ведется простым перебором. В качестве оптимальной температурной программы применяется такая, при которой критерий разделения наибольший, равенство его единице означает разделение всех компонентов.

Уменьшение вычисления коэффициентов разделения (7) ведется постоянно, с разделением каждой новой пары пиков, и сравнивается с текущим наилучшим коэффициентом разделения:

$$K_{\text{тек.}} \leq K_{\text{опт}} \quad (8)$$

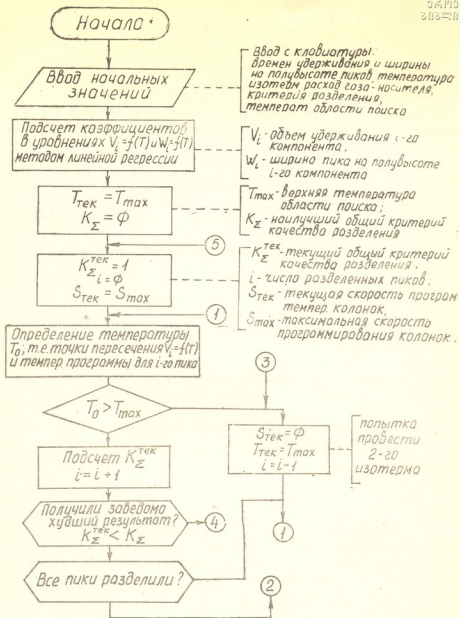


Рис. 1а. Блок-схема алгоритма работы программы OPTIM

Расчет по данному варианту температурной программы далее не ведется, так как приводит к заведомо худшему качеству разделения. При разделении всех пиков и равенстве коэффициента разделения (7) единице расчет окончен, получена оптимальная температурная программа в заданной области температур с минимальным временем анализа. Результатом применения программы является получение времени анализа, критерия разделения, числа неразделенных пиков, температурной программы.

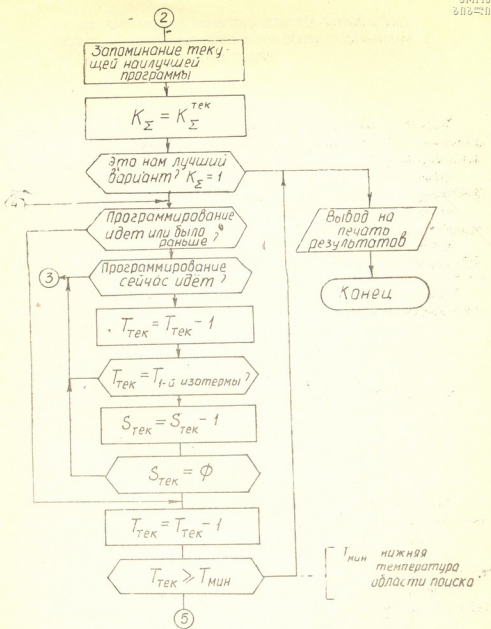


Рис. 16. Блок-схема алгоритма работы программы OPTIM

Блок-схема алгоритма работы программы OPTIM приведена на рис. 1 а, б.

Программа написана на языке «Фортран-4» для мини ЭВМ типа СМ.

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

Поступило 21.11.1990

**ქრომატოგრაფიული კვლევის ავტომატიზაცია,
3. ქრომატოგრაფიული დაყოფის ოპტიმიზაცია ეგმ-ის
საშუალებით**

რეზიუმე

ნაშრომში აღწერილია ქრომატოგრაფიული დაყოფის ოპტიმიზაციის პროგრამა „OPTIM“—არაავტომატურ ქრომატოგრაფებისათვის, რომლებიც მართვის კონტურში არ შეიცავენ ეგმ-ს.

გამოყენებულია მეთოდი, რომლის საშუალებითაც თვით ქრომატოგრაფი წარმოადგენს მათემატიკურ მოდელს.

იმ ფაქტორებიდან, რომლებიც მოქმედებენ დაყოფის ხარისხზე, გამოიყენება სვეტის ტემპერატურა.

მეზობელი კომპონენტების დაყოფის კერძო კრიტერიუმის საფუძველზე შემოთავაზებულია მრავალკომპონენტური ნარევის დაყოფის საერთო კრიტერიუმი.

პროგრამა დაწერილია „ფორტრან-4“ ენაზე და გათვალისწინებულია სმ-ტიპის მანქანებისათვის.

K. AMIRKHANASHVILI, E. GLASIRIN

**AUTOMATION OF CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS METHOD.
3. COMPUTER-AIDED OPTIMIZATION OF
CHROMATOGRAPHIC SEPARATION**

Summary

The optimization programme of chromatographic separation OPTIM for nonautomatic chromatographs none equipped with computers is described.

This method makes the chromatograph itself act as a mathematical model.

One of the factors affecting the quality of separation is column temperature.

A general separation criterion for multi component mixture is established on the basis of single separation criterion of adjacent components.

The programme is written in Fortran-language and is applicable for CM-type of computers.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Debeets H. J., J. of Liq. Chromatogr., 1989, № 8 (15), 2725—2780.
2. Стам С. Н., Leitnez J. E. Chromatogr., 1974, 7, 9, 5.
3. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1987, 335.
4. Роиц Б. А. Хроматография, 1980, 3, 136—156.
5. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1977, 183.

УДК 541.64 : 547.1.128

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. ИНАРИДЗЕ, О. В. МУКБАНИАНИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ,
 И. Г. ЭСАРТИЯ

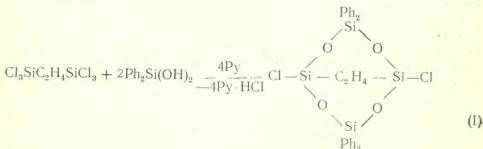
КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ
 С БИЦИКЛОКАРБОСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
 В ЦЕПИ

Из литературы известно [1], что при введении в диметилсилоксановую цепь циклических силоксановых фрагментов разрушается спиралеобразная структура диметилсилоксанового полимера, и тем самым меняются физико-химические свойства сополимеров. Кроме того, меняется и деструктивный механизм распада сополимеров.

Представляло интерес изучить влияние циклокарбосилоксановых фрагментов, вводимых в диметилсилоксановую цепь, на физико-химические свойства подобных сополимеров и их устойчивость к термоокислительной деструкции.

В литературе отсутствуют сведения о сополимерах с бициклокарбосилоксановыми фрагментами в цепи. Вместе с тем, фрагменты в диметилсилоксановой цепи вносят ряд особенностей, влияющих на свойства сополимеров в зависимости от мольной доли циклических фрагментов в цепях молекул. Объем циклического фрагмента оказывает основное влияние на конформационную упаковку молекул сополимера, их жесткость и межмолекулярное взаимодействие.

С целью синтеза подобных сополимеров нами сначала осуществлен синтез исходного соединения — дифункционального бициклокарбосилоксана гетерофункциональной конденсацией (ГФК) 1,1,1,3,3,3-гексахлор-1,3-дисидаэтилена, полученного по методике [2], с дигидроксидифенилсиланом в присутствии акцептора — пиридина при низких температурах (−5 ÷ 10°) и при соотношении исходных компонентов 1:2 по схеме:



Соединение I (выход 43%) представляет собой твердое вещество с т. пл. = 172—173°, перегоняющееся при 240—245° (2·10⁻² мм рт. ст.). Найдено, %: С=53,39; Н=3,97; Si=19,03; Cl=11,9; М=551 С₂₆Н₂₄Si₄О₄Cl₂. Вычислено, %: С=53,51; Н=4,11; Si=19,4; Cl=12,17; М=583.

В ПМР спектре соединения I наблюдается синглет, характерный для симметричных метиленовых групп в области 1,078 м.д., и сложный мультиплет — для фенильных протонов в области 7,3—7,7 м.д.

В дальнейшем исследована реакция ГФК соединения I с α,ω-дигидроксидиметилсилоксанами при соотношении исходных компонентов 1:1 как в присутствии акцептора — пиридина, так и без него.

За ходом реакции ГФК в отсутствие акцептора следили по выделению хлористого водорода во времени. Как следует из рис. 1, конверсия по хлористому водороду при ГФК соединения 1 с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном за 2 ч составляет 80%, а с α, ω -дигидрок-

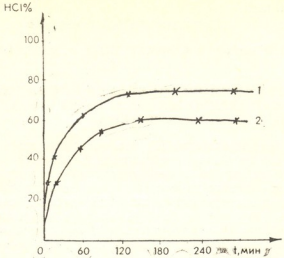
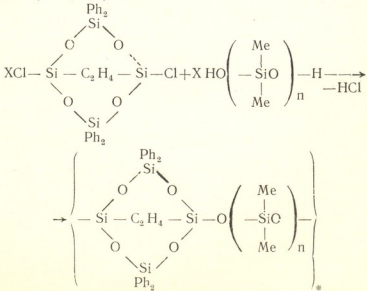


Рис. 1. Кривые конверсии хлористого водорода при ГФК дихлорбициклокарбосилоксана с α, ω -дигидроксидиметилсилоксанами: кривая 1 — при $n=2$, 2—при $n=10$

сидиметилсиланом ($n=10$)—~56%. Конверсия по хлористому водороду в реакции ГФК соединения 1 с α, ω -дигидроксидиметилсиланами увеличена по сравнению с хлорсодержащими циклосилоксанами [2], что можно объяснить изменением валентного угла Si—O—Si связи в силанциклоалканах. Аналогичное повышение реакционной способности замечено и при ГФК силаниданов с α, ω -дигидроксидиметилсилоксанами [3].

ГФК соединения 1 с α, ω -дигидроксидиметилсилоксанами в присутствии пиридина протекает более глубоко, чем без акцептора. В обоих случаях реакция протекает по схеме:



$n=2$ (II*, III), 4 (IV), 10 (V*, VI), 21 (VII), 36 (VIII).

* Сополимеры получены без акцептора.

Синтезированные сополимеры после пересадения метиловым спиртом в зависимости от значения n представляют твердые или вязкие продукты, хорошо растворимые в обычных органических растворителях с $\eta_{уд.} = 0,1 \div 0,3$.

Их основные физико-химические свойства, выход и результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические данные и элементный анализ сополимеров с органициклокарбосилоксановыми фрагментами в цепи

№ сополимера	h	$\mu_{уд}$	$t_{ст.}$, °C	d_4^{20} , г/А	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			Выход, %
					C	H	Si		C	H	Si	
II*	2	0,06	— 2	—	52,75	5,41	25,30	$Si_6 C_{36} H_{36} O_7$	53,25	5,32	24,85	68
III	2	0,1	0	9,51	53,01	5,13	24,20	$Si_6 C_{36} H_{36} O_7$	53,25	5,32	24,85	81
IV	4	0,12	— 30	—	49,14	6,60	26,94	$Si_8 C_{34} H_{48} O_9$	49,51	5,82	27,18	84
V ³	10	0,12	—	—	42,79	6,75	31,3	$Si_{14} C_{34} H_{84} O_{15}$	43,53	6,62	30,91	75
VI	10	0,18	— 66	—	43,08	6,41	30,54	$Si_{14} C_{36} H_{84} O_{15}$	43,53	6,62	30,91	84
VI ¹	10	0,28	—	—	43,26	6,28	30,45	$Si_{14} C_{36} H_{84} O_{15}$	43,53	6,62	30,91	4,6
VI ²	10	0,21	—	—	43,13	6,47	30,67	$Si_{14} C_{37} H_{84} O_{15}$	43,53	6,62	30,91	6,7
VI ³	10	0,14	—	—	43,21	6,32	30,45	$Si_{14} C_{36} H_{84} O_{15}$	43,53	6,62	30,91	18
VI ⁴	10	0,09	—	—	42,24	6,24	30,48	$Si_{14} C_{36} H_{84} O_{15}$	43,53	6,62	30,91	70,7
VII	21	0,23	— 93	7,32	38,95	6,98	33,10	$Si_{25} C_{68} H_{150} O_{26}$	39,19	7,20	33,62	85
VIII	36	0,28	— 123	7,21	36,34	7,20	34,90	$Si_{40} C_{98} H_{240} O_{41}$	36,84	7,51	35,09	85

В ИК спектрах синтезированных сополимеров обнаружены полосы поглощения в области 1080 см^{-1} , характерные для $\gamma_{ас} \text{ Si—O—Si}$ связей, для Si—Ph связей в области 1435 см^{-1} , для валентных колебаний C—H групп в области 1595 и $3030\text{—}3080 \text{ см}^{-1}$ в ароматическом кольце. Кроме того, наблюдаются полосы поглощения для валентных колебаний метиленовых групп в этиленовом фрагменте в области 1150 см^{-1} и для Si—Me групп — в области 1412 см^{-1} .

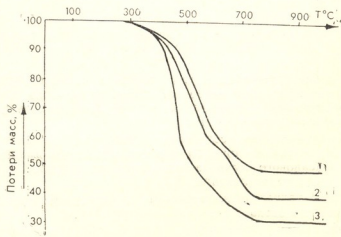


Рис. 2. Термогравиметрические кривые сополимеров: Кривая 1—для сополимера III, 2—для VI, 3—для VII; скорость нагрева на воздухе $V = 5$ град/мин.

Дробным фракционированием сополимера VI выделены четыре фракции. Сравнение элементных анализов полученных фракций (табл. 1) показало, что при этом образуются сополимеры, и реакция

ГФК в присутствии пиридина протекает без образования побочных продуктов.

Проведены термогравиметрические исследования синтезированных сополимеров. Исследования показали (рис. 2), что синтезированные сополимеры характеризуются повышенной термоокислительной стабильностью. 5%-ные потери массы для исследуемых сополимеров наблюдаются в области 400—420°. Основной процесс деструкции протекает в области 420—700°.

При 700—720° наблюдается запределывание кривых изменения масс. Конечные потери массы составляют 52% для сополимера III, 61% — для сополимера IV и 68% — для сополимера VI.

Сравнительное изучение термоокислительной стабильности синтезированных сополимеров с сополимерами с гексафенилциклотетрасилоксановыми фрагментами в диметилсилоксановой цепи [2] показало, что сополимеры с бициклокарбосилоксановыми фрагментами в цепи характеризуются более высокой термоокислительной стабильностью.

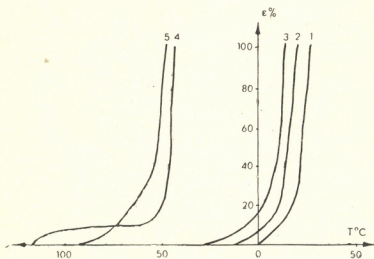


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров, где кривая I—для сополимера III, 2—IV, 3—VI, 4—VIII, 5—VII

Основной процесс деструкции для синтезированных сополимеров происходит в температурном интервале 420—700°, т. е. на 60—80° выше, чем у сополимеров с гексафенилциклотетрасилоксановыми фрагментами в диметилсилоксановой цепи.

Термомеханические исследования сополимеров, проведенные по методике [4], показали (рис. 3) что с увеличением длины линейного диметилсилоксанового звена закономерно уменьшается $t_{ст}$ вплоть до $t_{ст}$ для полидиметилсилоксана.

На рис. 4 приведена зависимость $t_{ст}$ от длины линейного диметилсилоксанового звена.

Сравнительное исследование $t_{ст}$ сополимеров с сополимерами с гексафенилциклотетрасилоксановыми фрагментами в цепи, показало, что $t_{ст}$ сополимера III составляет $t_{ст} \approx 0^\circ\text{C}$, в то время, как для сополимера с гексафенилциклотетрасилоксановыми фрагментами в диметилсилоксановой цепи при $n=2$ составляет $t_{ст} \approx -20^\circ\text{C}$. Видимо, это объясняется большей жесткостью бициклокарбосилоксановых фраг-

ментов по сравнению с гексафенилциклотетрасилоксановыми фрагментами в цепи.

Рентгенографические исследования сополимеров (рис. 5) показали, что максимальное межцепное расстояние d_1 наблюдается в случае

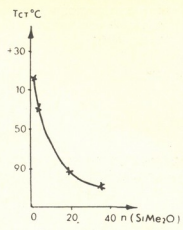


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от длины диметилсилоксанового звена

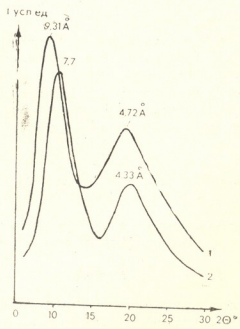


Рис. 5. Дифрактограмма для сополимеров, где кривая I для сополимера III, 2—VIII

малой длины линейного диметилсилоксанового звена ($n=2$) $d_1=9,21 \text{ \AA}$; с увеличением длины диметилсилоксанового звена ($n=36$) межцепное расстояние сополимеров уменьшается до $d_1=7,7 \text{ \AA}$.

Сравнительное исследование термоокислительной стабильности синтезированных сополимеров показало, что данные сополиме-



ры по сравнению с сополимерами, содержащими гексафенилциклокарбосилоксановые фрагменты в цепи, обладают более высокой окислительной стабильностью.

Таким образом, гетерофункциональной конденсацией дихлорпроизводного бициклокарбосилоксана с α, ω -дигидроксидиметилсилоксанами ($n=2, 4, 10, 21, 36$) как в присутствии акцептора, так и без него, впервые синтезированы кремнийорганические циклолинейные сополимеры с бициклокарбосилоксановыми фрагментами в цепи.

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Поступило 13.06.1991

ი. ინარიძე, ო. მუხბანიანი, ლ. ხანანაშვილი, ი. ესართია

**სილიციუმორგანული თანააოლინეარები
ბიციკლოკარბოსილოქსანური ფრაგმენტებით
ჯაპვში**

რეზიუმე

შესწავლილია ჰეტეროფუნქციონალური კონდენსაციის რეაქცია 1, 1, 1, 3, 3, 3-ჰექსალორ-1, 3-დისილაეთილენისა დიჰიდროქსიდიფენილსილანთან 1:2 თანაფარდობით აქცეპტორის თანაობისას და მიღებულია დიქლორბიციკლოკარბოსილოქსანი.

ჩატარებულია ჰეტეროფუნქციონალური პოლიკონდენსაციის რეაქცია დიქლორბიციკლოკარბოსილოქსანის α, ω -დიჰიდროქსიდიმეთილსილანთან პირიდი-ნის თანაობისას და მიღებულია ციკლინეარული პოლიმერები ბიციკლოკარბოსილოქსანების რეგულარული განლაგებით დიმეთილსილოქსანურ ჯაპვში. ჩატარებულია სინთეზირებული პოლიმერების თერმომექანიკური, თერმოგრაფი-მეტრიული და რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები.

I. A. INARIDZE, O. V. MUKBANIANI, L. M. KHANANASHVILI,
I. G. ESARTIA

**SILICON - ORGANIC COPOLYMERS WITH BICYCLOCARBOSILOXANE
FRAGMENTS IN THE CHAIN**

Summary

The reaction of heterofunctional condensation of 1, 1, 1, 3, 3, 3 - hexachlor - 1,3 - disilethans with dihydroxydiphenylsilane, with ratio 1:2 has been studied in the presence of pyridin, and dichlorbicyclocarbosiloxane was obtained.

Reaction of heterofunctional polycondensation of dichlorbicyclocarbosiloxane with α, ω - dihydroxydimethylsiloxane has been carried out in the presence of pyridin and cycloliner copolymers with the regular arrangement of bicyclocarbosiloxane fragments in dimethylsiloxane chain were obtained. Thermomechanical, thermogravimetric and rentgenographic properties of the synthesized copolymers have been studied.

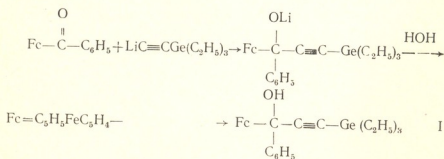
1. Милешкевич В. П. Каучук и резина, 1978, 6, 4.
2. Андрианов К. А., Ногайдели А. И., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Квачев Ю. П., Мукбаниани О. В., Высокомолек. соед., 1976, т. Б13, № 5, с. 359.
3. Чернышев Е. А., Белкина Т. В., Никитин В. С., Комаленкова Н. Г., Шапатов А. С., Жинкин Д. Я. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, вып. 3, с. 630.
4. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В., Заводская лаборатория, 1956, т. 22, № 3, 352.

УДК 547.345; 546.287

Л. П. АСАТИАНИ, Э. Е. ГИГИНЕИШВИЛИ, Г. В. ПИРЦХАЛАВА,
 А. Г. ПАНДЖИКИДЗЕ

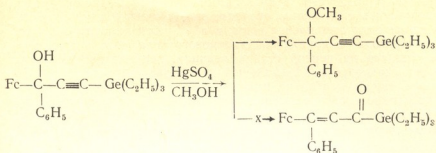
СИНТЕЗ И АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕН- И ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СПИРТА АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Ранее нами были синтезированы ферроцен- и кремнийсодержащие спирты моно- и диацетиленового ряда, которые оказались эффективными бактерицидами и характеризуются аномальными химическими свойствами [1—3]. В настоящей работе для получения германийорганических аналогов вышеуказанных соединений (германийорганические соединения также являются биологически активными веществами [4]), нами было исследовано взаимодействие бензоилферроцена с литий-производными германийацетиленов. Оказалось, что они хорошо взаимодействуют друг с другом в тех условиях, которые были разработаны нами для получения ферроцен- и кремнийсодержащих спиртов моно- и диацетиленового ряда, и целевой продукт получается с высоким выходом:

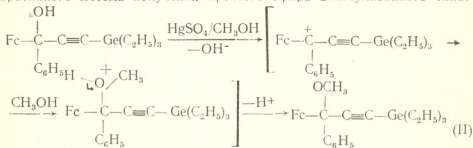


Состав и строение полученного соединения установлены по данным элементного анализа и ИК-спектров. В ИК-спектре имеются полосы поглощения при 3600—3300 см⁻¹ (ОН), 2170 см⁻¹ (C≡C), 760, 1240 см⁻¹ (Ge—C₂H₅), 2800—3000 см⁻¹ (C—H-алифатический) и 3100 см⁻¹ (C—H-ферроцена).

Для изучения реакционной способности гидроксильной группы, а также для установления оптимальных условий получения соответствующих ненасыщенных кетонов, нами была изучена реакция аниотропной перегруппировки I в разных условиях (растворители — метиловый спирт и сухой бензол; катализаторы — HgSO₄ и ClCH₂COOH). Выяснилось, что в метаноле, в присутствии как HgSO₄, так и ClCH₂COOH реакция протекает не в сторону перегруппировки с образованием соответствующего ненасыщенного кетона, а в аномальном направлении. В частности, в результате реакции получается продукт метилирования спирта I:

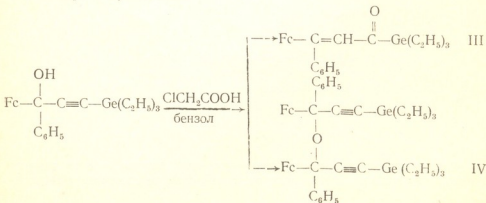


Мы предполагаем, что указанное anomальное направление реакции можно объяснить следующим образом: на первой стадии реакции происходит отщепление гидроксильной группы, и у соседнего углеродного атома ферроценового ядра образуется карбкатионный центр; последний стабилизируется не переходом в карбкатион алленового типа, а атакой с нуклеофильным центром растворителя, что приводит к образованию оксониевого иона, депротонированием которого получается соответствующий простой эфир (II) с количественным выходом; это дает возможность применять указанную реакцию в качестве препаративного метода получения простого эфира вышеуказанного типа:

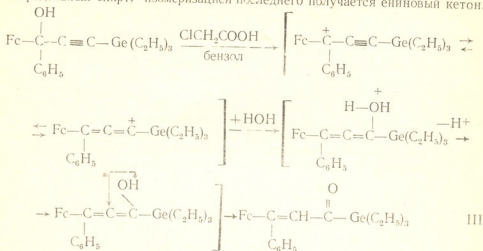


Такое anomальное направление реакции подтверждается ИК-спектральным анализом II. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для групп $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ и $\text{C}=\text{C}$, и имеются полосы поглощения в областях 2170 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) и $1023, 1070 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

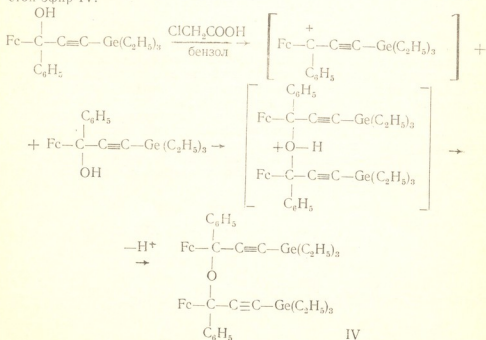
Поскольку в вышеуказанных условиях реакция анионотропной перегруппировки I не идет, мы решили провести ее в таком растворителе, который не имел бы нуклеофильного центра (чтобы исключить его воздействие на промежуточный карбкатион), в частности, в сухом бензоле. Выяснилось, что в этом случае в присутствии HgSO_4 реакция вовсе не идет, а в присутствии монохлоруксусной кислоты реакция протекает легко и экзотермично. Основным продуктом реакции является непредельный кетон-III, и в малом количестве получается продукт межмолекулярной дегидратации-IV. Это указывает на то, что реакция идет по двум направлениям:



Механизм образования непредельного кетона-III, по-видимому можно представить следующим образом: под влиянием кислого катализатора происходит отщепление воды, и образуется карбкатион, который далее переходит в карбкатион алленового типа, т. к. в этом случае образующийся на первой стадии реакции карбкатион не имеет возможности атаковать нуклеофильный центр растворителя (поскольку в бензоле такого центра не имеется); алленовый карбкатион стабилизируется присоединением отщепленной воды и, следовательно, переходит в оксониевый ион, депротонированием которого образуется непредельный спирт; изомеризацией последнего получается ениновый кетон.



Второе же направление реакции, очевидно, объясняется тем, что образующийся карбкатион стабилизируется не переходом в алленовую форму и последующим присоединением воды, а атакой на кислород гидроксильной группы второй молекулы спирта I; депротонизацией полученного при этом промежуточного продукта образуется простой эфир-IV.



Состав и строение полученных соединений установлены по данным элементного анализа и ИК-спектров. В ИК-спектре соединения III име-



ются полосы поглощения при 1600 см⁻¹ связи $\text{>C}=\text{C}<$ а также при 1650 и 1700 см⁻¹, характерные для группировки $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, и отсут-

ствуют полосы поглощения, характерные для гидроксильной группы —ОН и связи $\text{C}\equiv\text{C}$; в ИК-спектре соединения IV отсутствует полоса поглощения ОН-группы, и появляются полосы в областях 1030 и 1075 см⁻¹, характерные для группировки $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; имеется также полоса поглощения в области 2150 см⁻¹ ($\text{C}\equiv\text{C}$). Эти данные однозначно подтверждают строение указанных соединений.

1-ферроценил-1-фенил-1-окси-3-триэтилгермил-2-пропин(I). К раствору *n*-бутилита (из 1,42 л и 13,7 г бутилбромида) в 70 мг сухого эфира при перемешивании в атмосфере Не добавляли раствор 18 г триэтилэтилгермания в 70 мл сухого тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. После этого добавляли раствор 10 г бензоилферроцена в 100 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь нагревали до кипения. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Реакция завершилась в течение 6 ч. Реакционную смесь гидролизовали выливанием на лед, экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя (при пониженном давлении) остаток — густое вещество — очищали колоночной хроматографией (адсорбент-силикагель, элюент — гексан-эфир 3 : 0,5). После удаления растворителя выпали желто-коричневые кристаллы. Выход 15,8 г (97%), т. пл. — 53°С.

Найдено, %: С 63,06; 63,27; Н 7,18; 7,02; $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{OGeFe}$.
Вычислено, %: С 63,29, Н 6,32.

1-ферроценил-1-фенил-1-метокси-3-триэтилгермил-2-пропин (II). В реакционную колбу помещали раствор 2,4 г I в 50 мл метилового спирта и добавляли 0,42 HgSO_4 . Реакция начиналась сразу же после добавления катализатора и завершалась в течение 10 мин при комнатной температуре. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После отгонки растворителя остаток очищали колоночной хроматографией (адсорбент-силикагель, элюент — гексан-эфир 3 : 0,5). Получили желтые кристаллы. Выход 2,2 г (89%).

Найдено, %: С. 64,34; 64,58; Н 7,00; 6,85; $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{OGeFe}$.
Вычислено, %: С 63,93, Н 6,53.

Анионотропная перегруппировка 1-ферроценил-1-фенил-1-окси-3-триэтилгермил-2-пропина-1. В реакционную колбу помещали 1 г спирта I, растворенного в 25 мл сухого бензола, и 0,3 г монохлоруксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После исчезновения на хроматограмме пятен исходного вещества реакционную смесь фильтровали через слой окиси алюминия. ТСХ показала, что фильтрат содержал два продукта. Их разделяли препаративной колоночной хроматографией (адсорбент-силикагель, растворитель-гексан, элюент — гексан-эфир-4 : 1). Выделили:

1-ферроценил-1-фенил-3-триэтилгермил-1-пропен-3-он (III) — вязкое вещество красно-коричневого цвета. Выход 0,5 г (50%), $R_f = 0,36$ (гексан-эфир 3 : 0,5).

Найдено, %: С 63,90; 63,11; Н 6,37; 6,69; $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{OGeFe}$.
Вычислено, %: С 63,29; Н 6,32.

Ди-(1-ферроценил-1-фенил-2-ин-3-триэтилгермил-1-пропиновый) эфир (IV) — вязкое вещество желто-красного цвета. Выход 0,3 г (30%). $R = 0,86$ (гексан-эфир 3 : 1).

Найдено, %: С 64,26; 64,70; Н 6,54; 6,43; $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{OGe}_2\text{Fe}_2$.
Вычислено, %: С 64,50; Н 6,23.

**ფეროცენისა და გერმანიუმის უმცველი აცეტილენური
რიგის სპირტის სინთეზი და ანომალური თვისებები**

რეზიუმე

შესწავლილია ბენზოილფეროცენის ურთიერთქმედება ტრიეთილეთი-ნილგერმანიუმის ლითიუმნაწარმთან. რეაქციის შედეგად გამოყოფილია ფეროცენ- და გერმანიუმ-შემცველი აცეტილენური რიგის სპირტი. გამოკვლეულია სინთეზირებული სპირტის ანიონოტროპული გადაჯგუფების რეაქცია სხვადასხვა პირობებში. დადგენილია, რომ მეთანოლის არეში კატალიზატორის ($HgSO_4$ -ის) თანდასწრებით რეაქცია მიდის ანომალური მიმართულებით და გადაჯგუფების პროდუქტის ნაცვლად მიიღება ალბული სპირტის მეთილის ეთერი. არაპოლარულ გამხსნელებში (ბენზოლი) იმავე კატალიზატორის თანდასწრებით რეაქცია საერთოდ არ მიდის, ხოლო მონოქლორმარმქავას თანდასწრებით ხდება როგორც ანიონოტროპული გადაჯგუფება, ასევე მოლეკულათა შორის დეჰიდრატაცია.

მიღებულ ნივთიერებათა აგებულება დადგენილია კვლევის ფიზიკური და ქიმიური მეთოდებით.

L. P. ASATIANI, E. E. GIGINEISHVILI, G. V. PHIRTSKHALAVA
A. G. PANJIKIDZE

**SYNTHESIS AND ANOMALOUS PROPERTIES OF FERROCENE-
AND GERMANIUM-CONTAINING ALCOHOL OF THE
ACETYLENE SERIES**

Summary

The interaction of benzoylferrocene with lithium derivative of triethyl (ethynyl) germanium, has been studied and as a result of condensation, ferrocene-and germanium-containing alcohol of the acetylene series was isolated. The anionotropic rearrangement of this alcohol has been studied under different conditions.

It has been established that in the presence of $HgSO_4$ in methanol solution the reaction proceeded anomalously and resulted in the formation of methyl ether; it turned out that in a nonpolar solvent (benzene) in the presence of $HgSO_4$ the reaction doesn't proceed, while in the case of $ClCH_2COOH$ both—an anionotropic rearrangement (predominantly, by forming an unsaturated ketone) and intermolecular dehydration of the synthesized alcohol took place.

The structure of the obtained substances was established by physical and chemical methods of investigation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. ასათიანი ლ. პ., ლომთაძე ზ. შ., შატირიშვილი გ. ნ. *Сообщ. АН ГССР*, 1989, 133, 3, 633—636.
2. ასათიანი ლ. პ., შატირიშვილი გ. ნ. *Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции. Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. Иркутск*, 1989.
3. ასათიანი ლ. პ., შატირიშვილი გ. ნ., ძგელია მ. ი. *Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. М.*, 1990.
4. Хромова Н. Ю., Гар Т. К., Миронов В. Ф. *Элементоорганические соединения и их применение. НИИТЭХИМ, М.*: 1988.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67 : 772.96

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Г. О. ПИЛОЯН, Л. К. КВАНТАЛИАНИ,
 М. К. ЧАРКВИАНИ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ АММОНИЙНОЙ ФОРМЫ КЛИНОПТИЛОЛИТА

В последние годы во многих работах были показаны большие возможности методов термического анализа для получения ценной информации о физико-химических процессах, протекающих в веществах при нагревании.

Как известно, в последнее время большое внимание обращается на использование цеолитов в катализе. Особенно большой интерес для катализа представляют водородные и декатионированные формы цеолитов. Они отличаются от исходных по термостабильности, адсорбционным свойствам, содержанию воды и характеру процесса дегидратации.

Метод обмена катионов цеолита на водород кислоты при обработке образца растворами кислот является простейшим методом получения водородных форм цеолитов. Однако при этом могут происходить химические изменения в структуре. Поэтому на практике водородные формы главным образом получают методом термического разложения аммонийных форм цеолитов по схеме:



В настоящей работе приведены результаты исследования процесса термодеструкции аммонийной формы природного клиноптилолита месторождения Дзегви (участок Хекордзула, Республика Грузия).

Исследуемая нами аммонийная форма клиноптилолита была получена путем трехкратной обработки цеолита 1n раствором хлористого аммония. Степень обмена составляет ~80%. Как показали данные рентгенодифрактометрии, подобная обработка практически не влияет на кристаллическую структуру цеолита [1].

Термический анализ аммонийной формы клиноптилолита ($\text{NH}_4\text{Кл}$) проводился на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Образцы нагревались со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ до 1000° .

Дериватограмма $\text{NH}_4\text{Кл}$ приведена на рис. 1. На кривой ДТА отмечаются один эндотермический эффект в интервале 313—523 К и один экзотермический эффект, следующий за эндотермическим, с максимумом при 723 К.

Сопоставление кривой ДТА с кривыми ДТГ и ТГ позволяет заключить, что потеря веса имеет ступенчатый характер. Одна ступень на кривой ТГ наблюдается в интервале эндотермического эффекта, а другая — в интервале экзотермического. При более высоких температурах вес вещества практически не изменяется. Эти ступени более четко отражаются на кривой ДТГ.

С целью более четкого выявления участков, связанных с характером и типом реакции, аммонийная форма клиноптилолита была исследована методом модифицированного дифференциального термогравиметрического анализа [2]. Указанным методом повышается разре-

шающая способность ДТГ путем дифференцирования сигнала от датчика при помощи ЭВМ и построения кривой ДТГ в специально выбранной координатной системе.

В данной работе модифицированная кривая ДТГ была получена путем преобразования кривой ТГА, записанной на дериватографе. Для работы использовали температурную и термогравиметрическую кривые. Кривую ТГА дискретизировали, и массивы значений m и T вво-

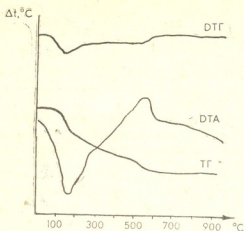


Рис. 1. Дериватограмма $\text{NH}_4\text{Kл}$

дили в ЭВМ «Мир-2». Обработку экспериментальных данных проводили в три этапа: I этап — аппроксимация методом наименьших квадратов функции $m=f(T)$, заданной таблично, полиномом n -й степени; II этап — расчет производных dm/dT ; III этап — построение графика в координатах $dm/dT-m$. На рис. 2 приведены обычная кривая ДТГ аммонийного клинотилолита и модифицированная кривая.

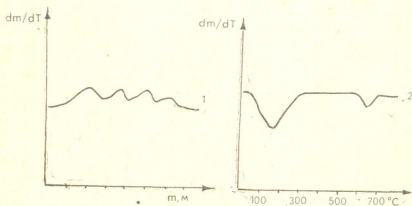


Рис. 2. Кривые ДТГ $\text{NH}_4\text{Kл}$: 1. Модифицированная кривая ДТГ. 2. Обычная кривая ДТГ

ДТГ. Как видно из рисунка, модифицированная кривая ДТГ дает больше информации о реакциях в цеолите, чем обычная кривая: на модифицированной кривой образца фиксируются 4 пика, тогда как на обычной ДТГ только 2.

В работе [2] указано, что, как правило, число пиков на модифицированных кривых ДТГ не меньше числа частот валентных и дефор-

мационных колебаний, соответствующих групп в ИК-спектре минерала, что подтверждается и данными, полученными нами. Соответствующая аммонийная форма клиноптилолита была исследована методом ИК-спектроскопии на спектрометре UR-10 фирмы К. Zeiss, Jena. Спектральная ширина щели находилась в пределах 3—6 см⁻¹, а скорость сканирования составляла 12—50 см⁻¹/мин.

Вакуумирование образцов проводилось в кварцевой кювете с окошками из бромистого калия, позволяющей нагревать образцы вплоть до 973К при давлении остаточных газов ниже, чем 10⁻⁵ гПА.

Данные ИК-спектроскопического анализа (рис. 3) показали, что в инфракрасных спектрах аммонийной формы клиноптилолита поло-

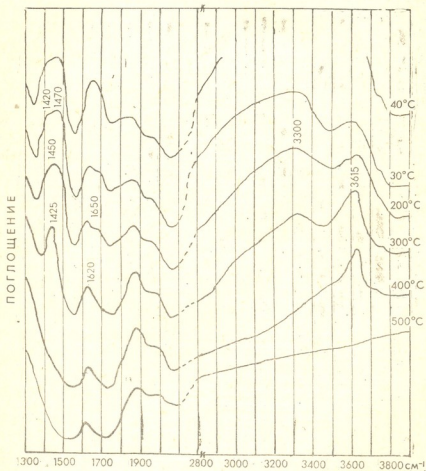


Рис. 3. Данные ИК-спектроскопического анализа

сы поглощения иона аммония прослеживаются до температуры вакуумирования 573 К (включительно). При температурах вакуумирования 313—473 К наблюдаются широкие полосы трижды вырожденных валентного и деформационного колебаний иона аммония с максимумами у 3300 и 1450 см⁻¹ соответственно.

Частоты этих максимумов несколько смещены по сравнению с таковыми для иона аммония в солях минеральных кислот [3], а именно: частота деформационной полосы повышена. Это указывает на участие иона аммония в образовании водородных связей с какими-то поверхностными группами. Таковыми, скорее всего, могут быть гидроксилы

алюмосиликатного каркаса или молекулярно сорбированной воды, также кислородные атомы силоксановых мостиков.

Трудно достичь однозначного истолкования типа связи иона аммония в клиноптилолите, но бесспорно, однако, то, что указанный ион находится по крайней мере в двух неэквивалентных состояниях, о чем говорит расщепление деформационного колебания на два компонента 1420 и 1470 см^{-1} после откачки при 403 К. Эти состояния отличаются термической устойчивостью. Практически полное удаление ионов аммония происходит после вакуумирования при 673 К, а полная десорбция молекулярно сорбированной воды, если судить по полосе 1650 см^{-1} , происходит после откачки при 573 К. Остающаяся в спектре при более высоких температурах полоса 1620 см^{-1} принадлежит составным частотам колебания каркаса цеолита.

После откачки при 673 К в спектре аммонийной формы клиноптилолита все еще четко проявляется полоса гидроксильных групп, связанных с каркасом (при 3615 см^{-1}). Удаление этой полосы происходит лишь после вакуумирования при 823 К, что указывает на завершение процесса дегидратации с выделением воды.

Обращает на себя внимание усиление полосы гидроксильных групп при 3615 см^{-1} , происходящее одновременно с ослаблением полосы иона аммония как в деформационной, так и в валентных областях. Особенно интенсивно этот процесс происходит при повышении температуры вакуумирования от 473 К до 573 К. Дальнейшее повышение температуры откачки до 673 К вновь ведет к частичному ослаблению интенсивности 3615 см^{-1} . Указанные экспериментальные факты свидетельствуют об увеличении числа гидроксильных групп, характеризующихся максимумом при 3615 см^{-1} , в процессе разложения иона аммония и удаления аммиака.

Дальнейшее повышение температуры ведет уже к преобладанию скорости дегидроксилизации над процессом образования гидроксильных групп.

Таким образом, процесс деаммонирования аммонийной формы клиноптилолита сопровождается образованием гидроксильных групп, которые постепенно, по мере роста температуры, удаляются из структуры цеолита.

Деаммонирование клиноптилолита по сравнению с цеолитами А, Х, У затруднено. На основании ранее полученных нами данных можно заключить, что в случае аммонийных форм цеолитов А, Х и У, полное деаммонирование заканчивается при их нагревании на воздухе при 623—763 К в течение 3 часов. В случае клиноптилолита нагревание его аммонийной формы в течение 10 часов при 623—674 К в воздушной среде приводит лишь только к частичному деаммонированию. Как показали данные химического анализа, из 3,2 масс. % аммония, находящегося в образце, после нагревания осталось больше половины аммония — 1,8% [4]. Термограмма, снятая после этой операции, показала только уменьшение площади экзотермического эффекта на кривой ДТА. Полное деаммонирование клиноптилолита заканчивается только к концу экзотермического эффекта, что сопровождается сильными структурными изменениями цеолита. Об этом же свидетельствует резкое падение регидратационной способности цеолита.

О природах эффектов на кривой ДТА аммонийного клиноптилолита мы уже говорили в ранее опубликованных нами работах [4, 5], поэтому в данной статье этот вопрос не будет детально обсужден. Скажем только следующее: эндотермический эффект на кривой ДТА аммонийной формы клиноптилолита связан с реакциями дегидратации, деаммонирования и, частично, с реакцией дегидроксилизации цеолита. Экзотермический эффект связан, главным образом, с реакцией окисления NH_3 , выделяющегося при деаммонировании. Дополнительный



вклад в величину эффекта вносят реакции деаммонирования и дегидроксильзации и процесс деформации структуры.

При помощи результатов ИК-спектроскопии можно предположить, что первый пик на модифицированной термогравиметрической кривой связан с удалением аммония с меньшей термической устойчивостью. По данным ИК-спектроскопии, в этом же температурном интервале теряется и молекулярно сорбированная вода, и частично гидроксилы алюмосиликатного каркаса. Можно предположить, что в температурном интервале второго пика на модифицированной кривой ДТГ происходит удаление иона аммония, более прочно связанного с каркасом, и гидроксидов, образующихся при деаммонировании образца.

По данным ИК-спектроскопии, одновременно с ослаблением полос поглощения иона аммония происходит усиление полосы гидроксильных групп при 3615 см^{-1} . Возможно, третий и четвертый пики на модифицированной ДТГ связаны с удалением этих гидроксидов. Можно допустить и то, что четвертый пик связан с разрушением группировок AlOH , которые могли образоваться при частичном dealюминировании или разрушении цеолитной структуры.

Таким образом, совместное использование вышеуказанных методов дает более полную информацию о механизме реакций разложения аммонийной формы цеолита, что имеет важное теоретическое и практическое значения.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Мелкишвили АН Грузии

Поступило 27.05.1991

ბ. ციციშვილი, ბ. პილოიანი, ლ. კვანტალიანი, მ. ჩარკვიანი, დ. შიპაშვილი

კლინოპტილოლიტის ამონიუმის ფორმის დაშლის პროცესის თერმული ანალიზი

რეზიუმე

თერმული ანალიზის მეთოდით შესწავლილია კლინოპტილოლიტის ამონიუმის ფორმის თერმული დაშლის პროცესი. ДТГ მრუდზე აღრიცხული ურთიერთადადარული პროცესების უკეთ გაშიფვრის მიზნით გამოიყენეთ მოდიფიცირებული დიფერენციალურ-თერმოგრაფიმეტრული მეთოდი. ТГА მრუდის დიფერენცირებით და m-ისა და T-ს მნიშვნელობებს დამუშავებით ელექტროგამომთვლელ მანქანაზე აგებულია გრაფიკი ახალ კოორდინატებში ($dm/dT-m$), იგი წარმოადგენს მოდიფიცირებულ ДТГ მრუდს, რომელიც გაცულებით მეტ ინფორმაციას იძლევა, ვიდრე შესაბამისი ДТГ მრუდი, ჩაწერილი დეროგრაფზე. ეფექტების უკეთ გაშიფვრის მიზნით, ნიმუში შესწავლილია ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით. ნაჩვენებია, რომ მოდიფიცირებულ ДТГ მრუდზე ეფექტების რიცხვი შესაბამემა მოცემული ცეოლიტის შესაბამისი ჯგუფების სავალენტო და დეფორმაციული რბევების სიშხირეს ინფრაწითელ სპექტრებში.

G. V. TSITSISHVILI, G. O. PILOYAN, L. K. KVANTALIANI,
M. K. CHARKVIANI, D. S. CHIPASHVILI

THERMAL ANALYSIS OF DESTRUCTION PROCESS OF AMMONIUM FORM OF CLYNOPTILOLITE

Summary

The process of destruction of ammonium form of clinoptilolite has been investigated by thermal analysis. For the purpose of revealing the areas bound up with the character and type of the reaction, the ammonium form has been investigated by method of differential thermogravimetric analysis. The capa-



city of DTG is increased by the named method in the way of differentiation of weight setting signal with the help of ECM and the plotting of DTG curve in the especially chosen coordinate system ($dm/dT - m$).

With the purpose of accurate deciphering of the effects, the ammonium form of clinoptilolite has been studied by IR-spectroscopy method.

It is shown, that the number of peaks of the modified curves of DTG, isn't less, than the number of valence and deformed fluctuation of the corresponding groups in IR-spectra of the named zeolite.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кванталиани Л. К. Дисс. канд. наук. Тбилиси, 1977.
2. Пилоян Г. С., Котлова А. Г. ДАН СССР, 1978, 2, 242.
3. Waddington T. C. J. Chem. Soc., 1958, 4340—4344.
4. Кванталиани Л. К., Цицишвили Г. В. Сообщения АН ГССР, 1974, 1, 73.
5. Tsitsishvili G. V., Piloyan G. O., Kvantaliani L. K., Chipashvili D. S. Therm. Anal. proc., Ontario, 1982.

УДК 543.544

М. А. ДЗАГАНИЯ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

К ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНО-РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ГИДРОХИНОН- -БИС(П-ГЕПТИЛОКСИБЕНЗОАТ)

В основе селективности разделения в газо-жидкостной хроматографии лежит различие теплот сорбции, следовательно, различие межмолекулярных взаимодействий молекул разделяемых веществ с молекулами растворителя, главным образом, связано с характером вандерваальсовых сил в системе сорбат — неподвижная фаза. Однако в ряде случаев энергия межмолекулярных взаимодействий определяется не только природой полярных функциональных групп, но и их пространственным расположением. Высокая степень разделения пространственных изомеров наблюдается при использовании жидких кристаллов (ЖК) в качестве неподвижных фаз. В отличие от обычных изотропных жидкостей, в жидких кристаллах сохраняется ближний порядок в расположении молекул. Жидкокристаллическое состояние вещества обладает структурными свойствами, промежуточными между свойствами кристалла и жидкости.

Интерес к жидким кристаллам в хроматографии обусловлен возможностью их использования в качестве селективных сорбентов для разделения структурных изомеров, в частности, п- и м-замещенных бензола, разделение которых затруднено на обычных изотропных жидкостях.

Силы взаимодействия в системе сорбат — жидкокристаллический расплав обусловлены упорядоченным расположением молекул в температурной области мезофазы, что способствует разделению близкокипящих ароматических мета- и пара-изомеров [1—3]. Этот эффект вызван тем, что более линейная форма молекулы пара-изомера по сравнению с мета-изомером позволяет первому легче проникать в решетку жидкого кристалла и, соответственно, сильнее удерживаться в ней в температурной области мезофазы. Выше точки осветления порядок элюирования изомеров обычно определяется температурами их кипения [4].

Газо-жидко-твердофазный метод хроматографии (ГЖХ) основан на том, что неподвижной фазой служит твердый адсорбент, модифицированный небольшим количеством жидкости. В этом случае процесс разделения определяется как адсорбцией на поверхности газ-твердое тело (в определенной степени и на поверхности жидкость — твердое тело), так и растворимостью в жидкости [5].

Основной характеристикой вещества в газовой хроматографии является удерживаемый объем V_R . На основании измерения удерживаемых объемов анализируемых соединений осуществляется как качественная интерпретация хроматографии, так и определение коэффициентов распределения хроматографируемых соединений в системе газ — неподвижная жидкая фаза (НЖФ) [6]. В условиях равновесной газо-жидкостной хроматографии, если основным процессом удерживания

является растворение в объеме жидкости, исправленные удерживаемые объемы (V_N) анализируемых веществ связаны с константой распределения вещества в системе газ — неподвижная жидкая фаза уравнением: $V_N = K \cdot V_{ж}$ (1), где K — коэффициент распределения, $V_{ж}$ — объем НЖФ в колонке. Однако на практике этого часто не наблюдается. Замечено, что удерживаемые объемы некоторых веществ даже увеличиваются с уменьшением количества жидкой фазы [7]. При малом содержании жидкости основной причиной этого эффекта является адсорбция на поверхности носителя.

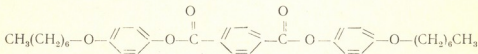
Таким образом, удерживаемый объем определяется не только процессом растворения в жидкой фазе, но и адсорбцией на поверхности твердого носителя и выражается уравнением: $V_N = K \cdot V_{ж} + K_a^n S_n$ (II), где K_a^n — коэффициент адсорбции (коэффициент Генри) измеряемого вещества на поверхности носителя, S_n — поверхность носителя. Селективность разделения в общем случае определяется не только различием в растворимости, но и различием в адсорбируемости [8].

М. С. Вигдергаузом [8] предложена методика расчета вкладов растворения и адсорбции на поверхности раздела неподвижная жидкость — твердый носитель в удерживание индивидуального сорбата при различной степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкой фазой. Согласно [8] удельный удерживаемый объем определяется как:

$$V_g^r = \Gamma \frac{\omega_{ж}}{g} + \Gamma \Gamma_3 \frac{S_3}{g} = \frac{\Gamma}{\rho} + \Gamma \Gamma_3 s_3 \frac{100}{\Pi}, \quad (III)$$

где g — масса неподвижной жидкости, $\rho = g/\omega_{ж}$ — ее плотность, $S_3 = S_3/g_r$ — удельная поверхность твердого носителя, g_r — масса твердого носителя, $\Pi = 100g/g_r$ — степень пропитки (%) твердого носителя неподвижной жидкостью.

Целью настоящей работы являлось изучение разделительной способности жидкокристаллической неподвижной фазы (ЖКНФ), гидрохинон-бис (п-гептилоксibenзоат)



с температурным интервалом осветления 120—195° по отношению к изомерам ксилола и крезола, а также влияние степени пропитки твердого носителя жидкокристаллической фазой на удерживаемые объемы названных изомеров.

Эксперименты проводились на хроматографе марки «Биохром-1». Детектор пламенно-ионизационный, расход газа-носителя (He) 30 см³/мин, размеры колонки 1×0,003 м. Использован твердый носитель Хроматон N-AW зернением 0,25—0,315 мм. Температура нагрева колонки — 160°.

В табл. 1 представлены удельные удерживаемые объемы изомеров ксилола и крезола на подготовленных сорбентах с различной степенью пропитки жидкокристаллической неподвижной фазой. Как видно из табличных данных, удельный удерживаемый объем сорбатов возрастает с увеличением степени пропитки. Последовательность элюирования изомеров ксилола следующая: п-о и не изменяется с увеличением степени пропитки. Такая последовательность элюирования характерна для изотропных НЖФ [9] в то время, как для жидкокристаллических же НЖФ характерна следующая последовательность элюирования изомеров ксилола: м-п-о. Последовательность элюирования кре-

Таблица 1

Значения удельных удерживаемых объемов V_g (ЖК гидрохинон-бис(п-гепталокабензол), нанесенный на твердый носитель Хроматон—N—AW с зернами $0,25+0,315\text{мм}$). $T_{\text{тем}}$ — 160°C

Компоненты	$T_{\text{тем}}$ $^\circ\text{C}$	Степень пропитки, %							
		5		8		10		15	
		V_g	$V_{g_o}/V_{g_m}V_{g_n}/V_{g_m}$	V_g	$V_{g_o}/V_{g_m}V_{g_n}/V_{g_m}$	V_g	$V_{g_o}/V_{g_m}V_{g_n}/V_{g_m}$	V_g	$V_{g_o}/V_{g_m}V_{g_n}/V_{g_m}$
о-ксилол	139	3,69	1,11	5,5	1,17	6,85	1,2	8,5	1,2
м-ксилол	144	3,23	1,0	4,7	0,95	5,7	0,93	7,0	0,97
п-ксилол	138	3,23		4,5		5,3		6,8	
о-крезол	190,9	20,99	0,76	35,4	0,77	47,6	0,75	49,7	0,76
м-крезол	202,8	27,67	0,94	45,75	0,97	63,2	0,97	64,95	0,96
п-крезол	202,5	26,06		41,6		61,48		62,49	

* V_{g_o} — удельный удерживаемый объем орто-ксилола, крезола
 V_{g_m} — удельный удерживаемый объем мета-ксилола, крезола
 V_{g_n} — удельный удерживаемый объем пара-ксилола, крезола

Таблица 2

Доля адсорбции и растворения в % ЖК гидроксим-бис(*n*-гептилуксидбензоат), нанесенный на твердый носитель Хроматон N—AW с зернением 0,25–0,315 мм. $T_{\text{зад}} = 160^{\circ}\text{C}$.

Компоненты	Степень пропитки, %							
	5		8		10		15	
	доля раство- рения	доля ад- сорбции	доля раство- рения	доля ад- сорбции	доля раство- рения	доля ад- сорбции	доля раство- рения	доля ад- сорбции
o-ксилол	1,76 54,5%	1,47 45,5%	1,76 42,4%	4,15 57,6%	1,76 22,5%	6,07 77,5%	1,76 19,6%	7,21 80,4%
m-ксилол	1,21 37,5%	2,02 62,5%	1,21 23,9%	3,86 76,1%	1,21 21,0%	4,56 79,0%	1,21 16,4%	6,17 83,6%
p-ксилол	1,93 52,3%	1,76 47,7%	1,93 39,7%	2,93 60,3%	1,93 31,1%	4,27 68,9%	1,93 26,8%	5,26 73,2%
o-крезол	11,57 55,1%	9,41 44,9%	11,57 30,3%	26,64 69,7%	11,57 22,5%	39,93 77,5%	11,57 22,1%	40,83 77,9%
m-крезол	15,43 55,4%	12,24 44,6%	15,43 31,3%	33,97 68,7%	15,43 22,6%	52,97 77,4%	15,43 22,4%	53,54 77,6%
p-крезол	14,33 54,9%	11,77 45,1%	14,33 29,8%	33,8 70,2%	14,33 21,7%	51,65 78,3%	14,33 20,9%	54,27 79,1%



золов на ЖКФН гидрохинон-бис (п-гептилоксибензоат), как видно из табличных данных, следующая: о-п-м, что свойственно для изотропных НЖФ [10], но не характерно для ЖКФН (п-метоксибензал-п-аминоазобензол) [11], где имеет место следующая последовательность элюирования изомеров крезола: о-м-п.

По-видимому, ЖКНФ гидрохинон-бис (п-гептилоксибензоат) не может использоваться в качестве НЖФ для насадочных колонок для эффективного совместного разделения изомеров ксилола и крезола, о чем свидетельствуют и малые значения отношений удерживаемых объемов пары п-м-изомеров (табл. 2).

В табл. 2 приведены значения слагаемых правой части уравнения (III), характеризующие вклады растворения и адсорбции в удерживание изомеров ксилола и крезола. Суммы этих значений близки к экспериментальным значениям удельных удерживаемых объемов отдельных сорбатов.

Как видно из данных табл. 2, при малой степени пропитки существенный вклад в удерживаемый объем сорбатов вносится процессом растворения в ЖКНФ. С повышением же степени пропитки вклад адсорбции в удерживаемый объем сорбата превалирует над вкладом растворения. Это, возможно, происходит как за счет структурных особенностей жидкокристаллической фазы, в которой сохраняется ближний порядок в расположении молекул, так и за счет «островкового» неравномерного покрытия твердого носителя ЖКНФ.

Таким образом, вышеуказанный жидкий кристалл не проявляет специфических для него свойств в отношении изомеров ксилола, однако, в некоторой степени это имеет место в случае разделения смеси крезолов. Так, например, п-крезол элюируется из хроматографической колонки после о-крезола.

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

Поступило 15.03.1991

მ. ჰაბანია, ლ. ეპრიკაშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი

თხევადი კრისტალის ჰიდროქინონ-ბის(პ-ჰეპტილოქსიბენზოატი) სელექტიური დაყოფითი თვისებების თავისებურება

რ ე ზ ი მ ე

დადგენილია, რომ უძრავ ფაზად გამოყენებული თხევადი კრისტალი ჰიდროქინონ-ბის(პ-ჰეპტილოქსიბენზოატი) არ ამჟღავნებს მისთვის დამახასიათებელ თვისებებს ქსილოლის იზომერების მიმართ, მაგრამ ნაწილობრივ ეს ზდება კრეზოლის იზომერების დაყოფის შემთხვევაში, სადაც პ-კრეზოლი ელუირდება ო-კრეზოლის შემდეგ.

შესწავლილია მოცემული თხევადი კრისტალის მყარ სარჩულზე სხვადასხვა პროცენტული დაფენის გავლენა ქსილოლისა და კრეზოლის იზომერებისა და შეკავებითი მოცულობების სიდიდეზე, აგრეთვე გახსნის და აღსორბციის წილი.

ON THE SPECIFICITIES OF SELECTIVE-SEPARATING PROPERTIES
 OF HYDROQUINONE-BIS(p-HEPTYLOXYBENZOATE)
 LIQUID CRYSTAL

Summary

It has been established that hydroquinone-bis (p-heptyloxybenzoate) liquid crystal used as a stationary phase in gas chromatography does not manifest its specific properties towards xylene isomers, but to some extent it takes place in the case of cresol mixture separation where p-cresol is eluted from the chromatographic column after o-cresol.

The character of the effect of saturation degree of the liquid crystal stationary phase on the value of retention volumes of xylene and cresol isomers with the account of dissolution and adsorption in the retention of the above named isomers has also been studied.

* ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Kelker H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1963, B. 67, S. 698.
2. Kelker H. Z. Analyt. Chem. 1963, B. 198, S. 254.
3. Dewar M. I. S., Schoeder I. P. J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 5234.
4. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. В кн.: Успехи газовой хроматографии, Казань, 1975, вып. 4, 27.
5. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1967, 400.
6. Березкин В. Г., Пахомова В. П., Старобинец Л. Л., Березкина Л. Г. Нефтехимия, 1965, 5, 3, 438.
7. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976, 215.
8. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978, 247.
9. Король А. Н. Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985, 239.
10. Андроикашвили Т. Г., Арустамова А. Г., Султанов Н. Т., Маркарян К. П. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси: Мецниереба, 1983, 98.
11. Hübner G., Fischer G., Schellenberger A. Z. Chem., 1970, 10lg, Heft., 11 S., 437.

541 . 124/128

მ. აბულაძე, მ. ნამორაძე, ზ. ძოწინიძე, მ. მუსაბერიძე

ქანგბადის ატომების ჰეტიროგენული რეკომბინაცია ტუბამიწა ლითონების სულფატების ზედაპირზე

სადღესოდ ჰომოგენური რეკომბინაციის პროცესის მექანიზმი და კინეტიკა კარგად არის გამოკვლეული [1]. ჰეტეროგენული რეკომბინაციის შესწავლაში კი აშკარად შეიძინევა ჩამორჩენა [2].

ჩვენს ნაშრომში გამოყენებული „აალების ქვედა ზღვრის“ მეთოდი, გარდა ქანგბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის კვლევისა, იშვიათად განსტოებული ჭაჭვეური რეაქციის, ნახშირბადის (II) ოქსიდის აალების თავისებურებათა განსაზღვრის საშუალებას იძლევა [3, 4].

წყალბადის მცირე დანამატით ინიცირებული ნახშირბადის (II) ოქსიდის ქანგბადთან ნარევის აალების მექანიზმიდან ქვედა ზღვარზე და აალების პირობიდან გამომდინარეობს გამოსახულება, რომელიც აკავშირებს საწყის ნივთიერებათა კონცენტრაციებსა და ელემენტარულ რეაქციების სიჩქარეთა მუდმივებს:

$$P_{PO_2} = A \left(1 + \frac{K}{BP_{H_2}} \right) \quad (1)$$

სადაც P არის წნევა წყალბადის მცირე დანამატით ინიცირებულ $2CO + O_2$ ნარევის აალების ქვედა ზღვარზე, PO_2 და P_{H_2} — ქანგბადისა და წყალბადის პარციალური წნევა, A და B — მოცემული ტემპერატურისათვის მუდმივი სიდიდეებია, ხოლო K — ქანგბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის ეფექტური სიჩქარის მუდმივა.

ქანგბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის სიჩქარის მუდმივას ეფექტური მნიშვნელობიდან შესაძლებელია გამოვთვალოთ მისი ქემპარტი მნიშვნელობა (K_A):

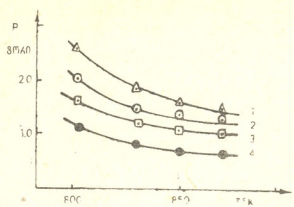
$$\frac{1}{K_A} = \frac{1}{K} - \frac{1}{K_B} \quad (2)$$

სადაც K_B ქანგბადის ატომების დიფუზიის სიჩქარის მუდმივაა [4].

ჩვენს მიერ შესწავლილია წყალბადის მცირე დანამატით ინიცირებული ნახშირბადის (II) ოქსიდის ქანგბადთან სტექიომეტრული ნარევის აალება მაგნიუმის, კალციუმისა და ბარიუმის სულფატების ზედაპირზე: წყალბადი ნარევი შეადგენდა 0,8—3%-ს (მოცულობით). აალების ქვედა ზღვრის მნიშვნელობანი შესწავლილ ტემპერატურულ ინტერვალში მოცემულია ნახ. 1-ზე კალციუმის სულფატის ზედაპირისათვის. ანალოგიური მრუდებია მიღებულია სხვა სულფატების ზედაპირზეც. ამ სიდიდეების შედარებამ გვიჩვენა, რომ წყალბადის მოცულობითი პროცენტის გაზრდა ერთი და იგივე მარტივებისათვის

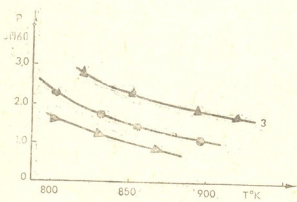
გადაანაცვლებს ქვედა ზღვარს დაბალი წნევებისაკენ და აალებს, როგორც კარგად ცნობილია, სალოდნელი იყო, ბევრად ადვილად ხდება.

სხვადასხვა სულფატებისათვის წყალბადის ერთი და იგივე მოცულობით პროცენტის შემცველი ნარევების აალების ქვედა ზღვარი განსხვავდება ერთმა-



ნახ. 1. $2CO + O_2 + x\%H_2$ ნარევის აალების ქვედა ზღვრის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე $CaSO_4$ -ის ზედაპირისათვის 1) $x = 0,8$; 2) $x = 1,4$; 3) $x = 2,2$, 4) $x = 3$

ნეთ-საგან. ნახ. 2-ზე მოცემულია $2CO + O_2 + 2,2\%H_2$ ნარევის აალების ქვედა ზღვრული წნევის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე შესწავლილი სულფატებისათვის. ამ ნახაზიდან ჩანს, რომ ზღვრული წნევა იზრდება



ნახ. 2. $2CO + O_2 + 2,2\%H_2$ ნარევის აალების ქვედა ზღვრის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე 1 — $BaSO_4$, 2 — $CaSO_4$, 3 — $MgSO_4$ ზედაპირებისათვის

მიმართულებით — $BaSO_4 \rightarrow CaSO_4 \rightarrow MgSO_4$ ე. ი. ნარევი ყველაზე ადვილად აალება ბარიუმის სულფატის ზედაპირზე, კალციუმის სულფატის ზედაპირზე უარესად, ხოლო $MgSO_4$ -ზე ყველაზე ცუდად.

შესწავლილი მარილების ზედაპირისათვის (I) განტოლების მიხედვით მივიღეთ წრფივი დამოკიდებულება Pp_{H_2} და $1/P_{H_2}$ სიდიდეებს შორის. ნახ. 3 მოცემულია ეს დამოკიდებულება კალციუმის სულფატის ზედაპირისათვის.



ერთ-ერთ ძირითად ამოცანას, პეტეროგენული რეკომბინაციის სიჩქარის მუდმივას გამოთვლის გარდა, წარმოადგენდა პეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტების (γ) განსაზღვრა.

ამ ორი სიდიდის დამოკიდებულება ასე გამოისახება:

$$K_3 = \frac{\gamma \cdot v}{d} \quad (3)$$

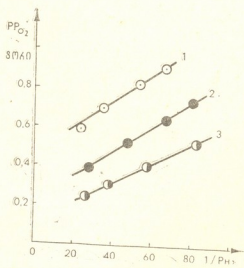
სადაც v — ქანგბადის ატომის სითბური მოძრაობის სიჩქარეა,
 d — სარეაქციო ჭურჭლის დიამეტრი.

ცხრილი 1

ქანგბადის ატომის პეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტები და სიჩქარის მუდმივები

MgSO ₄				CaSO ₄				BaSO ₄			
T ^o , K	K ₁ ·10 ⁴ -1	K ₃	δ·10 ⁴	T ^o , K	K ₁ ·10 ⁴ -1	K ₃	δ·10 ⁴	T ^o , K	K	K ₃	δ·10 ⁴
823	94	227	157	803	89,4	144,1	102,4	803	63,9	97	68
853	100	243	166	833	58,5	70,4	49,04	833	44,7	53	37
893	115	200	134	873	143,3	215,1	145,9	853	49,1	58	40
923	143	243	160					893	57,4	65	44

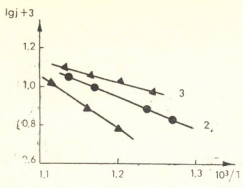
ცხრილში 1 მოცემულია ექსპერიმენტული მონაცემებისა და (1), (2) და (3) განტოლებების მიხედვით გამოთვლილი ქანგბადის ატომის პეტეროგენული რეკომბინაციის პროცესის სიჩქარის მუდმივას ეფექტური და ქეშმარიტი მნიშვნელობანი და რეკომბინაციის კოეფიციენტების რიცხვითი მონაცემები. რეკომბი-



ნახ. 3. ქვედა ზღვრული წნევისა და ქანგბადის პარციალური წნევის ნამრავლის დამოკიდებულება $4PH_2$ სიდიდეზე CaSO₄ ზედაპირისათვის 1—803 °K, 2—833 °K და 3—873 °K-ზე

ნაციის სიჩქარე და კოეფიციენტების მნიშვნელობანი BaSO₄, CaSO₄, MgSO₄ რიგში იზრდება. ე. ი. რეკომბინაციის პროცესისადმი ყველაზე ეფექტური მაგნიუმის სულფატის ზედაპირი აღმოჩნდა.

შესწავლილი მარილებისათვის რეკომბინაციის კოეფიციენტები ექსპონენტურადაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე და არენიუსისებულ კოორდინატებზე გამოისახება წრფეებით (ნახ. 4).



ნახ. 4. ქანგბადის ატომების პეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტების დამოკიდებულება ტემპერატურაზე არენიუსისებულ კოორდინატებში 1—BaSO₄, 2—CaSO₄ და 3—MgSO₄ ზედაპირებისათვის

გამოთვლილი ექსპონენტის წინა მამრავლები და აქტივაციის ენერგიები მოცემულია მე-2 ცხრილში, რომელიც გვიჩვენებს, რომ ყველაზე მაღალი აქტივაციის ენერგიით მიდის რეკომბინაცია ბარიუმის სულფატის ზედაპირზე, კალციუმის სულფატისათვის მისი მნიშვნელობა მცირდება, ხოლო MgSO₄-ისა-

ც ხ რ ი ლ ი 2

ქანგბადის ატომის პეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტები და აქტივაციის ენერგიები

ზედაპირი	MgSO ₄	CaSO ₄	BaSO ₄
E $\frac{\text{კაჯლ}}{\text{მოლ}}$	3,80	4,60	9,3
$\gamma^0 \cdot 10^3$	1,6	0,015	0,044

თვის თითქმის ნულის ტოლი ხდება. მაშასადამე, შესწავლილ ტემპერატურულ ინტერვალში ქანგბადის ატომების რეკომბინაცია ყველაზე ეფექტურად მიდის MgSO₄-ის ზედაპირზე დაბალი აქტივაციის ენერგიის გამო, მაგრამ უფრო მაღალ ტემპერატურაზე BaSO₄-ის ზედაპირი უფრო ეფექტური ხდება სხვა სულფატებთან შედარებით აქტივაციის ენერგიის მაღალი მნიშვნელობის გამო.

თბილისის ა. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 17.10.1991.

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Изучена гетерогенная рекомбинация атомов кислорода на поверхностях сульфатов щелочноземельных металлов. Методом нижнего предела воспламенения определены константы скорости и коэффициенты гетерогенной рекомбинации атомов кислорода. Установлены температурные зависимости коэффициентов рекомбинации атомов кислорода.

M. K. ABULADZE, M. A. NAMORADZE, Z. G. DZOTSENIDZE
M. D. MUSERIDZE

HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF OXYGEN ATOMS ON THE SURFACE OF ALKALI-EARTH METALS SULPHATES

Summary

Heterogeneous recombination of oxygen atoms on the surfaces of alkali-earth metals sulphates has been studied. The rate constants and coefficients of heterogeneous recombination of oxygen atoms were determined by method of the lower limit of the explosive range. The temperature dependence of the recombination coefficients of oxygen atoms was established.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазной реакции. М.: Наука, 1970, 40.
2. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. Киев: «Наукова думка», 1973.
3. Азатян В. В., Воеводский В. В. Кинетика и катализ, 1961, 2, 340.
4. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1958, 493.



УДК 541.124.128

Г. В. АНТОШИН, Г. О. ЧИВАДЗЕ, В. Г. МЕТРЕВЕЛИ

**РФЭ СПЕКТРЫ НИКЕЛЬ-, МЕДЬ- И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ
 ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО
 КЛИНОПТИЛОЛИТОВ**

Исследованию клиноптилолита методом ИКС посвящено много работ [1—4], однако изучение этого цеолита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) не проводилось, и поэтому в литературе отсутствуют соответствующие данные.

Целью данной работы было исследование никель-, медь- и хромсодержащих природного и модифицированного клиноптилолитов методом РФЭС. Природный клиноптилолит месторождения Хекордула Грузии (Кл) с целью повышения однородности состава, а также увеличения термо- и кислотостойкости предварительно обрабатывали по методике [5] в условиях сохранности цеолитной структуры. Химический состав природного (Кл) и модифицированного по методике [5] (МКл) клиноптилолитов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Химический состав Кл и МКл

Образец	Состав (% масс.)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Кл	62	16,3	1,5	4,0	1,4	3,4	2,9
МКл	67	14,5	1,2	1,0	—	1,3	1,9

РФЭ спектры были получены на спектрометре X SAM-800 фирмы «Krafos». Источником рентгеновского излучения служили K_{a1,2} линии алюминиевого анода с E_{кин} = 1486,6 эВ и собственной шириной 0,77 эВ. Собственная ширина линии возбуждения дает основной вклад в разрешающую способность спектрометра. Мощность рентгеновской пушки равна 150 Вт.

Образцы измельчались в ступке до порошкообразного состояния и затем впрессовывали в латунную сетку, которую закрепляли на медном держателе, привинчивали к штоку и помещали в камеру предварительной обработки спектрометра. Конструкция спектрометра позволяла проводить предварительную термовакуумную обработку цеолитов при желаемой температуре в интервале от -150° до +500°С при давлении остаточных газов 1,2·10⁻⁹ тор. Методом РФЭС исследуется приповерхностный слой цеолитов толщиной до 30 Å [6—8].

После достижения предельного вакуума образец помещали под рентгеновской пушкой и снимали сперва обзорный спектр, а затем региональные спектры: Si 2s, Si 2p, Al 2s, Al 2p, 0,1s, Ni 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2} и Cr 2p_{3/2}. Каждый регион в зависимости от интенсивности снимали 5—20 раз в течение 60—180 секунд шагом 0,2 эВ. Стандартизацию спек-

тров проводили на основе внешнего стандарта $C 1s$ с $E_{св.} = 285,0$ эВ и двух внутренних стандартов $Si 2s$ с $E_{св.} = 154,0$ эВ и $O 1s$ с $E_{св.} = 532,0$ эВ.

Выбор этих двух последних линий в качестве внутренних стандартов обусловлен тем, что в цеолитах почти не наблюдается изменение энергии связи основных каркасных элементов — кремния и кислорода.

Обработку экспериментальных данных проводили с помощью системы сбора данных DS-800 и микрокомпьютера PdP-11/23 в полуавтоматическом и автоматическом режимах. По полученным спектрам определяли $E_{св.}$, полуширины (ПШПВ), интегральные интенсивности, расстояние до спутников и все необходимые спектроскопические характеристики.

Методом РФЭС были подробно изучены носители Кл и МКл. Спектры образующих каркас элементов снимали при 25°C и 450°C. Изучали также никельсодержащие образцы с разным процентным содержанием никеля при 25°C и 450°C. Результаты экспериментов приведены в табл. 2—4 и иллюстрируются на рис. 1—4.

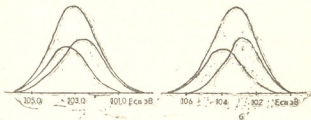


Рис. 1. Спектры линии $Si 2p$ природного клиноптилолита, снятые при: а) 25°C и б) 450°C

Из табл. 2 видно, что энергии связи Si и Al , как и кислорода не изменяются при введении в цеолит активных компонентов и при термовакуумной обработке. Заметное уширение линий $Si 2p$ и $Al 2p$, а также непростые формы этих линий, видимо связаны с аморфными фазами и другими примесями, которые имеются в цеолите.

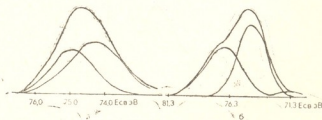


Рис. 2. Спектры линии $Al 2p$ природного клиноптилолита, снятые при: а) 25°C и б) 450°C

Для выделения доли аморфной фазы прибегали к разложению экспериментальных линий на составные части с условием, что количество составных частей должно соответствовать реальной картине структуры цеолита. Кроме того, компоненты, составляющие экспериментальную линию, должны иметь стандартные ПШПВ, $E_{св.}$ и остальные спектральные характеристики и, наконец, между синтезированной и экспериментальной линиями должно быть наилучшее совпадение. Ре-

зультаты экспериментов даны в табл. 3, а синтезированные линии показаны на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2 и табл. 3, при 25°C в спектрах Si 2p и Al 2p имеются по две составляющих линии, из которых интенсивность одной из них с меньшей энергией связи (принадлежащей цеолитной фазе) всегда больше другой (принадлежащей аморфной фазе). После прогрева при 450°C в спектрах Al 2p происходит сдвиг составляющей, принадлежащей аморфной фазе, на 1,0—1,7 эВ в сторону меньших энергий связи, и возникновение новой линии, соответствующей по энергиям связи и по ПШПВ металлическому алюминию. Однако интенсивность этой линии на 75—80% меньше интенсивности цеолитной составляющей. Возникновение данной линии по ряду причин может быть обусловлено неоднородностью зарядки поверхности цеолита и в меньшей степени появлением металлического алюминия в цеолитах в условиях эксперимента.

В образце 9% Ni—3% Cu Кл при 450°C никель находится в степени окисления +2; в образце 9% Ni—3% Cu МКл при 450°C никель находится в степенях окисления +2 и 0, о чем свидетельствует возникновение в спектре Ni 2p_{3/2} плеча, совпадающее по своим параметрам с металлическим никелем (см. табл. 4). Отсутствие интенсивных сателлитов в спектрах Cu 2p_{3/2}, а также E_г и ПШПВ дают основа-



Рис. 3. Спектры линии Ni 2p_{3/2} 6% Ni—3% Cr МКл, снятие при: а) 25°C и б) 450°C

ния полагать, что в этих образцах медь находится в степенях окисления +1 и 0.

В образце 6% Ni—3% Cr МКл при 25°C (см. рис. 3а), никель находится в степени окисления +2, но после прогрева при 450°C происходит восстановление некоторой части никеля до металлического состояния. Отношение интенсивностей основной пик/плечо=1,2 (см. рис.

Таблица 2

$E_{св.}$ электронов на внутренних уровнях в ПШПВ линий Si 2p, Si 2s, Al 2p, Al 2s и O 1s

Образцы, снятые при °С	$E_{св.}$ эВ					ПШПВ эВ				
	Si 2s	Si 2p	Al 2s	Al 2p	O 1s	Si 2s	Si 2p	Al 2s	Al 2p	O 1s
Кл 25°	154,0	103,0	119,5	74,0	532,0	3,2	2,6	3,7	3,0	2,7
Кл 450°	-	-	-	74,7	-	-	2,8	-	3,4	2,9
МКл 25°	-	-	-	-	-	-	2,6	3,9	3,2	2,8
МКл 450°	-	-	-	74,5	-	-	2,8	-	3,5	2,7
9% N ₂ -3% Cu Кл 450°	-	-	-	-	-	3,3	2,7	3,8	3,3	2,6
9% N ₂ -3% Cu МКл 450°	-	-	-	-	-	-	2,8	-	3,1	2,8
6% N ₂ -3% Cr МКл 25°	-	-	-	74,6	-	3,2	2,6	-	3,0	2,7
6% N ₂ -3% Cr МКл 450°	-	-	-	74,7	-	-	2,8	-	3,3	2,9
3% N ₂ Кл 25°	-	-	-	74,5	-	-	-	-	3,1	2,7

Таблица 3

Спектральные характеристики составных частей экспериментальных линий кремния и алюминия

Образцы при °С	$E_{св.}$ эВ					ПШПВ эВ					Отношение интенсивностей, %		
	Si 2p	Si 2p	Al 2p	Al 2p	Al 2p	Si 2p	Si 2p	Al 2p	Al 2p	Al 2p	Si неол.	Al неол.	Al неол.
	аморф.	неолит.	аморф.	неол.	мет.	аморф.	неол.	амор.	неол.	мет.	Si амор.	Al амор.	Al метал.
Кл 25°	103,4	102,6	75,0	74,5	-	2,4	2,7	3,0	2,5	-	10	20	-
Кл 450°	-	102,7	76,7	-	71,3	2,5	2,6	-	2,6	1,8	12	25	75
МКл 25°	103,5	102,2	75,2	74,4	-	2,6	2,7	-	-	-	10	25	-
МКл 450°	103,7	102,4	76,2	74,5	71,5	2,4	2,6	-	2,7	1,9	12	30	60



36). Что касается хрома, то при 25°C он находится в степенях окисления +5 и +6, а после прогрева при 450°C происходит полное восстановление хрома до степени окисления +3 (см. табл. 4). Не исключено, что после пропитки хром посредством кислорода связывается с примесным натрием и кальцием, а после прогрева происходит полное восстановление хрома до степени окисления +3.

Таблица 4

Энергии связи электронов на внутренних уровнях в Ni—, Cu—и Cr—содержащих образцах

Образец при °С	Энергия связи, эВ						ПШПВ, эВ		
	Ni 2p _{3/2}		Cu 2p _{3/2}	Cr 2p _{3/2}			Ni 2p _{3/2}	Cu 2p _{3/2}	Cr 2p _{3/2}
	+2	0		+6	+5	+3			
9% Ni—3%Cu Кл 450°	856,1	—	931,8	—	—	—	5,0	2,3	—
9%Ni—3%Cu МКл 450°	856,3	852,8	932,0	—	—	—	5,0	2,3	—
6%Ni—3%Cr МКл 25°	856,9	—	—	578,7	577,2	—	4,7	—	5,3
6%Ni—3%Cr МКл 450°	856,4	852,7	—	—	—	576,8	5,0	—	4,8
3%Ni Кл 25°	856,6	—	—	—	—	—	4,8	—	—

На основе РФЭ спектральных данных были проведены количественные расчеты, результаты этих расчетов приведены на рис. 4.

В результате проведенных опытов удалось установить, что спектроскопические характеристики каркасных элементов отличаются стабильностью и не зависят от способа введения катионов, модифицирования носителя и термовакуумной обработки образцов; спектры кремния и алюминия состоят из двух составных частей, из которых интен-

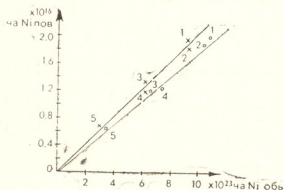


Рис. 4. Зависимость ч. а. Ni_{пов} от ч. а. Ni_{об} для: 1—9%Ni—3%Cu Кл при 450°C; 2—9% Ni—3%Cu МКл при 450°C; 3—6%Ni—3% Cr МКл при 25°C; 4—6% Ni—3% Cr МКл при 450°C; 5—3% Ni Кл при 25°C

сивность цеолитной составляющей всегда превосходит интенсивность второй составляющей, принадлежащей вторичным примесям и аморфным включениям, которые не удаляются при модифицировании природного клиноптилолита по методике [5].



В металлосодержащих цеолитах активные компоненты в приповерхностных слоях находятся в разных степенях окисления, в том числе и в металлическом состоянии. На процесс восстановления никеля до степени окисления 0 влияют носитель, природа второго компонента, тогда как медь независимо от природы носителя в изученных образцах находится в степенях окисления +1 и 0. При 25°C хром находится в степенях окисления +6 и +5, а при 450° полностью восстанавливается до степени окисления +3.

Проведенный количественный анализ показал, что между данными РФЭС и химического анализа существует линейная связь (см. рис. 4).

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

Поступило 21.03.1991

ბ. ანტოშინი, ბ. ჩივაძე, ბ. მეტრეველი

ნიკელ-, სპილენძ- და ქრომშემცველი ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის რფა სპექტრები

რეზიუმე

რენტგენფოტოელექტრონული სპექტროსკოპიის მეთოდით შესწავლილი იყო ნიკელ-, სპილენძ- და ქრომშემცველი ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის ზედაპირული შრეები 30 Å სიღრმემდე.

ჩატარებული კვლევების შედეგად დადგინდა, რომ კარკასული ელემენტების სპექტროსკოპიული მახასიათებლები გამოირჩევიან სტაბილურობითა და არ არიან დამოკიდებულნი კატიონის ცეოლიტში შეყვანის მეთოდსა, სარჩულის მოდიფიცირებასა თუ ნიმუშის თერმოვაკუუმურ დამუშავებაზე. Si 2p და Al 2p სპექტრები შედგებიან ორი შემადგენელი ნაწილისაგან რომელთაგანაც ცეოლითური მდგენელის ინტენსივობა ყოველთვის აღემატება ამორფული მდგენელის ინტენსივობას.

ლითონშემცველი ცეოლიტების ზედაპირულ შრეებში აქტიური კომპონენტები იმყოფებიან სხვადასხვა დაქანულობის ხარისხით; ნიკელისა და სპილენძის ნაწილობრივი აღდგენა ხდება (ლითონურ მდგომარეობამდე) 450°C ტემპერატურაზე, ამასთან ნიკელის აღდგენის პროცესზე გავლენას ახდენს სარჩულისა და მეორე კომპონენტის ბუნება.

G. ANTOSHIN, G. CHIVADZE, B. METREVELI

X-RAY DIFFRACTION SPECTRA OF NICKEL-, COPPER-, AND CHROMCONTAINING NATURAL AND MODIFIED CLINOPTILOLITE

Summary

The surface layers (depth to 30 Å) of nickel-, copper-, and chrom-containing natural and modified clinoptilolite were studied by X-ray diffraction spectroscopy method.

It has been established, that the spectroscopic characteristics of the lattice elements are stable and do not depend on the method of cation introduction into the zeolite, or support modification, or on thermal-vacuum treating of the sample; Si 2p and Al 2p spectra consist of two parts, in which the intensity of zeolitic consistent is always higher, than that of amorphous consistent.



The active components in the surface layers of iron-containing zeolites have different degrees of oxidation. Nickel and copper are partially restored to ferrous condition at 450'. The process of nickel restoration is affected by nature, of the support and the second component, while the same conditions have no influence on copper restoration. Chrom has +5 and +6 oxide rate at room temperature, it is completely restored to +3 rate at 450°. At the same temperature copper has +1 and 0 oxidation rate in natural as well as in the modified clinoptilolite.

The X-ray diffraction and chemical analysis data on the amount of nickel content in zeolites are in the circle relation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цинцкаладзе Г. П. Дисс. канд. хим. наук, Тбилиси, 1984.
2. Цинцкаладзе Г. П., Нефедова А. Р., Грязнова З. В., Цицишвили Г. В., Чарквиани М. К. ЖФХ, 1984, 3, 718.
3. Цинцкаладзе Г. П., Нефедова А. Р., Грязнова З. В., Цицишвили Г. В., Гоголашвили Н. Г., Нефтехимия, 1985, 4, 530.
4. Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И. Применение цеолитов в катализе. Тезисы III всесоюзной конференции. М., 1985.
5. Цицишвили Г. В., Кванталиани Л. К., Гоголашвили Н. Г., Чипашвили Д. С., Микеладзе З. В. Авторское свидетельство № 988 765 Б.И., 2, 15.01.1983.
6. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1981, 216.
7. Шпиро Е. С. Дисс. канд. хим. наук, М.: 1975.
8. Миначев Х. М., Ткаченко О. П., Шпиро Е. С., Антошин Г. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, 1, 5—26.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.637.88

Н. Д. КАЛАНДАДЗЕ, В. М. ГОГЛИДЗЕ, Н. В. ГАМКРЕЛИДЗЕ, Т. Г. ЗОИДЗЕ

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ
БАТУМСКОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

Кислые гудроны, образующиеся при очистке нефтепродуктов серной кислотой, относятся к наиболее массовым крупнотоннажным жидким отходам нефтеперерабатывающей промышленности. Они представляют собой вязкую, смолообразную массу разной степени подвижности и содержат значительное количество свободной серной кислоты и сернистых органических соединений.

При хранении в прудах-накопителях состав кислого гудрона с течением времени сильно изменяется. Происходит вымывание серной кислоты паводковыми водами и атмосферными осадками, выделение сернистого ангидрида и протекание ряда химических реакций, приводящих, в основном к уплотнению веществ.

Сокращение отходов кислого гудрона путем их обезвреживания, ликвидации и использования создает благоприятные условия для решения важной государственной задачи по охране окружающей среды от загрязнения [1—3]. В отечественной и зарубежной литературе имеется значительное число сообщений о разработке различных способов утилизации кислых гудронов [4—10]. Однако, до сих пор отсутствуют эффективные, рациональные технологические способы переработки и использования кислых гудронов.

Кислые гудроны Батумского нефтеперерабатывающего завода образованы при переработке бакинского нефтяного сырья в условиях сернокислотной очистки трансформаторных масел и автолов. На территории завода расположены три пруда кислого гудрона. Занимаемая ими общая площадь составляет 16 000 кв. м. Вовлечение кислого гудрона в народно-хозяйственный оборот даст дополнительный источник сырья для производства дефицитных нефтяных битумов и обеспечит благоприятные условия для оздоровления окружающей среды.

В настоящей работе представлены результаты научно-исследовательских работ по переработке и применению прудового кислого гудрона Батумского НПЗ. В табл. 1 дается химический состав кислого гудрона по прудам.

Таблица 1

Характеристика кислых гудронов Батумского НПЗ

Состав кислого гудрона, %	Пруд № 1	Пруд № 2	Пруд № 3
Вода	20	28	6
Механические примеси	5	2,5	12,5
Органическая часть	75	69,5	81,5
Концентрация серной кислоты	10	14	кислая реакция
Температура плавления, °С	49	35	49



Вертикальный разрез от поверхности до грунта представляет собой битумообразную массу черного цвета с видимыми включениями механических примесей. Разделение кислого гудрона на отдельные слои, различающиеся по консистенции, визуально не обнаружено. На основе анализа фракционного состава органической части кислого гудрона (содержание фракций при температурах, °С: 90—100—16,6%, 100—115—0,8%, 270—290—1,2%, 310—340—6,6%, > 360—64%) можно сказать, что он не содержит асфальтенов, смол и парафинов в соотношениях, необходимых для получения качественного дорожного битума.

В качестве нейтрализующего агента применялся известняк месторождения Дедоплис Цкаро (содержание, %: CaO—55,6, MgO—1,81, Fe₂O₃—0,057, SiO₂—0,32, Al₂O₃—следы, P₂O₅—0,05).

На основе предварительных исследований было установлено, что гранулометрический состав нейтрализующего агента оказывает значительное влияние на интенсивность процесса нейтрализации. Образование сульфата кальция при нейтрализации приводит к возникновению на поверхности частиц непроницаемой пленки, которая препятствует дальнейшему продвижению зоны реакции вглубь частицы. С изменением размера частиц от —0,046 до —3 мм расход необходимого для нейтрализации известняка увеличивается более, чем в три раза. В исследованиях для нейтрализации кислого гудрона применялся известняк фракции —0,67 мм.

Анализ результатов поисковых исследований по переработке кислого гудрона (табл. 2) показал, что процесс нейтрализации известняковым порошком протекает довольно интенсивно и характеризуется обильным пенообразованием. Расход известняка составляет 1,2—1,3 по стехиометрии по отношению к серной кислоте. Процесс окисления следует вести при пониженных температурах по сравнению с обычными

Таблица 2
Результаты поисковых исследований по переработке кислого гудрона

Наименование	№ опытов			
	1	2	3	4
Кислый гудрон, кг	0,20	0,12	2,5	3,0
Кислотность, % H ₂ SO ₄	3,0	3,0	4,7	6,5
Известняк, % к кг	4,0	4,0	6,1	8,6
Плавнение				
Температура, °С	60	70	70—90	70—90
Время, мин	15	10	45	60
Нейтрализация				
Температура, °С	90	90	90	80
Время, мин	25	15	35	50
Обезвоживание				
Температура, °С	110	110	110	110
Время, мин	20	15	30	40
Окисление				
Температура, °С	160—190	—	200—230	150—160
Время, мин	40	—	190	45
Скорость воздуха, л/мин	—	—	3,0	3,8
Показатели продукта				
Т-ра размягчения, °С	—	—	120	81
Пенетрация при 25°С	—	—	0,5	8
Дуктильность, см	—	—	0,5	1,0
Испытание в асфальтобетоне:	низкого качества	не годен	низкого качества	годен

гудронами. Испытание продукта переработки кислого гудрона в асфальтобетоне показало возможность его применения в качестве вяжущего в смеси с мягкими битумами в дорожном строительстве.

С целью разработки рациональной технологии переработки кислого гудрона были проведены исследования, результаты которых представлены в табл. 3 и 4. Эксперименты проводились по следующей схеме: остаток от предыдущей варки кислого гудрона или нейтральный прямогонный гудрон в количестве 5—7% от загрузки кислого гудрона насыщался известняковым порошком в весовом соотношении 3:1 при температуре 70—80° и механическом перемешивании. Затем постепенно добавлялись кислый гудрон и недостающее количество нейтрализатора.

Таблица 3

Результаты исследования по переработке кислого гудрона

№№ проб	Кислый гудрон кг.	Известняк		Режим переработки				Показатели прод-та			Скорость коррозии, Г/м ² ч
		г	%	Основной стадии		Конечной стадии		Т-ра размягчения, °С	Пенетрация, при 25°С	Дуктильность, см	
				Т-ра, °С	Время, мин	Т-ра, °С	Время, мин				
1	2,0	170	8,5	90	105	120—140	20	73	7	0,5	0,00
2	"	"	"	"	"	120—180	55	90	2	0,5	"
3	3,0	275	9,2	70	85	100—110	15	70	10	1,5	"
4	"	"	"	"	"	100—150	35	74	9	1,5	"
5	"	"	"	"	"	100—190	60	75	8	1,5	"
6	2,0	180	9,06	70	75	100—160	35	75	3	0,5	"
7	"	"	"	"	"	100—190	65	76	2	0,5	"
8	1,5	130	8,7	70	45	110—150	15	71	4	1,0	"

Таблица 4

Результаты испытания продукта переработки кислого гудрона в асфальтобетоне

№№ проб	Соотношение, %		Прочность, кг/см ²		Набухание, %	Водонасыщение, %
	БКГ	БНД 130/200	вод 20	вод 50		
1	50	50	44	21	0,5	5,9
2	50	50	39	18	0,1	6,5
3	50	50	48	—	0,1	3,6
3	60	40	69	32	0,6	1,5
4	50	50	58	—	0,1	2,7
4	70	30	43	—	0,4	5,0
5	50	50	73	33	0,1	2,2
5	75	25	56	18	0,1	3,6
6	50	50	69	20	0,3	4,9
7	50	50	65	35	0,1	2,3
8	50	50	45	17	0,1	4,8

ГОСТ 9128—84 для климатической зоны: не менее 20—25 не менее 8—9 0,5—1,5 2,6—7

Как видно из данных табл. 3, величина температуры последней стадии переработки кислого гудрона является основным фактором, определяющим качественные показатели продукта. Так, при температуре конечной стадии 180° температура размягчения продукта составляет 90°, а при 110° равна 70°. Увеличение продолжительности процесса также способствует повышению температуры размягчения продукта, хотя и в меньшей степени. Все образцы продукта переработки кислого гудрона были оценены положительно при испытании в ас-



фальтобетоне в качестве вяжущего в смеси БНД 130/200 (табл. 4). Испытания стали № 3 на коррозионную стойкость в процессе переработки кислого гудрона по предлагаемой технологии дало положительный результат. Показатель коррозии — изменение веса образца равно нулю.

Предлагаемая технология переработки кислого гудрона отличается тем, что все процессы: расплавление кислого гудрона, нейтрализация известняковым порошком, обезвоживание и окисление происходят одновременно, исключается возможность пенообразования, а также отпадает необходимость применения специальной аппаратуры из кислотоустойчивого материала.

Таким образом, на основе проведенных исследований разработана технология обезвреживания и утилизации прудового кислого гудрона Батумского НПЗ, обеспечивающая ликвидацию кислого гудрона как вредного вещества, отравляющего окружающую среду, и получение нефтяного битума для дорожного строительства.

Институт неорганической химии
и электрохимии им. Р. И. Агладзе
АН Грузии,

Грузинский технический университет

Поступило 11.03.1991

ბ. კალანდაძე, ვ. გოგლიძე, ნ. გამკრელიძე, თ. ზოიძე

**ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნის
მუშავი გუდრონების გაუვნებლავა და გამოყენება**

რეზიუმე

შესწავლილია ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნის ეკოლოგიურად მავნე ნარჩენების — მუშავი გუდრონების გაუვნებლებისა და გამოყენების შესაძლებლობა.

შემუშავებულია მუშავი გუდრონების გადამამუშავების რაციონალური ტექნოლოგია ნეიტრალიზაციისა და ჟანგვითი პროცესების გამოყენებით. მისი განხორციელება უზრუნველყოფს მუშავი გუდრონების ამბრების ლიკვიდაციას და ხელს უწყობს გარემოს ეკოლოგიურ გაჯანსაღებას.

დადგენილია მუშავი გუდრონის გადამამუშავების შედეგად მიღებული პროდუქტის საგზაო მშენებლობაში შემკვრელის სახით გამოყენების შესაძლებლობა.

N. D. KALANDADZE, V. M. GOGLIDZE, N. V. GAMKRELIDZE,
T. G. ZOIDZE

**HARMLESS RENDERING AND UTILISATION OF BATUMI
OIL-REFINERY POND ACID PETROLEUM ASPHALTS**

Summary

The possibility of rendering harmless and utilisation of the oekologically bad waste products—the pond acid detroleum asphalts of Batumi oil-refinery—has been investigated. The technology of processing of acid petroleum asphalt by the limestone powder nutralisaticn and the following oxidation has been worked out and the possibility of utilization of its product in road-building as an astringent has been established.

1. Амиров Я. С., Варфоломеев Д. Ф., Рациональное использование вторичных ресурсов в нефтехимии и охрана окружающей среды. Уфа, 1979.
2. Соркий Я. Г., Безотходное производство в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: «Химия», 1983.
3. Гимеев Р. Н., Кондактов Д. И., Сюняев З. И. Современные методы утилизации сернистых отходов нефтепереработки и нефтехимии ЦНИИТЭ-нефтехим, 1979.
4. Польский патент № 54550, 80 в, 25/16, 1967.
5. Сб. по утилизации отходов и отбросов нефтяной промышленности (Под редакцией Алексева Н. А., Пархоменко В. Е.). Горное геолого-нефтяное изд., 1934.
6. Авторское свидетельство СССР № 1011671, Б.И., 14, 1983.
7. Авторское свидетельство СССР № 1104145, БИ № 27, 1984.
8. Авторское свидетельство СССР № 1268601, БИ № 41, 1986.
9. Фролов А. Ф., Аминов А. Н., Тимрот С. Д. Химия и технология топлива и масел, 1981, № 5, 45.
10. Иванов К. А. Комплексное использование кислых гудронов. Автореф. докт. дис. Тбилиси, 1961.

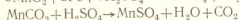
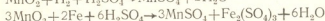
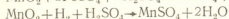
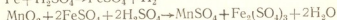
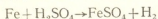
№ 622.74

თ. ბუღინა, ი. ჩაჩანიძე, ი. რაჰვიაშვილი, მ. სვანიძე

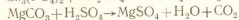
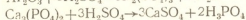
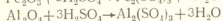
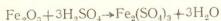
მანგანუმის ოქსიდური ულაგების გამდიდრება ზოგირდმჟავისა და რკინის ბურბუშელის გამოყენებით

მანგანუმის ლარიბი მადნებისა და ლამების გამდიდრებისათვის ერთ-ერთ პერსპექტიულ მეთოდად ითვლება ხოუჯის და კულის მიერ რეკომენდირებული მეთოდი, სადაც აღმდგენლად გამოყენებულია ფოლადჩამომსხმელ ქარხნებში არსებული რკინის სულფატის ნამუშევარი მყავე ხსნარები [1, 2]. მაგრამ იმის გამო, რომ აღნიშნული საწარმოები ტერიტორიულად დიდი მანძილითაა დაშორებული მანგანუმის ნედლეულის წყაროებისაგან, საეჭვოა, რომ ეს მეთოდი რენტაბელური აღმოჩნდეს ჩვენი პირობებისათვის.

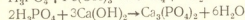
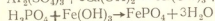
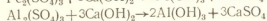
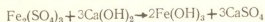
ვითვალისწინებთ რა ზემოაღნიშნულს, გთავაზობთ მეთოდს, სადაც გამოყენებულია წარმოების ნარჩენი — რკინის ბურბუშელა და გოგირდმყავეა. აღნიშნული რეაგენტების ურთიერთქმედების შედეგად მიიღება აღდგენითი პოტენციალის მქონე რკინის სულფატი და წყალბადი, რომლებიც გოგირდმყავასთან ერთად ადვილად ხსნიან მანგანუმის მაღალ ოქსიდებს და მანგანუმის სულფატის სახით გადაჰყავთ ხსნარში:



ცდებით დადგენილი იქნა, რომ მანგანუმის ნედლეულის გამოტუტვის პროცესში სასარგებლო ელემენტებთან ერთად ხსნარში ნაწილობრივ გადადის ალუმინი, რკინა, მაგნიუმი, კალციუმი და ზოგიერთი სხვა ელემენტი.



გამოტუტვის შემდეგ მიღებულ სუსპენზიას ვანიტრალეზთ კიროს რძით $\text{pH}=4-5$ -მდე. ამ ოპერაციის დროს თხევადი ფაზა იწმინდება ფოსფორის, რკინის, ალუმინისა და სხვა ელემენტებისაგან:



გაწმენდილი მანგანუმის სულფატის ხსნარი, რომელიც მცირე რაოდენობით შეიცავს კალციუმს და მაგნიუმს, გადაამუშავდება მანგანუმის კონცენტრატებად.

მანგანუმის შლახის გამოტევა ვოლიტმეფისა და ჩინის ზებზეულის გამოყენებით

ცდის №	მანგანუმის შლახი			H ₂ SO ₄			ჩინის ზებზეუ- ლი, გ	პ:თ	ღრო, სმ	ტემპერა- ტურა, °C	სხვადა- ფრის მო- ცულობა, მლ	pH	Mn		Fe ²⁺		Fe ³⁺		მანგანუმის გამო- ტევის ხარისხი, %		
	ჩაბლ.	შეშველობა, %		მლ	გ	კონც. %							მ/ლ	გ	მ/ლ	გ	მ/ლ	გ		მ/ლ	გ
		ΣMn	Mn ²⁺																		
1	100	9,4	3,4	150	40,2	23	3,5	1:1,5	3	20	150/390	1,15	45,4/3,09	8,015	1,45	0,22	5,39	0,81	85,0		
2	100	9,4	3,4	150	47	26	4	1:1,5	3	20	140/360	0,2	50,4/5,9	7,05/1,52	20,52	2,87	4,2	0,59	91,4		
3	100	9,4	3,4	150	47	26	4	1:1,5	3	70-80°	430	0,85	20,2	8,68	9,71	3,7	9,73	0,32	92,14		
4	100	9,4	3,4	250	60,4	21	4	1:2,5	3	40°	—	—	—	—	—	—	—	—	93,0		
5	100	11,26	5,3	300	59	18	4	1:3	2	20	279	1,7	36,3	10,13	1,6	0,32	12,6	3,5	90,0		
6	500	11,26	5,3	705	375	41	23,5	1:1,4	4	20	1310	1,7	42,2	54,86	3,8	4,98	13,4	17,5	98,2		
7	5000	15,9	7,43	8500	300	39	260	1:1,7	3	20	7500/11000	—	81,8/7,6	613,5/88,6	1,45	—	21,15	—	88,0		
8	100	11,26	5,3	200	65	27	3,8	1:2	2	20	165/350	1,1	53,8/4,2	8,79/1,4	0	0	18,75	3,1	91,1		
9	100	11,26	5,3	200	65	27	3,8	1:2	2	20	580	5,5	17,2	10,15	—	—	—	—	90,6		
10	200	13,3	8,52	500	—	22	60	1:2,5	2,5	20	1000	1,1	25,05	—	—	—	—	—	94,2		
11	100	11,26	5,3	220	75	28	4,2	1:2,2	2	20	220	1,8	48,5	10,78	1,45	0,32	17,8	4,9	95,7		
12	100	11,26	5,3	220	75	28	4,5	1:2,2	2	20	220	1,3	50,3	11,06	2,35	0,56	15,4	3,39	98,2		



ცდები ჩატარდა ორგანული მინისაგან დამზადებულ რეაქტორში, სადა კაზმის არევა ხორციელდებოდა მექანიკური სარეველას მეშვეობით. ტუტვის კინეტიკური რეჟიმის უზრუნველსაყოფად სარეველას ბრუნვის სიჩქარე შეადგენდა 600—700 ბრ/წუთში. საჭირო ტემპერატურამდე გაცხელება ხდებოდა ულტრათერმოსტატში.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, რეკომენდებული მეთოდი საშუალებას გვაძლევს მივიღოთ მანგანუმის გამოტუტვის მაღალი ხარისხი (90—95%). რკინის ბურბუშელის ხარჯი შეადგენს 0,6—0,9 გ შლამში არსებულ ყოველ გრამ ოთხვალენტთან მანგანუმზე.

გარკვეული სიძნელე შეინიშნება შლამის გამოტუტვის შემდეგ მიღებული სუსპენზიის თხევადი და მყარი ფაზების ურთიერთდაცილებისას, კერძოდ ფილტრაციის სიჩქარე ვ. წ. 500 მმ გაიშვიათებისას და ნალექის ფენის 10—15 მმ სისქის დროს შეადგენს: მყავა გარემოში — 90—100 ლ/მ² სთ, ნეიტრალურ გარემოში 40—50 ლ/მ² სთ, როცა სუსპენზიის გასანეიტრალებლად გამოყენებული იყო ამიაკი.

ჩატარდა გამოკვლევები ფილტრაციის პროცესის გასაუმჯობესებლად. დადგინდა, რომ ამიაკის ნაცვლად კირის რძის გამოყენება 2—3-ჯერ ზრდის ფილტრაციის სიჩქარეს, რაც უნდა აიხსნას კირით განეიტრალებისას მყარ ფაზაში ახალი კომპონენტის — კალციუმის სულფატის წარმოქმნით.

ამ მეთოდის თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ მანგანუმის ნელ-ნელის გამოტუტვის შემდეგ მიღებული თხევადი ფაზა სასარგებლო კომპონენტებთან ერთად შეიცავს რკინას Fe (II) და Fe (III) სახით. ასეთი ხსნარების pH=4—5-მდე განეიტრალებისას (ფოსფორისა და სხვა მინარევებისაგან გასაწმენდად) Fe (III) გადადის ნალექში რკინის ფოსფატისა და ჰიდროქსიდის სახით, ხოლო Fe (II) რჩება ხსნარში მანგანუმთან ერთად.

გაწმენდილი ხსნარის კონცენტრაციის დროს მანგანუმი და ორვალენტური რკინა ერთად ილექებიან კარბონატების სახით.

მიღებული პროდუქტის 700—800°-ზე გახურებისას მიიღება მანგანუმის კონცენტრატი რკინის შემცველობით.

ცდებში გამოყენებული იყო ჭიათურის მანგანუმის შლამი (%): Σ Mn — 13,3; Mn^{++} — 8,5; Mn^{2+} — 4,8; SiO_2 — 58,8; CaO — 4,6; MgO — 2,1; Fe_2O_3 — 2,46; Al_2O_3 — 2,67; SO_3 — 0,9; P_2O_5 — 0,49, რომლის გამოტუტვის შედეგად მიღებულ იქნა სულფატური ხსნარი (გ/ლ): Mn—44,3; Fe^{2+} —12,3; Fe^{3+} —8,5; Al — 7,8; Ca+Mg—1,2; P—0,62; pH—0,15.

მინარევებისაგან გაწმენდის მიზნით ხსნარს ვანეიტრალდით ამიაკით pH=4—5-მდე. სუსპენზიის გაფილტვრისა და ნალექის გარეცხვის შედეგად მიღებული იქნა სულფატური ხსნარი (გ/ლ): Mn—27,7; Fe^{2+} —7,5; Ca+Mg—0,19; P—კვალი, რომელიც შემდეგ მუშავდებოდა ამონიუმის კარბონატით. ნალექის ვარეცხვისა, გაშრობისა და 850°-ზე გამოწვის შედეგად მივიღეთ მანგანუმის კონცენტრატი (%): Mn—47,2; Fe—28,7; CaO—0,61; MgO—0,55.

უფრო მაღალი ხარისხის კონცენტრატის მისაღებად, რომელიც არ შეიცავს რკინას, საჭიროა სულფატურ ხსნარში არსებული ორვალენტური რკინა წინასწარ დაიჟანგოს და შემდეგ გაიწმინდოს მინარევებისაგან. ასეთ პირობებში რკინა მთლიანად დაილექება სხვა მინარევებთან ერთად. პროცესის შესასწავლად გამოსავალი ხსნარი (გ/ლ): Mn—25,4; Fe^{2+} —4,3; Fe^{3+} —8,5; Al—9,4; (Ca+Mg)—0,42; pH=0,4, 30 წუთის განმავლობაში 40—50°-მდე გაცხელებით მუშავდებოდა წერილისპერსული მანგანუმის დიოქსიდით, რომელიც აღებული იყო ხსნარში არსებულ Fe (II)-ის ექვივალენტური რაოდენობით.

მიღებული ხსნარი ნეიტრალდება ამიაკით pH-4,3-მდე. სუსპენზიის ფაფილტვის შემდეგ თხევადი ფაზა დავამუშავებთ ამონიუმის კარბონატის ნალექის გარეცხვისა და 850°-მდე გამოწვის შემდეგ მიღებულია მანგანუმის კონცენტრატი (%): Mn-66,8; CaO-2,96; MgO-1,0; P-0,013.

რეკომენდებული მეთოდი საშუალებას გვაძლევს მეორადი ნედლეულის (წარმოების ნარჩენების) გამოყენებით შევქმნათ მანგანუმის მაღალხარისხოვანი კონცენტრატების ეკოლოგიურად სუფთა, უნარჩუნო წარმოება.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. აგლაძის სახელობის აორთგანული ქიმიისა და
ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 10.10.1991

Т. К. ЧКОНИЯ, И. П. ЧАЧАНИДЗЕ, И. В. РАКВИАШВИЛИ,
М. И. СВАНИДЗЕ

БОГАЩЕНИЕ ОКСИДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ ШЛАМОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ЖЕЛЕЗНЫХ СТРУЖЕК

Резюме

Изучен метод обогащения оксидных марганцевых шламов, предусматривающий применение в качестве реагентов серной кислоты и железных стружек. Установлено, что процесс выщелачивания протекает с высокой степенью извлечения марганца, порядка 90—95%. Метод позволяет получать высококачественные марганцевые концентраты, а также железо-марганцевые концентраты. Найден способ улучшения фильтрации суспензий, полученных в процессе выщелачивания марганцевых шламов.

Т. К. ЧКОНИЯ, И. П. ЧАЧАНИДЗЕ, И. В. РАКВИАШВИЛИ,
М. И. СВАНИДЗЕ

CONCENTRATION OF MANGANESE OXIDE SLIMES WITH APPLICATION OF SULPHURIC ACID IRON SHAVING

Summary

The method of concentration of manganese oxide slimes with the help of sulphuric acid and iron shaving as reagents has been studied.

It has been established, that the process of leaching of slimes proceeds with a high index-manganese yield, approximately 90—95%.

This method allows to obtain manganese concentrates of high purity both with or without iron content.

The method of improving the filtration of suspension obtained during the leaching process has been found.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ноак Р. Д., Колл Дж. *Chem. and Progr.*, 1950, 46/3.
2. Case S. L., Clegg J. W. *The Technology of Manganese*, 1952.
5. *Серия химическая*, т. 19, № 1



შპაპ 662.741.355+66.040.2.004.82

პლ. ჯაფარიძე, ნ. ჯიჯიანი, ბ. მაისურაძე, მ. ავაზიანი

დაჯალიგებული კოქსის მიღების უწყვეტი პროცესის დახასიათება ეპოლოგიურ ასპექტში

მეტალურგიული კოქსის მიღების არსებული ტექნოლოგიური პროცესი დაკავშირებულია გარემოში მავნე ნივთიერებების მნიშვნელოვან გამოყოფასთან.

ატმოსფეროში მავნე ნივთიერებების წარმოშობისა და გამოყოფის ერთ-ერთ წყაროს წარმოადგენს კოქსის ჩაქრობის პროცესი, რომელსაც თანამედროვე კოქსიმიურ ქარხნებში ანხორციელებენ წყლით, ან ინერტული აირებით. მავნე ნივთიერებების გამოყოფის ხვედრითი რაოდენობა შეადგენს 8—20 კგ/ტ კოქსზე [1].

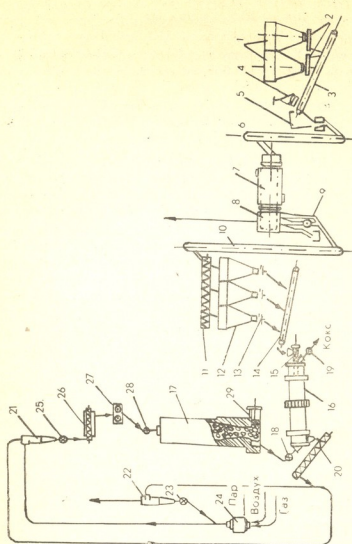
აღმოსავლეთის ნახშირების ქიმიის სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტთან ერთად, საქართველოს რესპუბლიკის მეცნიერებათა აკადემიის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის მიერ დამუშავებული მეტალურგიული კოქსის მიღების ახალი ტექნოლოგიური პროცესი საშუალებას ვვაძლევს არა მარტო გავაფართოვოთ მეტალურგიული სათბობის ნედლეულის ბაზა და შევამციროთ სითბოს დანახარჯები დაკოქსვის პროცესზე, არამედ მნიშვნელოვნად შევზღუდოთ მავნე ნივთიერებათა გამოყოფა ატმოსფეროში.

მეტალურგიული კოქსის მიღების ახალ ტექნოლოგიურ პროცესს საფუძვლად უდევს ნახშირის გახურება დაკოქსვის პირველ საფეხურზე მყარი თბომატარებლით, რომელსაც წარმოადგენს საკუთრივ დაყალიბებული ან ჩვეულებრივი ნატეხოვანი გავარჯარებული მეტალურგიული კოქსი (ტემპერატურით 850°—900°C) და რომლის საშუალებითაც ხდება ერთდროულად ნახშირის გახურება (თერმული დამუშავება) და კოქსის მშრალა ჩაქრობა [2—5]. ასეთი პროცესის ერთ-ერთი ვარიანტის სქემა, რომელიც განხორციელდა რუსეთის მეტალურგიულ ქარხანაში ნაჩვენებია (ნახ. 1).

ასეთი ტექნოლოგიური პროცესის განხორციელების დროს ნარჩენებს წარმოადგენს წყლის ორთქლი, რომელიც წარმოიქმნება ნახშირის ან კაზმის ტენის ორთქლების შედეგად. ეს ორთქლი შეიცავს ნახშირისა და კოქსის მტვერს, ფენოლებს, ამიაკს, ნახშირჟანგს და სხვა ნივთიერებებს.

ქ. კრივოი როგის საცდელ-სამრეწველო დანადგარზე ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ საკოქსე კაზმის თერმული დამუშავებას დროს ნატეხოვანი მეტალურგიული კოქსით ატმოსფეროში გამოყოფილი მავნე ნივთიერებების რაოდენობა და კონცენტრაცია ორთქლ-აირის ნარევიში ხასიათდება შემდეგი მონაცემებით (ცხრ. 1).

როგორც მოცემული ცხრილიდან ჩანს, ნახშირის გავარჯარებული ნატეხოვანი მეტალურგიული კოქსით თერმული დამუშავების დროს ატმოსფეროში გამოყოფილი მავნე ნივთიერებები შედარებით მცირეა, ვიდრე კოქსის მშრალა ჩაქრობის დანადგარზე (ცმჩდ) ან სველი ჩაქრობის დროს.



ნახ. 1. რუსთავეს უწყვეტი დაცემის პოცის სადგურის დაწვლის ტექნოლოგიის სქემა. 1—ნელი ნახშირის ზემოა; 2—ნაფისებელი მკვებე, 3—14 უწყვეტი ტრანსპორტი, 4—მგზავტი სტრაბორი, 5—უბანი სამ-სტრეველი, 6—10—ციტინი ელემენტი, 7—სამოიბი დოლი, 8—სამოიბი დოლის ცხვი, 9—ჩაქუჩებიანი სამ-სტრეველი, 11—გამანაწილებელი შტატი, 12—შრალი ნახშირის ზემოა, 13—თევშისებური მკვებე, 15—20 ხრანისებური მკვებე, 16—წინაღობი დოლი თბომომცეული, 17—გასატრებელი ლუმო, 18—19—23—25—28—ნახშირის საფარი, 20—საფარი, 21—მე-2 საფარის ტექნოლოგიის გამყოფი, 22—1 საფარის ტექნოლოგიის გამყოფი, 24 — ატომო-ტრეველი, 25—26—27—28—29—სამოიბი, 26—თბომომცევის საფარი, 27—სამოიბი, 29—სამოიბი (ბრინჯი) მკვებე

ცხრილი 1

მავნი ნივთიერებების რაოდენობა და კონცენტრაცია ორთქლ-აირის ნარევეში

ტექნიკური კომპონენტების დასახელება	კონცენტრაცია, მგ/მ ³	ხვედრითი წილი (გამონატყორცი), გრ/ტ კოქსზე		
		კოქსის ნახშირით ჩატყობისას	კონსველი ჩატყობისას	კოქსის მშრალი ჩატყობისას ინერტული აირები
ფენოლი	54,7	9,4	17,9	10,7
ამიაკი	24,2	4,2	22,2	5,3
ციანურალბადი	6,4	1,1	5,2	1,3
გოგირდწყალბადი	—	—	9,2	0,4
ნახშირყანვი	834,0	100+26*	146,5+13*	2245+13*
მტვერი	150,0	27,5	49,4	42,1

* ნახშირყანვი, რომელიც გამოიყოფა კოქსის ჩატყობისას შემავსებელ ზემოაში.

განხილულ პროცესში ნახშირის თერმული დამუშავებისა და კოქსის ჩაქრობისას ცივი ნახშირით, ატმოსფეროში ამოირტყორცნება წყლის ორთქლი, ხოლო გამდინარე წყლები არ წარმოიქმნება. ამიტომ აღნიშნული ტექნოლოგია მნიშვნელოვნად ამცირებს გამდინარე წყლების რაოდენობას, რადგან წყალი, რომელსაც შეიცავს საკოქსე კაზმი (საწყისი კაზმი), საკოქსე ლუმელში არ ხედება, მისი აორთქლება ხდება საკოქსე კაზმის ან პლასტიკური დაყალიბებული მასის საკოქსე ლუმელში მოხვედრამდე. გამდინარე წყლების რაოდენობრივი შემცირება კოქსის წარმოებისას თერმულად დამუშავებული კაზმის ხარჯზე 0,1285 მ-ით იცვლება თითოეულ ტონა კოქსზე.

მეტალურგიული კოქსის წარმოების შემოთავაზებული პროცესი საგრძნობლად ამცირებს საჰაერო აუზისა და საკოქსე ლუმელების ზემოთ დაგზიანებას, რაც გამოწვეულია ლუმელში ნედლი დაყალიბებული მასის ან თერმულად დამუშავებული საკოქსე კაზმის ჩატვირთვისას აალების ოპერაციის გამოორიციხვით, რა დროსაც ლუმელიდან გამოირტყორცნება საკოქსე აირისა და ნახშირის მტვრის დიდი რაოდენობა. კაზმის აალების გამოორიციხვა საშუალებას გვაძლევს აღნიშნული პროცესის დროს პერმეტულად დაიკეტოს სარქველი და არ მოხდეს მისგან აირების გამოყოფა.

აირები, რომელიც შეიცავს ტოქსიკურ კომპონენტებს, მცირდება აგრეთვე იმის გამო, რომ საკოქსე ლუმელში დაყალიბებული პლასტიკური მასის ან თერმულად დამუშავებული საკოქსე კაზმის ჩატვირთვა შეიძლება მოხდეს ერთი სარქველიდან და არა სამიდან, როგორც ამას ამჟამად არსებული ტექნოლოგია ითვალისწინებს.

ამგვარად, ჩატარებულმა კვლევებმა, რომლის მიზანი იყო აღნიშნული ტექნოლოგიური პროცესის შეფასება ეკოლოგიური თვალსაზრისით კვიჩენა, რომ არსებულ ტექნოლოგიასთან შედარებით, კოქსის ცივი ნახშირით ჩაქრობის პროცესი მნიშვნელოვნად აუმჯობესებს მეტალურგიულ კოქსის მიღების პროცესს ეკოლოგიური თვალსაზრისით. და ვთვლით, რომ აღნიშნული პროცესის სამრეწველო დანერგვა მოგვეცემა მაღალ ეკოლოგიურ ეფექტს.

საქართველოს მეცნიერებათა
აკადემიის რ. აგლაძის სახელობის
არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 17.09.1991.

П. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Н. Ш. ДЖИДЖЕИШВИЛИ, Б. Г. МАИСУРАДЗЕ,
Н. М. АВАЗШВИЛИ

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННОГО КОКСА В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ АСПЕКТЕ

Резюме

Показано, что разработанный и опробованный в опытно-промышленном масштабе новый технологический процесс получения металлургического кокса дает возможность в корне изменить экологическое состояние коксохимического производства.

R. N. JAPARIDZE, N. Sh. JIJEISHVILI, B. G. MAISURADZE,
M. M. AVAZASHVILI

THE CHARACTERISTIC OF THE CONTINUOUS PROCESS OF MOULDING COKE OBTAINING IN ECOLOGICAL ASPECT

Summary

It's shown, that the new technological process of metallurgical coke obtaining, which was worked out and testified in Krivoy Rog and Rustavi in the experiment-industrial scale, gives the possibility to improve the ecological conditions of coke processing.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Аничин В. И., Найман А. М. Кокс и химия, 1989, 7, 59.
2. Дракин Л. А., Джапаридзе П. Н. Кокс и химия, 1980, 5, 23.
3. Бабанин Б. И., Бабанин В. И., Пермяков Е. А., Еркин Л. И., Джапаридзе П. Н. Кокс и химия, 1985, 6, 14.
4. Дракин Л. А. Сообщения АН ГССР, 1985, 118, 2, 385.
5. Бабанин Б. И., Бабанин В. И., Нечаев О. В., Тутынина Р. М., Пермяков Е. А. Кокс и химия, 1985, 12, 11.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.621

Г. А. ГАМЗИАНИ

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время в органической химии для решения целого ряда теоретических задач широко применяются методы теории графов [1—3]. Графическая формула любого органического соединения может быть описана графом [4, 5], состоящим из конечного, непустого множества V , содержащего p вершин, и множества E , содержащего q ребер, соединяющих неупорядоченные пары различных вершин из V . Очевидно, что замена в графической формуле символов химических элементов атомов на абстрактные символы вершин и химических связей на ребра, приводит к образованию графа. В основном графы делятся на простые, не содержащие кратные ребра, и мультиграфы, содержащие кратные ребра. Таким образом, графические формулы, содержащие простые, ординарные связи, могут быть описаны простыми графами, а графические формулы с кратными, т. е. двойными и (или) тройными связями — мультиграфами.

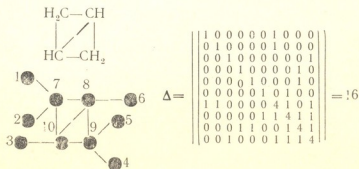
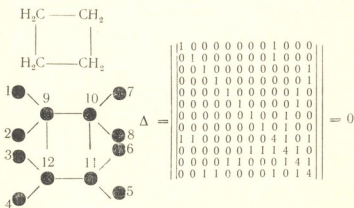
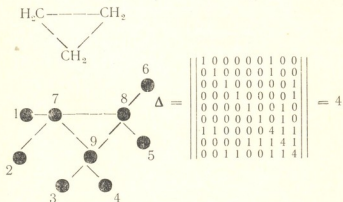
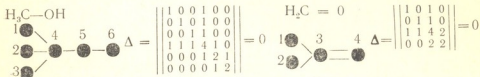
Важной характеристикой графа является его матрица псевдосмежности. Под матрицей псевдосмежности графа понимается квадратная таблица с элементами a_{ij} где i и j — номера вершин. Если вершины i и j связаны простым (1) или кратным ребром (2 или 3), то a_{ij} равен единице, двум или трем; в противном случае $a_{ij}=0$. Размерность матрицы равна числу вершин в графе. Диагональные элементы a_{ii} в матрице всегда равны значениям степени вершин (т. е. числу ребер, сходящихся к этой вершине).

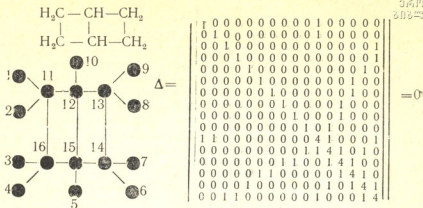
На основании свойств детерминант матриц псевдосмежностей графов молекул, разработана алгебраическая классификация ациклических, моно- и полициклических соединений. В частности, оказалось, что:

- 1) для ациклического (предельного или непредельного) соединения значение детерминанта матрицы псевдосмежности соответствующего графа всегда равно нулю, $\Delta=0$;
- 2) для моноциклического (предельного или непредельного) соединения, содержащего простой цикл четного порядка, т. е. простой цикл, содержащий четное количество атомов, значение детерминанта матрицы псевдосмежности соответствующего графа всегда равно нулю, $\Delta=0$;
- 3) для моноциклического (предельного или непредельного) соединения, содержащего простой цикл нечетного порядка, т. е. простой цикл, содержащий нечетное количество атомов, значение детерминанта матрицы псевдосмежности соответствующего графа всегда равно четырем, $\Delta=4$;
- 4) для полициклического (предельного или непредельного) соединения, содержащего хотя бы один простой цикл нечетного порядка, значение детерминанта матрицы псевдосмежности соответствующего графа всегда равно величине, кратной четырем, $\Delta=4K$, $K>1$;

5) для полициклического (предельного или непредельного) соединения, содержащего исключительно простые циклы четного порядка, значение детерминанта матрицы псевдосообщности соответствующего графа всегда равно нулю, $\Delta=0$.

Оказалось, что удаление с периферийной части молекулы одного или нескольких ациклических фрагментов (атомов водорода, галогенов или более сложных заместителей с ациклической структурой), не приводит к изменению значения детерминанта. Ниже приведены графы и значения соответствующих детерминант матриц псевдосообщностей для молекул метанола, формальдегида, циклопропана, циклобутана, бициклобутана и бициклогексана:





Данная классификация охватывает большое количество органических соединений. Кроме того, что особенно важно, ее можно применить и для систематизации органических реакций.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Постулило 05.05.1991

ბ. ზაზიანი

ორგანული ნაერთების ალგებრული კლასიფიკაცია

რეზიუმე

მოცემულია აციკლური, მონო- და პოლიციკლური ორგანული ნაერთების ალგებრული დახასიათება და იდენტიფიკაცია მათი შესაბამისი ფსევდოკონტინუოზური მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობათა საფუძველზე.

G. A. GAMZIANI

ALGEBRAIC CLASSIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS

Summary

An algebraic description of aliphatic, mono- and polycyclic organic molecules is given on the base of the value of determinant of pseudocontiguous matrix.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Chemical Applications of Topology and Graph Theory (ed. R. B. King). Elsevier, Amsterdam, 1983, 652.
2. Яцимирский К. В. Применение теории графов в химии. Киев, 1975, 156.
3. Гамзиани Г. А. Избранные главы математической химии. Тбилиси, 1990, 97.
4. Харари Ф. Теория графов. М.: Мир, 1973, 300.
5. Сигорский В. П. Математический аппарат инженера. Киев. 1975, 45.

УДК 547.672.1

Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ, Т. Н. ШАТАКИШВИЛИ

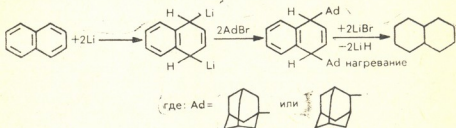
СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ДИАДАМАНТИЛПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА И АНТРАЦЕНА

В ранних работах авторов [1—3] представлены результаты исследований по синтезу арилпроизводных адамантана.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности получения некоторых диадамантилпроизводных нафталина и антрацена путем взаимодействия 1-(или 2-)галогенпроизводных адамантана и дилитийдигидроароматических углеводородов.

При исследованиях применялись как бром-, так и хлорпроизводные адамантана. Это было вызвано тем, что бромпроизводные адамантана более активны при взаимодействии с соединениями нафталина, а хлорпроизводные — с антраценом.

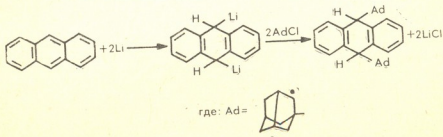
Взаимодействие 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталина [4] с 1- и 2-бром-адамантаном протекает по следующей схеме:



В результате реакции получают 1,4(1,1-диадамантил)нафталин или 1,4(2,2-диадамантил)нафталин, представляющие собой белые кристаллические вещества, которые плавятся при 197—200° и 175—180° соответственно.

Необходимо отметить, что на последней стадии происходит дегидрирование гидроароматического радикала не вошедшим в реакцию литием. Протекание дегидрирования в данном случае вызвано, по-видимому, наличием значительной энергии стабилизации у нафталинового ядра.

При взаимодействии 9,10-дилитий-9,10-дигидроантрацена [5, 6] с 1-хлорадамантаном дегидрирование не происходит, что вызвано большей активностью антрацена к присоединению, чем у нафталина. Данная реакция протекает по схеме:





9,10-дигидро-9,10(1,1-диадамантил)антрацен представляет собой труднокристаллизующее вещество аморфного вида с температурой плавления 80—82°.

Синтезированные соединения охарактеризовывались элементарным анализом, молекулярным весом, температурой плавления, а их строение устанавливалось по ультрафиолетовым спектрам поглощения.

Некоторые физико-химические характеристики полученных соединений приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические константы синтезированных соединений

Наименование вещества	Выход, %	Температура плав., °С	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Молекулярный вес	
			С	Н		С	Н	най- дено	вычис- лено
1,4(1,1—диадамантил)нафталин	50	197—200	90,40	9,62	C ₃₀ H ₂₄	90,90	9,09	390	396
1,4(2,2—диадамантил)нафталин *	55	175—180	90,80	9,20	C ₃₀ H ₂₆	90,20	9,09	385	396
9,10—дигидро— 9,10-диадамантилантрацен	60	80—82	89,98	9,00	C ₃₄ H ₂₆	92,07	8,93	436	448

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,4(1,1-диадамантил)- и 1,4(2,2-диадамантил)-нафталинов

В стеклянный сосуд вносятся 5 г нафталина, 120 мл смеси бензола (без тиофена) с абсолютным эфиром (1:1) и после удаления воздуха током сухого азота добавляются 2,2 г лития, нарезанного тонкими пластинками. Сосуд с реакционной смесью герметизируется и устанавливается на качалку, встряхивание проводится в течение 100 ч. Затем к сосуду подсоединяются обратный холодильник и капельная воронка, через которую в реакционную смесь при охлаждении и осторожном встряхивании по каплям добавляются 16 г 1-бром- (или 2-бром-)адамантана в виде эфирного раствора. Затем реакционная смесь, принявшая коричневый цвет, нагревается в течение 10 ч при температуре 60—70°. После охлаждения не вошедший в реакцию литий удаляется фильтрованием через металлическую сетку. Реакционная смесь разлагается водой. Бензольноэфирный слой несколько раз промывается водой и сушится хлоридом кальция. После отгонки растворителя остаток растворяется в петролейном эфире (40—70°) и хроматографируется на окиси алюминия. После перекристаллизации из смеси этилового спирта с бензолом (1:1) получаются белые кристаллы 1,4(1,1-диадамантил)нафталина или 1,4(2,2-диадамантил)нафталина, которые плавятся соответственно при 197—200° и 175—180°.

Синтез 9,10-дигидро-9,10-диадамантилантрацена

В стеклянный сосуд вносятся 10 г антрацена, 200 мл смеси бензола (без тиофена) с абсолютным эфиром (1:1) и после удаления воздуха током сухого азота добавляются 2 г лития, нарезанного тонкими пластинками. Сосуд с реакционной смесью герметизируется и устанавливается на качалку, встряхивание проводится в течение 100 ч. Затем к сосуду подсоединяются обратный холодильник и капельная воронка, через которую в реакционную смесь при охлаждении и осторожном встряхивании по каплям добавляются 12 г 1-хлорадамантана

в виде эфирного раствора. Не вошедший в реакцию литий удаляется через металлическую сетку.

Реакционная смесь разлагается водой. Бензольно-эфирный слой несколько раз промывается водой и сушится хлоридом кальция. После отгонки растворителя остаток растворяется в петролейном эфире (40—70°) и хроматографируется на окиси алюминия. В результате получается маслянистая, вязкая жидкость желтоватого цвета — 9,10-дигидро-9,10-диадмантил антрацен, которая трудно кристаллизуется и плавится при 80—82°.

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

Поступило 04.10.1991

ბ. სხირტლაძე, შ. ბარაბაძე, თ. შატაკიშვილი

ნაფტალინისა და ანტრაცენის ზოგირითი დიადამანტილწარმოებულების სინთეზი

რეზიუმე

პირველად არის სინთეზირებული 1,4 (1,1-დიადამანტილ) ნაფტალინი, 1,4 (2,2-დიადამანტილ) ნაფტალინი და 9,10-დიჰიდრო-9,10-დიადამანტილ ანტრაცენი ადამანტანის 1- ან 2- ჰალოგენ წარმოებულების მოქმედების გზით შესაბამის დილითიუმ-დიჰიდრო არომატული ნახშირწყალბადებით.

სინთეზირებული ნაერთების აგებულება დადგენილია ულტრააისფერი შთანთქმის სპექტრით. მოყვანილია ამ ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტები.

N. N. SKHIRTLDZE, Sh. Sh. BARABADZE, T. N. SHATAKISHVILI

SYNTHESIS OF SOME DIADAMANTYL DERIVATIVES OF NAPHTHALENE AND ANTHRACENE

Summary

1,4(1,1-diadamantyl)naphthalene, 1,4(2,1-diadamantyl)naphthalene and 9,10-dihydro-9,10-diadamantylanthracene have been synthesized for the first time via interaction of-(or 2-)-halogenderivatives of adamantane with corresponding dilithiumhydroaromatic hydrocarbon.

The structure of the synthesized compounds has been determined by UV-adsorbtion spectra. Physico-chemical indices of the products are presented.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Меликадзе Л. Д., Схиртладзе Н. Н., Дзамукашвили А. А., Гецадзе М. П. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1975, 1, 2, 132.
2. Схиртладзе Н. Н., Меликадзе Л. Д., Табашидзе Н. И., Дзамукашвили А. А., Барабадзе Ш. Ш. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1981, 7, 17.
3. Схиртладзе Н. Н., Меликадзе Л. Д., Барабадзе Ш. Ш. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1982, 107, 2, 305.
4. Андреев Д. Н., ЖОХ, 1947, 17, 9, 1645.
5. Михайлов Б. М. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 6, 619.
6. Михайлов Б. М., Блохина А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 2, 164.



УДК 658.567

О. А., ХАРАТИШВИЛИ, Г. А. СИХАРУЛИДZE

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СИНТЕЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $CdIn_2S_4$

Полупроводниковое соединение $CdIn_2S_4$ привлекает внимание высокой фоточувствительностью. Установлено также, что это соединение является хорошей люминесцентной основой для магнитных ионов хрома, что существенно расширяет его функциональные возможности для задач оптоэлектроники.

В работах, посвященных исследованию свойств $CdIn_2S_4$, особо отмечаются технологические сложности его получения [1—4], что, в основном, связано с высоким давлением паров серы и ее некоторых производных. Парциальное давление паров серы уже при 800° достигает 60 атм и резко повышается с температурой [5], а образованные в контейнере серные соединения SO_2 и H_2S развивают давления и намного больше [6].

Контейнер из кварца, который более доступен и экономически выгоден, обычно при температурах 1100 — 1200° не выдерживает больших давлений. Поэтому для получения монокристаллов $CdIn_2S_4$ обычно применяют реакцию химического переноса [1, 3], где транспортным агентом является йод. Однако этим методом невозможно вырастить крупные кристаллы. Помимо того, этот метод малопроизводителен.

Крупные кристаллы данного соединения пробовали выращивать из расплава, но из-за технологических сложностей время синтеза продлевалось до нескольких недель [2]. Такой долговременный процесс с поэтапным повышением температуры способствует постепенному обогащению расплава серой. Было замечено, что обогащение серой затрудняется образованием на поверхности расплава тугоплавкой «корки», составленной, вероятно, из соединений серы с кадмием или с индием. Проникновение серы в расплав в этом случае возможно только диффузией сквозь «корку».

В представленной работе предлагается ряд технологических усовершенствований, позволяющих методом расплава получить крупные кристаллы $CdIn_2S_4$ с существенно укороченным временем синтеза.

Синтез производился в ампуле из оптического кварца (с минимальными дислокациями), которая после тщательной химической обработки отжигалась в вакууме при $t=500^\circ$. В загруженных исходными компонентами контейнерах создавался вакуум порядка 10^5 мм рт. ст., с целью максимального уменьшения содержания остаточного кислорода и водяных паров. Для повышения эффективности процесса синтеза расплав активно перемешивался во время синтеза вращением контейнера со скоростью 10 об/мин. Благодаря такому усовершенствованию, расплав освобождался от тугоплавкой «корки», и появлялся прямой доступ серы к расплаву.

Синтез производился по двухтемпературной методике, которая позволяет регулировать давление паров серы в зоне синтеза. С учетом температуры плавления соединения ($t=1105^\circ$) температура синтеза была подобрана равной 1150° . Температура во вспомогательной зоне с избытком серы устанавливалась равной 500° . Режим синтеза достигался постепенным увеличением температуры в течение 20 часов, а температура во вспомогательной печи синхронно увеличивалась до 500° и поддерживалась стабильно. Особое внимание надо уделять периоду реакции, когда стабильность температуры во вспомогательной зоне нарушается и неконтролируемо растет. По всей вероятности, резкое повышение температуры вызвано сильным потоком паров серы из высокотемпературной зоны синтеза и его взаимодействием с низкотемпературной массой. Как показали наблюдения, это происходит в интервале температур от 900° до температуры плавления соединений. Неконтролируемое повышение температуры легко может привести к разрушению кварцевого контейнера. Для предотвращения этого крайне неприятного явления печь вспомогательной зоны автоматически отключалась, и интенсивной струей холодного воздуха понижалась температура. Было установлено, что после 1105° действие потока паров серы уменьшается, и синтез протекает нормально. С этого момента во вспомогательной зоне опять устанавливали температуру 500° . Синтез соединения длился 5 ч. Учитывая, что недостаток серы ухудшает физические характеристики соединения, в конце синтеза на некоторое время во вспомогательной зоне повышали температуру до 1000° , чем способствовали обогащению расплава серой. Охлаждение слитка синтезированного соединения необходимо проводить медленно. Процесс охлаждения до комнатной температуры длился 10 ч.

Как видно, усовершенствования технологического процесса немного уменьшили время синтеза и повысили производительность метода. Выращивание монокристаллов CdIn_2S_4 производилось методом Бриджмена-Стокбаргера. Синтезированный материал загружался в кварцевый контейнер с конусообразным дном; градиент температуры на фронте роста кристалла был равен 30 град/см, скорость движения контейнера — 5 мм/час.

Как показали опыты, после проведенного синтеза выращивание монокристаллов CdIn_2S_4 не представляет сложности. Получены достаточно крупные монокристаллы соединения длиной 50 мм и диаметром 6 мм. Очевидно, при необходимости размеры выращиваемых монокристаллов можно увеличить.

Проведенные исследования образцов полученных монокристаллов CdIn_2S_4 показали, что их основные физические характеристики соответствуют данным литературы. Для повышения чистоты материала ведутся работы по зонной перекристаллизации. Полученные образцы CdIn_2S_4 характеризуются электронным типом проводимости, их темновое удельное сопротивление $2-5 \cdot 10^7$ ом·см. Как и ожидалось, они высоко фоточувствительны — $s_f/s_{\text{ф}} \geq 10$ с максимумом фоточувствительности при энергии фотонов падающего излучения $1,96$ эв ($T=295\text{K}$).

Институт кибернетики АН Грузии

Поступило 08.11.1990

ო. ხარატიშვილი, ზ. სინარულიძე

ნახევარგამტარული შენაერთის CdIn_2S_4 სინთეზის თავისებურებათა შესახებ

რეზიუმე

ნაშრომში წარმოდგენილია ნახევარგამტარული შენაერთის CdIn_2S_4 სინთეზის პროცესის ტექნოლოგიური გაუმჯობესებანი, რაც საშუალებას იძლევა ნაღობის მეტოდით მივიღოთ საკმაოდ დიდი ზომის მონოკრისტალები და მნიშვნელოვნად შევამციროთ პროცესის დრო.

ON SOME FEATURES OF SEMICONDUCTOR COMPOUND
 CdIn_2S_4 SYNTHESIS

Summary

The work presents some technological improvements of CdIn_2S_4 synthesis which makes it possible to get large crystals with the help of melting method and essential reduce of synthesis time.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Beun J. A., Nitsche R., Lichtensteiger M. *Physica*, 1960, 26, 647.
2. Endo S., Irie T. *J. Phys. Chem. Sol.* 1976., 2,201.
3. Radautsan S. I., Molodyan I. P., Syrbu N., Tezlevan U., *Phys. St. Sol.* 1972, 49, K 175.
4. Shand U. A. *J. Cryst. Growth.*, 1969, 5,203.
5. Казенков Б. А. Сб. «Рост кристаллов». М.: Металлургия, 1965.
6. Абрикосов Н. Х., Шалимова А. Е. Получение материалов на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ М.: Наука, 1975.



УДК 541.124:66.541.127.531.3

З. Г. ШАНИДЗЕ, Я. Н. ТАВАРКИЛАДЗЕ, Н. М. КОРДЗАХИЯ

РЕШЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЗАДАЧИ ДВУХМЕРНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ

В работе [1] исследована стационарная задача двухмерного роста кристаллов и показана актуальность применения полученного решения для анализа ряда прикладных задач. В настоящей работе с целью развития выбранного направления предлагается решение следующей нестационарной задачи роста кристалла в двухмерном измерении:

$$\frac{\partial g}{\partial t} - v \frac{\partial g}{\partial x} = Ag^{1/2} - Bg, \quad (1)$$

где g — масса растущего кристалла; v — скорость движения растущего кристалла по оси x ; A , B — кинетические коэффициенты [2]. Запишем уравнение (1) относительно новой функции S , приняв обозначение $S = g^{1/2}$:

$$\frac{\partial S}{\partial t} - v \frac{\partial S}{\partial x} - \frac{1}{2} AS = \frac{1}{2} B \quad (2)$$

Решение неоднородного уравнения (2) будем искать по следующей структуре:

$$S(t, x) = S_0(t, x) + S_1, \quad (3)$$

где $S_0(t, x)$ — решение однородного уравнения.

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} - v \frac{\partial S_0}{\partial x} - \frac{1}{2} AS_0 = 0 \quad (4)$$

и частное решение $S_1 = A/B$ (5)

Решение однородного уравнения (4) ищется согласно формуле, предложенной в [3]:

$$S_0(t, x) = \sum_{i=0}^{\infty} K_i e^{-\alpha t - \beta \cdot x} \quad (6)$$

с начальным условием Коши, записанным в следующей форме:

$$S_0(0, x) = \sum_{i=1}^M b_i e^{-\beta_i \cdot x} + C \quad (7)$$

где K_i , α , β , b_i , β_i и C — искомые коэффициенты.

С учетом (6) и (7) уравнение (3) при $t=0$ можно записать:

$$S_0(0, x) = S_0(0, x) + S_1 = \sum_{i=1}^{\infty} K_i e^{-\beta \cdot x} + \frac{B}{A} = \sum_{i=1}^M b_i e^{\beta_i \cdot x} + C \quad (8)$$

Определив искомые коэффициенты из (8) и подставив их значения в (3) с учетом (5) и (6), получим:

$$S(t,x) = \sum_{i=1}^M b_i e^{-\left(\frac{v}{A} \beta_i + \frac{1}{2}\right) A t} + \left(C - \frac{B}{A}\right) e^{-\frac{1}{2A} t} + \frac{B}{A} \quad (9)$$

После перехода к исходной функции с учетом принятого обозначения $S = g^{1/A}$ решение нестационарной задачи можно записать:

$$g(t,x) = S^2(t,x) = \left(\sum_{i=1}^M b_i e^{-\left(2v \cdot \beta_i + \frac{A}{2}\right) t} + \beta_i \cdot x + \left(C - \frac{B}{A}\right) e^{-\frac{A}{2} t} + \frac{B}{A} \right)^2 \quad (10)$$

Полученное нестационарное решение открывает возможность анализа и моделирования процессов роста в непрерывно действующих кристаллизаторах с установлением оптимального технологического режима.

Грузинский технический университет

Поступило 28.02.1990

ზ. შანიძე, ი. თავართქილაძე, ნ. კორძაჩია

კრისტალების ორგანზომილებიანი ზრდის არასტაციონალური ამოცანის ამოხსნა

რეზიუმე

მოცემულია კრისტალების ორგანზომილებიანი ზრდის არასტაციონალური ამოცანის ამოხსნა. მეთოდი საშუალებას იძლევა განვხორციელოთ არასტაციონალური პროცესის ანალიზი და მოდელირება უწყვეტი ქმედების კრისტალიზატორებისათვის.

Z. G. SHANIDZE, Ya. N. TAVARTKILADZE, N. M. KORDZAKHIA

THE SOLVING OF NONSTATIONARY TASK FOR TWO-DIMENSIONAL GROWTH OF CRYSTALS

Summary

The work presents the solution of nonstationary task for two-dimensional growth of crystals. The obtained solution gives the possibility of the analysis and modeling of nonstationary growth process in continuously operating crystallizers.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эристави М. К., Таварткиладзе Я. Н. Сообщения АН ГССР, 1975, 73, 3, 617—620.
2. Эристави М. К., Таварткиладзе Я. Н. Труды ГПИ, 1974, 3.
3. Шанидзе З. Г. Точные решения корректных задач математической физики. Депонировано НИИ НТИ, Тбилиси, 1984.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузии, серия химическая» публикуются статьи в основном на грузинском и русском языках, в которых содержатся результаты исследований теоретического и экспериментального характера по ведущим направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи.

Периодически публикуется 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, русском и английском языках, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля, шириной 3 см.

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

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста. Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

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

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, обсуждение полученных результатов и заключение. Таблицы, приведенные в тексте, должны озаглавливаться.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует дать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского и греческого алфавита.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью. На обороте каждого рисунка карандашом пишутся фамилии авторов, заглавие статьи. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и представлены в двух экземплярах.

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице. Все ссылки даются в написании оригинала. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. Используемая литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц.

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

11. В журнале статьи публикуются в порядке поступления в редакцию. В случае возвращения автору статьи для доработки, датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована одна статья автора и одно краткое сообщение.

12. Редакция согласовывает с автором одну корректуру статьи, в которой направлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

6 118/87

Индекс 76203



ISSN - 0132-6074 Изв.АН Грузии, сер.химическая, 1993, т.19, №1, 1-80