

CHEMICAL SERIES

784.1
1979



ISSN 0254-0071

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

36

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1979 N1.

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

3780
TOM
VOL.

5

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის ბაცვი
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 5, № 1
Том

16331

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1979
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

არარობანული და ანალიზური ძივია

იპოლიტოვი ე., წიკლაური ც., ტრიპოლსკაია ტ., ეიგარნოვსკი ზ. რინის ფტორიდების ზოგიერთი ქიმიური თვისებები	11
ცქიტინიშვილი მ., გოგორიშვილი პ., ჭრელაშვილი მ., შველაშვილი ა. სულფაბირდაზინის კომპლექსნაერთები გარდამავალ მეთალებთან	18
ოზიაშვილი ე., ესაკია კ., სირაკაიანი ნ. ბორის მტეას იონგაცვლითი დაცილება ტიტანის, ცირკონიუმის, ქრომის, ალუმინის, ჰფნიუმისა და ვერობიუმის იონებისაგან	25

ობანული ძივია

კორშაკი ვ., რუსანოვი ა., პლიევა ლ., კერესელიძე მ., ჯაშიაშვილი თ., ლეკაე ტ. მაკრომოლეკულის ძირითად ჯაჰში მალალონდენსირებულ პეტეროციკლებიანი აბალი პოლიპეტეროარილენების სინთეზი	32
ჯაფარიძე კ., მტეჯანაძე ი., საბაშვილი ნ., ქუთაბაბრია მ. 1,2,7,8-დიბენზო-9-ქსანტოლის და მისი ეთერების ურთიერთქმედება მტეებთან	37

ფიზიკური ძივია

მდივნიშვილი ო., მახარაძე ლ. ორგანოდატომიტების მიღების შესაძლებლობის შესწავლა	42
ტრუბნიკოვი ვ., სუნოზოვა ე., ზურაბაშვილი ზ., საკოდიინსკი კ. ვახუტეადი ქრომატოგრაფიული ანალიზის ინფორმატიულობის და ეფექტურობის მომატება სტანდარტიზაციის და ოპტიმიზაციის ჯხით	47
კოკოჩაშვილი თ., ძოწენიძე ზ., მუსხერაძე მ., ნამორაძე მ., აზატრიანი ვ. ეთანის და ეთილენის ერთდროული მოქმედების ბუნება წყალბად-ფანგბადის ნარევის თვითაღებაზე	54
ნადირაძე ა., ოშიაძე ი., ცაგარეიშვილი დ. შერევის მეთოდით სამარიუმის ვოლფრამატის — Sm_6WO_{12} — მალატემპერატურული ენთალპიისა და სითბოტევადობის გამოკვლევა	61

ბამნოლოგია

თოფურაძე ლ., ხიტირი გ., მელიქაძე ლ. სამგორის ნეთობის კვლევა უურაშვილი მ., აგლაძე რ., შავოშვილი ი. მომანგანუმების პროცესი ზოგიერთი ორგანული დანამატების თანაობისას	70
	77

მოკლე წერილები

საყვარელიძე თ., მაჩხოშვილი რ., გოგორიშვილი პ., ყარყარაშვილი მ. ორგანოტან Co, Ni, Mn-ის ჰისტიდინიანი კომპლექსების შთანთქმის ინფორმაციული სპექტრები	80
მელუა მ., მაქარაშვილი ე., გაბუნია კ., ქუთათელაძე თ. სარკოლიზინის, ნოემბინის და ქლორბუთინის შესწავლა თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის, იწ- და უი-სპექტროსკოპიის მეთოდების გამოყენებით	84
ჯაფარიძე ლ., აბაშიძე ე., კაკური ა. ლ., ჩახუნაშვილი თ., ქარუმიძე ზ. მანგანუმის ელექტროლიზური ორგანვის გამრეცხი ხსნარების გასუფთავება SO_2 -იონებისაგან	68
ბროფჩეკი ფ., ქოჩიაშვილი ლ. ვანადიუმის (IV) სორბცია ოქსალატ-იონებით მოდიფიცირებულ AB-17 ანიონტზე	92

ბრინება

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ипполитов Е. Г., Циклаури Ц. Г., Трипольская Т. А., Жигарновский Б. М. Химические свойства фторидов железа	7
Цкитишвили М. Г., Гогоршвили П. В., Чрелашвили М. В., Швелашвили А. Е. Комплексные соединения сульфациридазина с некоторыми переходными металлами	13
Ознашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Сираканин Н. М. Ионнообменное отделение борной кислоты от ионов титана, циркония, гафния, европия, хрома и алюминия	20

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джашиашвили Т. К., Лекае Т. В. Синтез и исследование новых полигетероариленов, содержащих высококонденсированные гетероциклы в основных цепях макромолекул	27
Джaparидзе К. Г., Мжаванадзе И. А., Сабашвили И. Г., Чубабрия М. Я. Взаимодействие 1,2,7,8-дibenzo-9-кантола и его эфиров с кислотами	34

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В. Изучение возможности получения органоцианомита	39
Трубников В. И., Сунозова Е. В., Зурабашвили З. А., Сакодинский К. И. Повышение информативности и эффективности газо-хроматографического анализа путем его стандартизации и оптимизации	44
Кокочашвили Т. В., Дзоценидзе З. Г., Мусеридзе М. Д., Наморадзе М. А., Азати В. В. О природе одновременного воздействия этана и этилена на самовоспламенение водород-кислородной смеси	49
Надирадзе А. А., Омнадзе И. С., Цагарейшвили Д. Ш. Исследование высокотемпературной этиальпии и теплоемкости вольфрамата самария — $\text{Sm}_2\text{WO}_{12}$ — методом смещения	56

ТЕХНОЛОГИЯ

Топуридзе Л. Ф., Хатири Г. Ш., Меликадзе Л. Д. Исследование Самгорской нефти	63
Курашвили М. И., Агладзе Р. И., Шавошвили И. Г. Процесс марганцевания в присутствии некоторых органических добавок	72

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Сакварелидзе Т. Н., Мачхошвили Р. И., Гогоршвили П. В., Каркарашвили М. В. ИК-спектры поглощения комплексов двухвалентных марганца, кобальта и никеля с гистидином	79
Мелуа М. С., Мачарашвили Е. А., Габуния К. Е., Кутателадзе Т. Г. Применение методов тонкослойной хроматографии (ТСХ), ИК- и УФ-спектроскопии при анализе сарколизина, хлорбутина и новэмбихина	81
Джaparидзе Л. И., Абашидзе Э. И., Какурия Л. Ш., Чахунашвили Т. А., Карумидзе З. А. Извлечение SO_2 -ионов из промывных растворов, обрабатывающих осадки ЭДМ-2	87
Броучек Ф. И., Кочинашвили Л. Ш. Сербция ванадия (IV) на анионите АВ-17, модифицированном оксалат-ионами	89

ХРОНИКА

3. ბაქაშვილი ს. ბაქაშვილი
საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა
თავისუფალი ინსტიტუტი

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Ippolitov E. G., Tsiklauri Ts. G., Tripolskaya T. A., Zhigar- novski B. M. Chemical properties of ferrous fluoride	12
*Tskitishvili M. G., Gogorishvili P. V., Chrelashvili M. V., Shvelashvili A. E. Complex compounds of sulphapyridazine with some transition metals	19
Oziashvili E. D., Esakia K. E., Sirakanyan N. M. Ionexchange sepe- ration of boric acid from titanium, zirconium, hafnium, europium, chromium and aluminium ions	25

ORGANIC CHEMISTRY

Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva I. Kh., Kereselidze M. K., Dzashvashvili T. K., Lekae T. V. Synthesis and studies of new polyheteroarylenes containing highcondensed heterocycles in the main chains of macromolecules	33
Japaridze K. G., Mzhavanadze I. A., Sabashvili I. G., Chubab- riya M. Ya. Interaction between 1, 2, 7, 8-dibenzo-9-xanthole and its esters and acids	38

PHYSICAL CHEMISTRY

Mdivnishvili O. M., Makharadze I. V. Studies of the possibilities of organodiatomite production	43
Trubnikov V. I., Sunozova E. V., Zurabashvili Z. A., Sakodin- ski K. I. Increase of the obtained information and efficiency of the gas- chromatographic analysis by means of its standardization and optimization . .	48
Kokochashvili T. V., Dzotsenidze Z. G., Museridze M. D., Na- moradze M. A., Azatyan V. V. On the nature of simultaneous action of ethane and ethylene of self-ignition of the hydrogen-oxygen mixture . . .	54
Nadiradze A. A., Omiadze I. S., Tsagareishvili D. Sh. Studies of high temperature enthalpy and heat capacity for samarium tungstate, Sm_6WO_{12} , by method of mixing	62

TECHNOLOGY

Topuridze L. F., Khitiri G. Sh., Melikadze L. D. Studies of Samgo- ri oil	71
Kurashvili M. I., Agladze R. I., Shavoshvili I. G. Process of man- ganese production in the presence of some organic agents	77

SHORT COMMUNICATIONS

Sakvarelidze T. N., Machkhoshvili R. I., Gogorishvili P. V., Karkarashvili M. V. IR-absorption spectra for the complexes of biva- lent manganese, cobalt and nickel with histidine	81
Melua M. S., Macharashvili E. A., Gabunia K. E., Kutateladze T. G. Application of thin-layer chromatography (TLC), IR- and UV-spectros- copy for the analysis of sarcosine, chlorbutyne and novembikhine	85
Japaridze L. N., Abashidze E. I., Kakuria L. Sh., Chakhna- shvili T. A., Karumidze Z. A. Extraction of SO_4^{2-} -ions from washing solutions for treatment EDM-2 precipitates	89
Brouček F. I., Kochiashvili Z. Sh. Vanadium (IV) sorption on anionite AB-17 modified by $C_2O_4^{2-}$ -anions	92

CHRONICLE



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.8...36

Е. Г. ИПОЛИТОВ, Ц. Г. ЦИКЛАУРИ, Т. А. ТРИПОЛЬСКАЯ,
Б. М. ЖИГАРНОВСКИЙ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ ЖЕЛЕЗА

Вопрос о химических, в частности, окислительно-восстановительных свойствах безводных фторидов железа изучен недостаточно, и многие имеющиеся данные противоречивы. Например, отмечалось [1], что дифторид железа при прокаливании на воздухе превращается в окись, но ранее [2] говорилось, что дифторид железа не разлагается при прокаливании в токе сухого кислорода. По данным качественного исследования [3] дифторид железа легко восстанавливается водородом до металла, гидролизуете водяным паром. В работе [1] указывается, что при прокаливании на воздухе трифторид железа превращается в Fe_2O_3 , что, однако, можно объяснить только присутствием воды в воздухе. При обычных условиях бром, мышьяк, углерод, медь, сероводород не действуют на трифторид железа, но при температуре красного каления FeF_3 взаимодействует с H_2S , образуя FeS и HF [3]. С кремнием, цинком, натрием, магнием и алюминием он реагирует с сильным разогревом.

Нами исследовалось взаимодействие фторидов железа с кислородом, водородом, хлором, сернистым газом в интервале температур 200—800°C. Чтобы избежать невоспроизводимости результатов, нами для исследования использовались крупнокристаллические образцы, полученные по известным методам [4,5]. Образец фторида железа (0,2 г) нагревался в токе газа, осушенного путем пропускания его через колонку с P_2O_5 . Продолжительность опыта во всех случаях была одинакова — 20 мин. Скорость подачи газа равна 0,25 л/час. Исследования проводились в аппаратуре из платины или кварца. За протеканием реакции при различных температурах наблюдали визуально по изменению цвета образца, а также по изменению до и после нагревания. Прореагировавшие с газом образцы подвергались рентгенографическому и химическому анализу. Железо определялось путем восстановления в токе водорода до металла. Восстановление проводилось при температуре 600° в течение 5 час в платиновой лодочке, помещенной в платиновый реактор. Фтор определялся методом пирогидролиза. В таблице 1 приведены данные о взаимодействии FeF_2 с сухим воздухом.

Дериватографическое исследование показало, что FeF_2 при нагревании на воздухе до 500° поглощает кислород и приобретает бежевый или даже коричневый цвет, но остается однофазным. При этом параметры элементарной ячейки FeF_2 изменяются незначительно. Однако в тщательно осушенном воздухе вес образцов при нагревании до 500° остается постоянным и поглощение кислорода не происходит. Заметное возрастание веса наблюдается лишь начиная с 500°. Рентгенограммы образцов, прокаленных при 500 и 600°, содержат отражения оксофторида и трифторида железа (рис. 1, г). Это

говорит о том, что окисление кислородом воздуха при этих температурах проходит по схеме:



В сухом кислороде реакция протекает так же, как и на воздухе. Дальнейшее нагревание до 900° приводит к разложению FeOF

Таблица 1

Взаимодействие FeF₂ с сухим воздухом

Температура °С	Цвет образца	Содержание до прокал., вес. %		Содержание после прокал., вес. %		Вес образца, г		Фазов. состав после прокал.
		Fe	F	Fe	F			
200	Светло- бежевый	59,5	40,5	59,40	40,2	0,2183	0,2183	FeF ₂
300	бежевый	59,5	40,5	59,45	40,3	0,2183	0,2183	FeF ₂
400	бежевый	59,5	40,5	59,45	40,3	0,2180	0,2183	FeF ₂
500	коричн.	59,5	40,5	59,00	39,9	0,2907	0,2941	FeOF + FeF ₃

на Fe₂O₃ и FeF₃ [6]. В образце FeF₂, прокаленном при 900° в сухом воздухе или кислороде, рентгенографическим анализом обнаружены

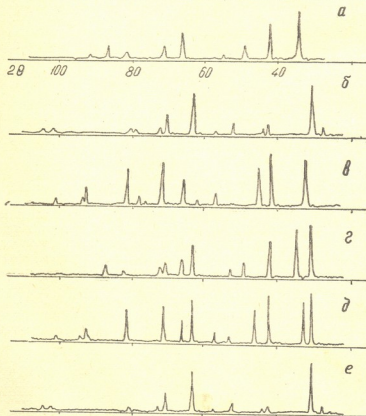
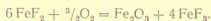


Рис. 1. Дифрактограммы: а) чистый FeF₂, б) чистый FeF₃, в) Fe₂O₃, г) FeF₂, нагретый до 600° в сухом воздухе, д) FeF₂, нагретый до 900° в сухом воздухе, е) FeF₂, нагретый до 700° в сухом хлоре

две фазы: Fe_2O_3 и FeF_3 (рис. 1 д). Поэтому реакции FeF_2 с кислородом при 900° отвечают уравнению:



Как видно из таблицы 2, сухой водород не действует на FeF_2 до 500° . Микроскопическое исследование образца, прокаленного в токе водорода при 500° , показало, что на фоне бесцветных кристалликов FeF_2 имеются темные кристаллы металлического железа. При температуре 700° FeF_2 количественно восстанавливается до металлического железа. Реакция протекает по схеме: $FeF_2 + H_2 = Fe + 2HF$, что соответствует изменению веса образца до и после восстановления.

Таблица 2

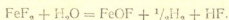
Взаимодействие FeF_2 с сухим водородом				
Температура, $^\circ C$	Цвет образца	Вес образца, г		Фазовый состав после прокал.
		до прокал.	после прокал.	
200	бежевый	0,2335	0,2335	FeF_2
400	бежевый	0,2334	0,2334	FeF_2
500	бежевый с серым	0,2334	0,2328	$FeF_2 + Fe$
700	серый	0,1431	0,0854	Fe

Результаты взаимодействия FeF_2 с водой, полученные при нагревании образцов в токе влажного аргона (содержание воды 0,16—0,59 г/л), представлены в таблице 3.

Таблица 3

Взаимодействие FeF_2 с водой при нагревании в токе влажного аргона							
Темп., $^\circ C$	Цвет образца	Конц. паров воды в газе, г/л	Содержание после прокал., вес. %		Вес образца, г		Фазов. состав. после прокал.
			Fe	F	До прокал.	после прокал.	
200	бежевый	0,161			0,2104	0,2103	FeF_2
300	бежевый	0,242			0,2103	0,2103	FeF_2
400	бежевый	0,292			0,2103	0,2102	FeF_2
500	бежевый с коричневым	0,353			0,2099	0,2094	FeF_2
600	серый	0,593	60,5	20,5	0,2094	0,2030	$FeOF$
			рассч. для $FeOF$				
			61,5	20,8			

При нагревании до 500° FeF_2 оставался неизменным. При $600^\circ C$ получался оксифторид железа, вероятно, вследствие реакции:



Результаты индиферирования дифрактограммы получающегося $FeOF$ совпадают с литературными данными [6].



Институт химии
Казанского университета

Взаимодействие FeF_2 с сухим хлором изучалось в реакторе. При прокаливании FeF_2 в токе сухого хлора при температуре $600-700^\circ$ в лодочке оставался зеленый порошок, а на стенках реактора обнаруживался коричневый гигроскопический продукт (вероятно, $FeCl_3$). С помощью химического и рентгенографического анализов было установлено, что зеленый остаток представляет собой FeF_3 (рис. 1e).

В таблице 4 приводятся результаты исследования взаимодействия FeF_2 с сухим хлором при различных температурах.

Взаимодействие FeF_2 с сухим хлором

Таблица 4

Температура, $^\circ C$	Цвет образца	Содержание в образце после прокал., вес. %		Вес образца, г		Фазов. состав после прокал.
		Fe	F	до прокал.	после прокал.	
200	бежевый			0,2135	0,2135	FeF_2
300	бежевый			0,2135	0,2135	FeF_2
600	в лодке зеленый	50,02	50,03	0,2134	0,1713	FeF_3
700	в лодке зеленый	49,81	50,01	0,2294	0,1765	FeF_3
		рассчит.	в			
		49,5	50,5			

В противоположность дифториду железа, чистый кристаллический трифторид железа значительно более инертен: он не изменяется в токе сухого воздуха, кислорода, сернистого газа даже при 900° . В токе хлора при нагревании до 700° также не было замечено никакой реакции. Во всех опытах цвет образцов не изменился. На рентгено-

Взаимодействие FeF_3 с водородом

Таблица 5

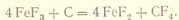
Температура, $^\circ C$	Цвет образца	Вес образца, г		Фазовый состав после прокал.
		До прокал.	после прокал.	
200	зеленый	0,2514	0,2513	FeF_3
500	зеленый	0,2513	0,2513	FeF_3
700	коричневый	0,2513	0,1920	$FeF_3 + FeF_2$
800	серый	0,1827	0,0900	Fe

граммах не обнаруживалось появление новых фаз. Нагревание FeF_3 в токе влажного аргона до температуры 600° при концентрации паров воды 0,597 г/л приводит к образованию продукта коричневого цвета, что можно объяснить образованием $FeOF$ в результате пирогидролиза, однако по данным рентгенографического и химического анализов состав образца оставался неизменным, т. е. при 600° пирогидролиз идет еще очень медленно.



В таблице 5 приводятся результаты опытов по нагреванию FeF_3 в токе сухого водорода.

Как видно из этой таблицы FeF_3 при 700° восстанавливается до FeF_2 и далее — до металлического железа, что может быть использовано для количественного определения железа во фториде. В графитовом тигле в токе сухого аргона при температуре 600° FeF_3 восстанавливается до FeF_2 по схеме:



Институт общей и неорганической химии
АН СССР
Институт электрохимии и неорганической
химии АН СССР

Поступило 4.IV.1977

ბ. ივოლიტოვი, ც. შიკლაური, ბ. ტრიკოლსკაია, ბ. შიბარნოვსკი

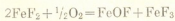
რკინის ფლორიდების წარმოების ქიმიური თვისებები

რეზიუმე

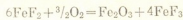
უწყლო რკინის ფლორიდების ქიმიური, კერძოდ, ქანგვა-აღდგენითი თვისებები საკმაო სისრულით არ არის შესწავლილი, ურთიერთ საწინააღმდეგოა ლიტერატურული მონაცემებიც.

ჩვენს მიერ შესწავლილია FeF_2 და FeF_3 -ის მოქმედება მშრალი ჰაერის, ნესტიანი არგონის და მშრალი აირების: ქანგბადის, წყალბადის, ქლორის და H_2S -ის არეში $200-900^\circ$ -ის ტემპერატურულ ინტერვალში.

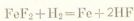
FeF_2 -ის გახურებით მშრალი ჰაერის ან ქანგბადის არეში 500° -მდე ხდება მისი დაქანგვა შემდეგი სქემით



ხოლო 900° -მდე გახურებისას მიმდინარეობს რეაქცია:



წყალბადი $700-900^\circ$ -ზე რაოდენობრივად აღადგენს FeF_2 და FeF_3 მეტალურ რკინამდე. რეაქცია მიმდინარეობს სქემით



ნესტიანი არგონის არეში 600° -ზე FeF_2 წარმოქმნის ნაერთს — FeOF მაშინ, როდესაც FeF_3 წყლის ორთქლთან შესამჩნევად მოქმედებს მხოლოდ 700° -ის ზევით.

FeF_2 -ის გახურებისას მშრალი ქლორის არეში 600° -მდე წარმოიქმნება ნარევი $\text{FeF}_3 + \text{FeCl}_3$, $3\text{FeF}_2 + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 = \text{FeCl}_3 + 2\text{FeF}_3$

FeF_2 -ის საწინააღმდეგოდ სუფთა კრისტალური FeF_3 შედარებით ინერტულია: იგი არ იცვლება მშრალი ჰაერისა და მშრალი აირების — ქანგბადის, ქლორის, H_2S -ის მოქმედებით 900° -ზე გახურების შემთხვევაშიც კი.

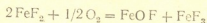
CHEMICAL PROPERTIES OF FERROUS FLUORIDE

Summary

Chemical and, in particular, redox properties of anhydrous ferrous fluorides have been insufficiently studied and many of the available data are conflicting.

We studied the interaction of ferrous difluoride and trifluoride in the dry air flow, flow of humid argon and dry gases: oxygen, hydrogen, chlorine, sulphur dioxide in the temperature range from 200 to 900°.

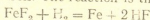
When FeF_2 in dry air of oxygen is heated to 500° oxidation takes place according to the following scheme:



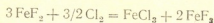
and at heating to 900° according to the scheme:



Hydrogen at 700–900° quantitatively reduces ferrous difluoride and ferrous trifluoride to metallic iron. The reaction is the following:



In humid argon at 600° FeF_2 forms FeOF , while FeF_3 appreciably reacts with water vapours only at the temperature higher than 700°. When ferrous difluoride is heated in dry chlorine to 600° a mixture of FeF_3 and FeCl_3 is formed:



Contrary to ferrous difluoride pure crystalline ferrous trifluoride is much more inert. It is not changed in the dry air flow and in the flow of dry gases (oxygen, chlorine, sulphur dioxide) even when it is heated to 900°.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES


1. Poulenk. Ann. Chem phys., 7, 2, 1 (1894).
2. Schulze. J. Prakt. Chem., 2, 21, 422 (1880).
3. Ruff, Ascher. Z. anorg. Chem. 183, 193 (1929).
4. Николаев Н. С., Циклаური Ц. Г., Ипполитов Е. Г., Жигарновский Б. М. Автор. свид. Бюлл. № 46, № 4068803 (1973).
5. Циклаური Ц. Г., Ипполитов Е. Г., Жигарновский Б. М. Сообщения АН ГССР, 65, 1, (1972)
6. Haggemuller. P. J. Portier, Cadiou I, Pape R. D. Comp. rend 260, 4768 (1965).

УДК 541.49:546.7:547.551.525.211.1

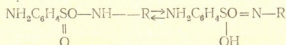
М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, П. В. ГОГОРИШВИЛИ, М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ,
 А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФАПИРИДАЗИНА С НЕКОТОРЫМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

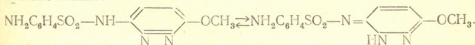
Комплексные соединения металлов с биологически активными органическими лигандами заслуживают самого пристального внимания. В частности, большое значение имеют синтез и изучение физико-химических свойств сульфаниламидных комплексов с металлами.

К группе сульфаниламидов относится применяемый в медицине сульфапиридазин $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{—NH—}$  —OCH_3 (RН).

По своим свойствам он подобен другим сульфаниламидам [1, 2], в молекулах которых NH-группа связана с гетероциклом. Можно предполагать, что сульфапиридазин в растворе подвергается таутомерному превращению: изоамидное



и амино-иминное



Сведения о комплексных соединениях переходных металлов с сульфапиридaziном в литературе не имеются. Целью настоящей работы было изучение комплексообразующей способности переходных металлов с сульфапиридaziном при различных значениях рН среды.

Изучалось взаимодействие между сульфатами металлов и сульфапиридaziном в водных растворах при рН 8—9. При смешивании водных растворов 0,62—0,72 г $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M—Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Mn, Ca, Mg) или $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ (M—Fe, Cr) и 1,4—2,1 г натриевой соли сульфапиридазина (соотношение 1:2 или 1:3) выделялись кристаллы (для Co—светло-желтого, для Ni—темно-зеленого, для Cu—коричневого, для Zn, Cd, Ca, Mg—белого, для Mn—св тло-коричневого, для Fe—желтого, для Cr—серовато-зеленого цвета). Через 15—30 мин их отфильтровывали и промывали водой. Результаты химического анализа полученных соединений приведены в таблице 1.

Соединения типа $\text{MR}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и MR_3 в воде и органических растворителях не растворяются. Они являются внутрикoмплексными со-



лями, устойчивыми на воздухе. При температуре нагрева 230—240°C они разлагаются. Изучена термическая устойчивость $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ венгерском дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей.

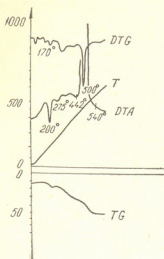


Рис. 1. Термограмма и термограммента $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Показано, что сульфациридазинат кобальта (табл. 3, рис. 1) гидратируется при эндотермических эффектах (200—275°C), теряя

Таблица 1
Результаты химического анализа соединений, полученных в щелочной среде

Соединения	Найдено, %					Вычислено, %				
	M	S	C	H	N	M	S	C	H	N
$\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,50	9,95	40,67	4,01	17,50	9,02	9,81	40,43	4,01	17,15
$\text{NiR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,46	9,82	40,92	4,75	17,52	8,98	9,82	40,45	4,01	17,15
$\text{CuR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,75	9,10	40,68	4,15	17,68	9,65	9,74	40,15	3,98	17,03
$\text{CdR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,73	9,24	37,61	3,83	15,65	15,85	9,06	37,35	3,70	15,94
$\text{ZnR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,10	9,90	40,20	3,80	17,32	9,90	9,72	40,04	3,97	16,98
$\text{MnR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,00	9,28	41,00	4,32	17,63	8,46	9,87	40,68	4,04	17,25
$\text{CaR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,00	10,50	41,80	4,45	17,20	6,32	10,11	41,63	4,13	17,66
$\text{MgR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,20	10,80	42,10	4,00	18,50	3,93	10,36	42,70	4,24	18,09
FeR_3	6,55	10,10	44,81	3,81	12,80	6,25	10,76	44,35	3,72	12,54
CrR_3	5,70	10,25	44,15	3,41	12,24	5,82	10,82	44,59	3,74	12,59
$\text{CuR} \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,56	9,00	36,50	3,20	15,84	17,61	8,88	36,60	3,07	15,53
$\text{CoPy}_2\text{R}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,20	7,74	46,02	5,00	17,24	6,96	7,58	45,44	4,77	16,92
$\text{NiPy}_2\text{R}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,50	7,00	45,95	4,94	17,00	6,94	7,58	45,45	4,77	16,93
$\text{CuPy}_2\text{R}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7,74	8,00	47,00	4,60	17,15	7,62	7,69	46,12	4,83	16,80
$\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{R}_2$	7,80	8,85	38,01	5,33	27,00	8,28	9,15	37,14	5,42	27,57
$\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{R}_2$	13,99	8,18	35,05	4,22	25,20	14,69	8,38	34,53	4,48	25,65
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{R}_2$	8,21	19,00	36,60	5,75	28,90	8,18	18,91	36,98	5,57	28,72
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_6\text{R}_2$	10,25	9,55	39,90	4,35	21,00	10,80	9,80	40,12	4,05	21,27
$\text{Co en}_3\text{R}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,29	7,11	38,00	6,30	22,71	6,67	7,29	38,23	6,19	22,29
$\text{Cd en}_3\text{R}_2$	13,50	7,12	38,80	5,00	15,00	13,13	7,50	38,19	5,39	16,41

1,5 и 2 молекулы воды соответственно. На экзотермическом эффекте (442—540°C) окисляется лиганд и образуется CoO. При нагревании в капилляре это соединение плавится при 170°C, что соответствует эндозффекту на ДТГ при 170°C (дерииватограмма).

Изучены обменные реакции между $MR_2 \cdot 2H_2O$ (M—Co, Ni, Cu, Zn, Cd) и пиридином (гидразином, аммиаком, этилендиамином). Получены соединения смешанного типа с общими формулами $MR_2Py_2 \cdot 4H_2O$ (M—Co, Ni); $CuR_2Py_3 \cdot 3H_2O$; $MR_2(N_2H_4)_3$ (M—Co, Cd); $ZnR_2 \cdot 2NiH_3$; $Ni(NH_3)_6R_2$; $MR_2en_3 \cdot nH_2O$ (M—Co, Cd).

Таблица 2
Результаты химического анализа соединений, полученных
в кислой среде

Соединения	Найдено, %						Вычислено, %					
	M	S	Cl	C	H	N	M	S	Cl	C	H	N
Co(RH) ₂ Cl ₂	8,00	8,78	10,56	38,41	3,68	16,23	8,54	9,28	10,27	38,27	3,50	16,23
Ni(RH) ₂ Cl ₂	8,25	8,68	10,14	38,73	3,62	17,17	8,51	9,29	10,27	38,28	3,50	16,24
Cu(RH) ₂ Cl ₂	8,44	8,82	10,88	38,56	3,90	16,57	9,14	9,22	10,20	38,02	3,48	16,12
Mn(RH) ₂ Cl ₂	8,08	8,74	10,24	38,73	3,48	16,57	8,00	9,34	10,33	38,50	3,52	16,32
Zn(RH) ₂ Cl ₂	9,00	8,24	10,46	38,19	3,26	16,41	9,20	9,20	10,17	38,00	3,25	16,08
Cd(RH) ₂ Cl ₂	15,70	7,99	8,98	35,61	3,68	15,63	15,11	8,62	9,53	35,52	3,47	15,06
Co(RH) ₂ (NCS) ₂	7,83	17,37	—	39,50	3,54	19,55	8,01	17,43	—	39,18	3,29	19,04
Ni(RH) ₂ (NCS) ₂	7,81	17,26	—	39,45	3,35	19,60	8,01	17,44	—	39,19	3,29	19,05
(RH) ₂ [CoCl ₄]	7,20	9,14	17,71	34,55	3,55	15,24	7,72	8,40	18,58	34,61	3,43	14,68
(RH) ₂ [NiCl ₄]	7,85	8,57	18,28	34,62	3,81	14,65	7,69	8,40	18,59	34,62	3,43	14,69
(RH) ₂ [CuCl ₄]	8,01	7,99	18,15	34,33	3,80	15,35	8,28	8,34	18,46	34,41	3,41	14,59
(RH) ₂ [MnCl ₄]	7,65	9,19	18,67	34,78	3,71	14,14	7,23	8,44	18,67	34,80	3,45	14,75
(RH) ₂ [ZnCl ₄]	8,80	7,98	19,29	34,38	3,47	14,17	8,50	8,32	18,42	34,33	3,21	14,56
(RH) ₂ [CdCl ₄]	13,00	6,99	17,81	32,35	3,55	13,84	13,84	7,85	17,36	32,35	3,40	13,72
(RH) ₂ [Co(NCS) ₄]	6,69	22,43	—	36,67	4,03	20,05	6,90	22,53	—	36,57	3,97	19,68
(RH) ₂ [Ni(NCS) ₄]	7,04	22,73	—	36,83	3,87	19,91	6,90	22,54	—	36,58	3,97	19,69

Пиридиновые соединения не растворяются в воде и органических растворителях и устойчивы на воздухе. В результате нагревания при температуре выше 200°C теряют молекулы пиридина. Можно

Таблица 3
Результаты термического разложения некоторых соединений
сульфатпиридазина с металлами

Соединения	Температура, t, °C	Убыль массы, %		Потеря в весе в виде	Валовой состав
		Найдено	Вычислено		
CoR ₂ ·2H ₂ O	200	4,10	4,13	1,5H ₂ O	CoR ₂ ·0,5H ₂ O CoR ₂ CoR CoO
	275	5,83	5,52	2H ₂ O	
	500	48,67	48,25	2H ₂ O + R-	
	540	68,30	53,83	2H ₂ O + 2R-	
Ni(RH) ₂ Cl ₂	340	21,10	20,38	0,5 RH	Ni(RH)Cl ₂ ·0,5RH Ni(RH)Cl ₂ NiCl ₂
	500	40,37	40,61	1 RH	
	560	72,48	81,22	2 RH	
(RH) ₂ [NiCl ₄]	100	4,89	4,78	1 HCl	(RH) ₂ [Ni(RH)Cl ₃] Ni(RH)Cl ₂ Ni(RH)Cl ₂ NiCl ₂
	200	10,10	9,56	2 HCl	
	460	42,00	43,30	2HCl + RH	
	600	75,04	82,90	2HCl + 2RH	



предполагать, что они находятся во внутренней сфере комплекса. Гидразиновые соединения не растворимы в воде и устойчивы на воздухе. При добавлении N_2H_4 на CuR_2 медь восстанавливается до Cu^+ и образуется соединение $CuR \cdot H_2O$ (таблица 1). Этилендиаминовые соединения в воде растворяются. По молекулярной электропроводности ($\mu = 232-254 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$) они являются трехионными электролитами и имеют формулу $[Me\eta_3]R_2$.

Обменные реакции показывают, что в молекуле $MR_2 \cdot nH_2O$ вода замещается пиридином, а гидразин, аммиак и этилендиамин вытесняют сульфациридазин из внутренней сферы комплекса. В акво- и пиридиновых соединениях депротонированные молекулы сульфациридазина, как и сульфадимезина и норсульфазола [1], вероятно, связываются с металлом через атомы кислорода SO_2 -группы и азота гетероцикла, образуя устойчивый 6-членный цикл.

Было изучено взаимодействие хлоридов металлов с сульфациридазином в слабо (рН 4—5) и сильно (рН 1—1,4) кислых средах.

Таблица 4
Взаимопревращение комплексных соединений при изменении рН

Реакции	Цвета выделившихся соединений	M, %	
		Найдено	Вычислено
$CuR_2 + 2HCl \rightarrow Cu(RH)_2Cl_2$	Темно-коричневый	9,05	9,14
$Cu(RH)_2Cl_2 + 2HCl \rightarrow (RH_2)_2[CuCl_4]$	Желтый	8,05	8,28
$(RH_2)_2[CuCl_4] + 2NH_3 \rightarrow Cu(RH)_2Cl_2$	Темно-коричневый	9,22	9,14
$Cu(RH)_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow CuR_2$	Коричневый	9,75	9,65
$CoR_2 + 2HCl \rightarrow Co(RH)_2Cl_2$	Розовый	8,28	8,54
$Co(RH)_2Cl_2 + 2HCl \rightarrow (RH_2)_2[CoCl_4]$	Синий	7,37	7,72
$(RH_2)_2[CoCl_4] + 2NH_3 \rightarrow Co(RH)_2Cl_2$	Розовый	8,20	8,54
$Co(RH)_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow CoR_2$	Телесного цвета	9,16	9,02
$NiR_2 + 2HCl \rightarrow Ni(RH)_2Cl_2$	Светло-зеленый	8,69	8,51
$Ni(RH)_2Cl_2 + 2HCl \rightarrow (RH_2)_2[NiCl_4]$	Зеленовато-желтый	8,06	7,69
$(RH_2)_2[NiCl_4] + 2NH_3 \rightarrow Ni(RH)_2Cl_2$	Светло-зеленый	8,75	8,54
$Ni(RH)_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow NiR_2$	Зеленый	9,03	8,98

Смесь 0,34—0,6 г MCl_2 ($M=Co, Ni, Cu, Mn, Cd, Zn$) и 1,4 г RH растворяли в смеси ацетона и метанола (2:1) (рН 4—5). Затем добавляли 5 мл конц. HCl (рН 1—1,4). Раствор выпаривали на водяной бане. Полученный осадок (для Co и Ni —зеленого, для Cu —коричневого, для Mn —светло-коричневого, для Zn и Cd —желтого цвета (в слабо кислой среде); для Co —синего, для Ni —зеленовато-желтого, для Cu и Zn желтого, для Mn —светло-коричневого, для Cd —светло-желтого цвета (в сильно кислой среде) промывали бензолом и эфиром. Результаты химического анализа этих соединений приведены в таблице 2.

Соединения типа $M(RH)_2Cl_2$ и $(RH_2)_2[MCl_4]$ разлагаются в воде и растворяются в метаноле, этаноле и ацетоне. Их молекулярная электропро-

водность, измеренная в метаноле при разбавлении ($V = 1000$ л и 25°C) равна $57,8 - 131,6 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$; pH $4,05 - 5,4$ (для $\text{M}(\text{RH})_2\text{Cl}_2$) и $201,1 - 377,4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$, pH $1,05 - 1,4$ (для $(\text{RH}_2)_2[\text{MCl}_4]$). Они являются трехионными электролитами. Повышенная электропроводность тетрацидосоединений, вероятно, вызвана неустойчивостью $[\text{MCl}_4]^{2-}$ ионов. На воздухе эти соединения устойчивы. Проведено термогравиметрическое исследование соединений $\text{Ni}(\text{RH})_2\text{Cl}_2$ и $(\text{RH}_2)_2[\text{MCl}_4]$.

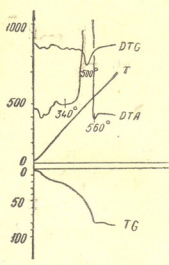


Рис. 2. Термограмма и термогравиметрическая кривая $\text{Ni}(\text{RH})_2\text{Cl}_2$

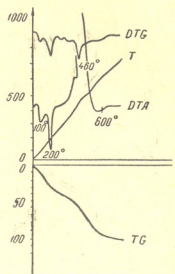


Рис. 3. Термограмма и термогравиметрическая кривая $(\text{RH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$

Термограмма $\text{Ni}(\text{RH})_2\text{Cl}_2$ (табл. 3, рис. 2) показывает, что при эндотермическом эффекте (100°C) масса не уменьшается, что, вероятно, связано с внутренней перегруппировкой соединения. При экзотермическом эффекте ($340 - 560^\circ\text{C}$) органический лиганд окисляется полностью. Конечный продукт разложения — NiCl_2 .

Термограмма $(\text{RH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$ (табл. 3, рис. 3) показывает, что при 100 и 200°C (эндотермические эффекты) отщепляются соответственно одна и две молекулы HCl . В интервале $320 - 600^\circ\text{C}$ окисляется сульфациридазин, чему соответствует резкий экзотермический эффект. Конечный продукт — NiCl_2 .

В соединениях типа $\text{M}(\text{RH})_2\text{Cl}_2$ сульфациридазин находится в виде нейтральной молекулы. В тетрацидосоединениях образуется катион лиганда за счет присоединения протона к атому азота аминогруппы.

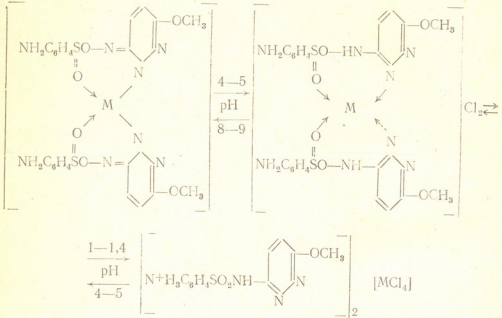
Синтезированием соединений трех типов ($\text{MR}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}(\text{RH})_2\text{Cl}_2$ и $(\text{RH}_2)_2 \cdot [\text{MCl}_4]$) установлено существование таутомерных форм лиганда. Для подтверждения взаимопревращения самих комплексов сульфациридазина к бензольному раствору $0,5 \text{ г}$ $\text{MR}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) добавляли по каплям конц. HCl . При pH $4 - 5$ эти соединения преобразуются в соединения типа $\text{M}(\text{RH})_2\text{Cl}_2$, а при pH $1,4$ получаются растворы, при выпаривании которых на водяной бане выделялись соединения типа $(\text{RH}_2)_2[\text{MCl}_4]$. Наоборот, при действии аммиака на бензольный раствор $(\text{RH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ при pH $4 - 5$ об-

ქ. ზაქარიაძის სახ. ზაქ. ინსტიტუტის ბიბლიოთეკა

разуются промежуточные соединения типа $M(RH)_2Cl_2$, а при pH 8-9 выделяются $MR_2 \cdot nH_2O$.

Образовавшиеся соединения были выделены действием кислоты и щелочи и был изучен их состав. Результаты анализа приведены в таблице 4.

Таким образом, экспериментально подтверждено, что в зависимости от pH раствора эти соединения взаимопревращаются и притом неоднократно, по схемам:



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

Поступил 21.III.1977

ბ. ცვიტინი, ვ. გომორივილი, მ. ზაილაშვილი, ა. შველაშვილი

სულფაპირიდაზინის კომპლექსნაერთები გარდაამავალ მებაღეობაში

რეზიუმე

სინთეზირებულია სულფაპირიდაზინის სამი ტიპის კომპლექსნაერთები გარდაამავალ მეტალებთან: $MR_2 \cdot nH_2O$ —I, $M(RH)_2Cl_2$ —II და $(RH_2)_2[MCl_4]$ —III, სადაც M—Cd, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, ხოლო R—დეპროტონირებული, RH—ნეიტრალური, RH_2 —პროტონირებული მოლეკულებია სულფაპირიდაზინისა. სხვადასხვა ამინებთან მიღებულია აგრეთვე შერეული ტიპის შემდეგი ნაერთები: $MR_2(N_2H_4)_3$, $MR_2en_3 \cdot nH_2O$ (M—Co, Cd; en—ეთილენდიამინი; n—0,4); $MR_2Py_2 \cdot nH_2O$ (M—Co, Ni, Cu; n—3,4); $MR_2(NH_3)_n$ (M—Ni, Zn; n—2,6).

შესწავლილია სინთეზირებული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. დადგენილია, რომ I ტიპის ნაერთები წყალში და ორგანულ გამხსნელებში უზსნად არაელექტროლიტებს წარმოადგენენ. 400°-ის ზევით იშლებიან, II და



III ტიპის ნაერთები წარმოადგენენ სამიონიან ელექტროლიტებს; წყალში იშლება და იშვიათად იშვება, ორგანულ გამხსნელებში იხსნებიან, ხოლო 100—200°-ზე გახსნის ტემპზე იწყებენ დაშლას.

დადგენილია, რომ ხსნარის pH-გან დამოკიდებულებით, I, II, III ტიპის ნაერთები ურთიერთგარდაქმნიებიან და არაერთხელ. შესწავლილია ამ ურთიერთგარდაქმნის მექანიზმი, რითაც მტკიცდება სულფაპირიდაზინის ტაუტომერული გარდაქმნა, ამ ტაუტომერულ ფორმებს შეიცავენ სინთეზირებული კომპლექსები.

M. G. TSKITISHVILI, P. V. GOGORISHVILI, M. V. CHRELASHVILI,
A. E. SHVELASHVILI

COMPLEX COMPOUNDS OF SULPHAPYRIDAZINE WITH SOME TRANSITION METALS

Summary

Complex compounds of sulphapyridazine with transition metals of three types: $MR_2 \cdot nH_2O$ -I; $M(RH)_2 Cl_2$ -II and $(RH_2)_2 [MCl_4]$ -III, were synthesized, where M—Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Cd; R is deprotonized, RH is neutral, RH_2 is protonized molecules of sulphapyridazine. The compounds of mixed type with different amines of the types: $MR_2(N_2H_4)_n$, $MR_2 en_3 \cdot nH_2O$ (M—Co, Cd; en—ethylene diamine; n—0,4); $MR_2 Py_2 \cdot nH_2O$ (M—Co, Cu, Ni; n—3,4); $MR_2(NH_3)_n$ (M—Ni, Zn; n—2,6) are also obtained.

Physico-chemical properties of synthesized compounds have been studied. It has been established that compounds of the I type are non-electrolytes; not soluble in water and organic solvents, they decompose at the temperature higher than 400°C, and compounds of the II and III types are three ion electrolytes; decompose in water, dissolve in organic solvents and decompose at heating from 100 to 200°C.

It was established that depending on the solution pH the compounds of the I, II and III types intertransform and not once. The mechanism of this intertransformation was studied and that proved tautomeric transformation of sulphapyridazine, since these tautomeric forms enter the composition of the synthesized complexes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, вып. 2, 17, 152 (1974).
2. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г. Мацхошвили Р. И. Харитонов Ю. Я. ЖХХ, 20, вып. 5, 1420 (1975).



УДК 543.062

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

ИОНООБМЕННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ ИОНОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, ЕВРОПИЯ, ХРОМА И АЛЮМИНИЯ

При анализе боридов алкалиметрическому определению борной кислоты мешает присутствие катионов. Мешающее влияние последних устраняется отделением их путем осаждения щелочью, карбонатом бария, бикарбонатом натрия, аммиаком и т. д. [1—5], или маскированием винной, лимонной кислотами, пипрокатехин — 3,5-дисульфокислотой [1, 6, 7].

Основным недостатком метода осаждения является возможность соосаждения борной кислоты; поэтому, как правило, необходимо многократное промывание. Фильтрование, промывание осадков вызывает разбавление растворов, а титрование разбавленных растворов приводит к ошибочным результатам. Кроме этого, метод осаждения является сравнительно длительной операцией, и не может быть рекомендован для массовых анализов. Что касается маскировки катионов с применением комплексообразователей, то число веществ, которые эффективно маскируют мешающие элементы, пока невелико.

Для отделения титана, циркония, гафния, европия, хрома, тантала и алюминия от борной кислоты в соответствующих боридах мы исследовали возможность применения метода ионообменной хроматографии.

Отделение некоторых катионов-кальция, магния, железа, алюминия, меди, молибдена и титана на катионе КУ-2 в H^+ -форме от борной кислоты в литературе известно [8—10] и используется для аналитических целей. Однако отделение ионов гафния, европия, тантала и циркония от борной кислоты в литературе не встречается. Кроме того, как показали наши исследования [11], лучшим способом переведения боридов титана, гафния, тантала, европия, хрома, алюминия, циркония в растворимое состояние является сплавление пробы с персульфатом калия. В связи с этим, представляется необходимым изучение процесса сорбции вышеуказанных ионов в присутствии ионов калия (при соотношениях $K:Me=20:1$).

В настоящей работе приводятся результаты исследований сорбции титана, циркония, гафния, хрома, европия, тантала и алюминия на катионитах КУ-1, КУ-2×20, КУ-2×8, КРС-12, H^+ -форме из сернокислых растворов с целью выяснения возможности подбора оптимальных условий для их отделения от борной кислоты.

Все эксперименты проводились в динамических условиях. Диаметр колонки 15 мм, величина зерен катионитов 0,25—0,5 мм. Скорость фильтрации — 2 мл/мин, фракции фильтратов отбирались по 25 мл, количественное содержание изучаемых ионов определяли комплексно-нометрическим методом.

Сорбция титана на указанных катионитах была изучена в присутствии перекиси водорода и без нее.

Результаты наших опытов показали, что тантал на указанных катионитах из 0,5—2 н растворов по серной кислоте совершенно не сорбируется, по-видимому, вследствие образования анионных сульфатных комплексов [12].

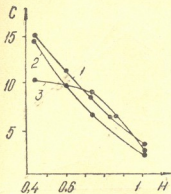


Рис. 1. Зависимость величины сорбции гафния на катионитах в H^+ -форме от кислотности раствора

C—количество гафния, сорбированного на 4 г ионита, мг;

n—нормальность раствора по серной кислоте;

1—KY—2×20, 2—KY—2×8, 3—KPC-12

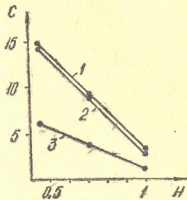


Рис. 2. Зависимость величины сорбции циркония на катионитах в H^+ -форме от кислотности раствора

C—количество циркония, сорбированного на 3,75 г ионита, мг;

n—нормальность раствора по серной кислоте;

1—KY—2×20, 2—KY—2×8, 3—KPC-12

На рис. 1—4 представлены графики зависимости величины сорбции катионов гафния, хрома, циркония и алюминия от нормальности раствора по серной кислоте. Из графиков видно, что исследуемые катиониты по эффективности сорбции указанных катионов можно расположить в следующем порядке:

$$KY-1 < KPC-12 < KY-2 \times 8 \leq KY-2 \times 20.$$

Оптимальная нормальность раствора для сорбция европия — 2,5; для алюминия — 1,5; а для остальных катионов — 0,5 н по серной кислоте.

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны величины динамической обменной емкости (ДОЕ) катионитов KPC-12, KY-2×8, KY-1 и KY-2×20 по указанным катионам из растворов оптимальной нормальности, которые приведены в таблице 1.

Данные таблицы показывают, что ДОЕ катионитов по указанным катионам достаточна для их практического применения.

Однако, так как ДОЕ катионита KY-2×20 выше, чем остальных, то для анализа боридов нами и был использован катионит KY-2×20.

Для выяснения возможности применения ионообменного метода отделения катионов титана, гафния, циркония, алюминия, хрома, европия от борной кислоты были проведены анализы ряда модельных смесей, состоящих из борной кислоты и катиона одного из вышеперечисленных элементов в соотношениях, соответствующих составу боридов.



Исходные растворы катионов готовились сплавлением их в количестве 0,05 г (марки х. ч. или ч.д.а.) с шестидесятикратным количеством персульфата калия; после выщелачивания плава водой к

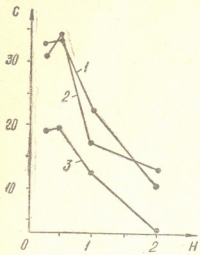


Рис. 3. Зависимость величины сорбции хрома на катионитах в H^+ -форме от кислотности раствора

C—количество хрома, сорбированного на 3,75 г ионита, мг;
H—нормальность раствора по серной кислоте;

1—КУ—2×8, 2—КУ—2×20, 3—КРС—12

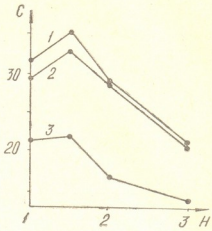


Рис. 4. Зависимость величины сорбции алюминия на катионитах в H^+ -форме от кислотности раствора

C—количество алюминия, сорбированного на 4 г ионита, мг;
H—нормальность раствора по серной кислоте;

1—КУ—2×20, 2—КУ—2×8, 3—КРС—12

раствору, содержащему катионы титана, циркония, гафния и алюминия, добавляли концентрированную серную кислоту в количестве 5; 5; 2 и 3 мл соответственно; раствор нагревали до растворения плава, после охлаждения количественно переносили в мерную колбу на 100

Таблица 1
ДОЕ катионитов в мг-экв/2 по Ti, Zr, Eu, Cr, Al и Hf

Катион	Нормальность раствора по H_2SO_4	ДОЕ катионитов, мг-экв/2				Примечание
		КУ—2×20	КУ—2×8	КРС—12	КУ—1	
Ti (IV)	0,5	0,04	0,04	0,02	0,008	В присутствии H_2O_2
"	1,0	0,02	0,02	0,01	0,004	
Zr (IV)	0,5	0,15	0,15	0,07	—	
"	1,0	0,03	0,03	0,01	—	
Eu (III)	2,5	0,09	—	0,03	0,018	
Cr (III)	0,5	0,50	0,50	0,28	—	
"	1,0	0,25	0,34	0,19	—	
Al (III)	1,5	0,98	0,92	0,58	—	
"	1,0	0,88	0,81	0,58	—	
Hf (IV)	0,5	0,08	0,07	0,06	—	
"	1,0	0,02	0,02	0,01	—	



мл и доводили до метки дистиллированной водой. Для анализа брали аликвотную часть раствора в количестве 25 мл и добавляли раствор борной кислоты с концентрацией 10 мг/мл в количестве 2—5 мл, создавали нормальность по серной кислоте, необходимую для сорбции изучаемого катиона, затем раствор пропускали через предварительно подготовленную колонку с катионитом КУ-2×20 в H⁺-форме (диаметр колонки 15 мм, высота слоя катионита 250 мм, скорость пропускания раствора 2 мл/мин). В фильтрате бор определялся известным способом — титрованием 0,1 н раствором едкого натра в присутствии маннита и фенолфталеина [13].

Результаты определения бора в модельных смесях по вышеуказанной методике представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения бора в модельных смесях после отделения катионов на катионите КУ-2×20

Взято H ₃ BO ₃ , мг	Добавлено Me, мг	Определено H ₃ BO ₃ , мг (среднее из 4 парал. опр.)	Средняя ошибка определения, мг	Стандартное отклонение	Относительная ошибка, %
14,00	9 (Ti)	14,20	0,20	0,11	1,44
22,00	4 (Al)	22,15	0,15	0,10	0,70

Из таблицы 2 следует, что борная кислота по разработанной методике определяется с достаточной точностью.

Таблица 3

Сравнительные данные по определению бора в боридов после отделения катионов различными методами

Наименование боридов	№№ проб	Число параллельных определений	Найденное среднее значение \bar{x} , %		Стандартное отклонение $S = \pm \sqrt{\frac{\sum \sigma^2}{n-1}}$, %		Относительное стандартное отклонение $\Delta = \pm \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$, %	
			ионообменный метод	метод осаждения	ионообменный метод	метод осаждения	ионообменный метод	метод осаждения
Ti B ₂	1	5	20,94	20,44	0,10	0,40	0,50	1,91
	2	5	42,75	42,11	0,10	0,25	0,24	0,58
Zr B ₂	1	3	18,15	18,29	0,08	0,20	0,44	1,09
	2	3	14,95	14,02	0,05	0,42	0,41	2,93
Hf B ₂	1	3	29,08	28,91	0,06	0,30	0,23	1,03
	2	3	16,15	16,35	0,07	0,30	0,43	1,87
Eu B ₆	1	3	32,92	32,62	0,10	0,25	0,30	0,79
	2	3	34,93	34,43	0,05	0,35	0,15	1,01

Были проведены также сравнительные определения бора в боридов при использовании (для отделения катионов) методов осаждения и ионообменной хроматографии (ИОХ). Результаты (см. табл. 3), показывают, что стандартные отклонения при использовании метода ИОХ составляют в среднем 0,1%, а при осаждении — 0,3%; при этом

Данные по статистической обработке результатов определения бора в бордах некоторых металлов

Таблица 4

TiB ₂		ZrB ₂		CrB ₂		NiB ₂		EuB ₂		AlB ₂	
средн. X, %	стандарт отклон., %	среднее X, %	стандарт отклон., %	среднее X, %	стандарт отклон., %	средн. X, %	стандарт отклон., %	средн. X, %	стан. отклон., %	среднее X, %	стандарт. отклон., %
30,32	0,10	24,47	0,08	27,87	0,05	9,02	0,13	29,40	0,15	84,47	0,10
26,26	0,17	27,63	0,15	27,45	0,10	3,67	0,12	29,50	0,08	81,15	0,10
26,35	0,10	29,50	0,15	27,85	0,05	8,74	0,15	30,25	0,08	82,25	0,10
25,96	0,08	24,20	0,10	29,50	0,10	10,19	0,10	28,73	0,10	79,50	0,10
28,00	0,14	24,96	0,10	29,45	0,08	12,50	0,08	30,31	0,10	78,20	0,10

Примечание: число параллельных определений n=3.



время, необходимое для анализа с использованием ИОХ. сокращается в 2—3 раза.

В таблице 4 представлены данные по статистической обработке результатов определения бора в боридах некоторых металлов.

Институт стабильных изотопов

Поступило 3.VIII.1976

Г. Тбилиси.

ბ. ოზიაშვილი, კ. ესაკია, ნ. სირაკიანიანი

ბორის მჟავას იონგაცვლითი დაცილება ტიტანის, ცირკონიუმის, ქრომის, ალუმინის, ჰაფნიუმისა და ევროპიუმის იონებისაგან

რეზიუმე

წინამდებარე შრომაში მოყვანილია კათიონიტების (KY—1, KY—2×8, KY—2×20, KPC—12) H⁺-ფორმაზე, კალიუმის იონების თანაობისას, Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, Eu, Al-იონების სორბციის გამოკვლევის შედეგები. ნაჩვენებია, რომ ტანტალი ზემოთ მითითებულ კათიონიტებზე სრულებით არ სორბირდება, ოპტიმალური მქავეიანობა ევროპიუმის სორბირებისათვის არის 2,5 ნ. Al-თვის—1,5, ხოლო დანარჩენებისათვის—0,5. წარმოდგენილია ამ კათიონიტების სორბციის სიდიდის დამოკიდებულების გრაფიკები ხსნარის მქავეიანობისაგან.

მიღებული შედეგების საფუძველზე შემუშავებულია ბორიდებში ბორის განსაზღვრის მეთოდოლოგია.

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

IONEXCHANGE SEPARATION OF BORIC ACID FROM TITANIUM, ZIRCONIUM, HAFNIUM, EUROPIUM, CHROMIUM AND ALUMINIUM IONS

Summary

This paper deals with the results of studies of sorption of titanium, zirconium, hafnium, chromium, tantalum and aluminium ions on cationites KY—1, KY—2×8, KY—2×20 and KPC—12 in the H⁺ form from sulphuric acid solutions in the presence of potassium ions to establish optimum conditions for their separation from boric acid. It was shown that tantalum was not sorbed at all on the above-mentioned cationites from 0.5—2 n solutions by sulphuric acid. Optimum acidity of solution for europium sorption is 2.5 n, for aluminium it is 1.5 and for the other cations it is 0.5 by sulphuric acid. Diagrams of the dependence of titanium, hafnium, chromium, europium, zirconium and aluminium sorptions on solution acidity by sulphuric acid are given. The studied cationites by the efficiency of cation sorption may be placed in the following order: KY—1, KPC—12, KY—2×8, KY—2×20. The dynamic exchange capacity of cationites is sufficient for practical application.

On the basis of the obtained data the methods of boron determination in borides of these metals were worked out with the preliminary separation of cations, preventing boron determination, by the method of ion exchange chromatography.



1. Щербачов В. Г., Вейцман Р. М., Стегендо З. К. Труды семинаров по жаропрочным материалам, Киев, изд. АН УССР, 1961.
2. Кугай Л. Н. Труды семинаров по жаропрочным материалам, Киев, изд. АН УССР, 1961.
3. Blumenthal H. *Analyt. Chem.* 23, 992 (1951).
4. Хабарова А. В. а/с № 251908, бюллетень «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 28, 1969.
5. Кугай Л. Н., Назарчук Т. Н. Заводская лаборатория, 37, 9, 1053 (1971).
6. Негина В. Р., Козырева Э. А., Балашкина А. В., Чикищева А. С. Заводская лаборатория, 34, 3, 278 (1968).
7. Tereshko G. W. *Anal. Chem.* 35, 2, 1587 (1963).
8. Эристави Д. И., Броучек Ф. И. Сообщения АН ГССР, 305, 565 (1963).
9. Эристави Д. И., Броучек Ф. И. Аналитические методы определения бора, Издательство «Мецниереба», Тбилиси, 43, 1965.
10. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии, Изд. Иностранная литература, М., 1955.
11. Озишвили Е. Д., Эсакия К. Е., Ахалкалакелова И. А., Майсурадзе М. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 1, 4 (1975).
12. Becker G., Roth. *V. Z. Physik* 167, 16 (1933).
13. Васильева М. Г., Лалыкина В. М., Махарашвили Н. А., Соколова А. Л., Сойфер В. М., Цикирия Н. Г. Анализ бора и его неорганических соединений. Атомиздат, М., 9, 1965.

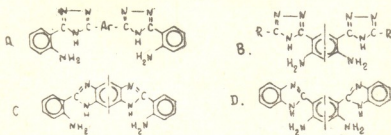
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.855.7

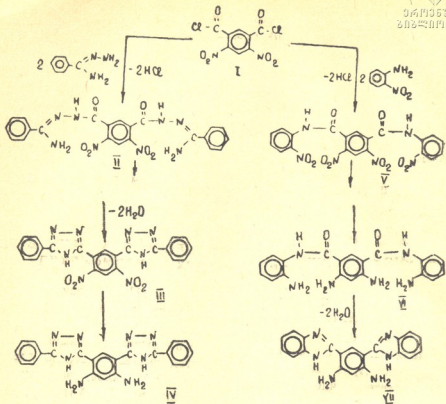
В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ, Л. Х. ПЛИЕВА, М. К. КЕРЕСЕЛИДЗЕ,
 Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ, Т. В. ЛЕКАЕ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОКОНДЕНСИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ В ОСНОВНЫХ ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ

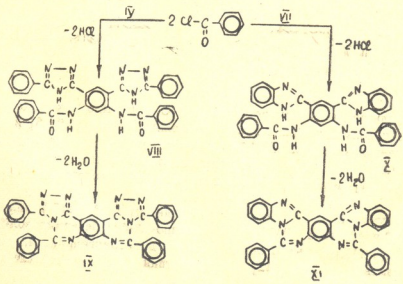
Ранее некоторыми из нас было показано [1], что реакции взаимодействия ароматических дикарбоновых кислот их производных с ароматическими диаминами, содержащими ароматические гетероциклы с подвижными атомами водорода в о-положениях к аминогруппам, могут рассматриваться как общий метод синтеза частично лестничных полигетероариленов, что в качестве гетероциклов, вводимых в состав исходных диаминов, могут быть использованы 1,2,4-триазольный и бензимидазольный циклы. Очевидно, что используемые диамины могут отвечать одной из следующих формул:



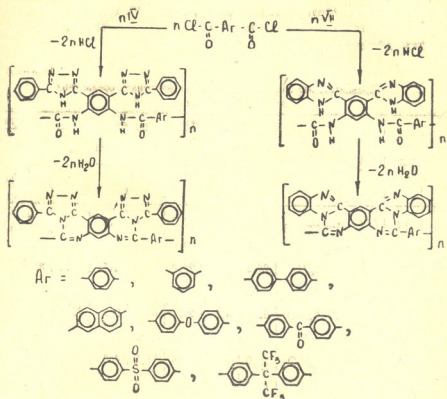
Использование мономеров типа А и С, как было показано ранее, привело к получению ряда политриазолохиназолинов [1,2—6] и полибензимидазолохиназолинов [1,7—10]; значительно меньше внимания было уделено синтезу полигетероариленов на основе диаминов типа В и Д [7, 11]. Как следствие, в ходе данного исследования нами была предпринята попытка синтеза частично лестничных полимеров на основе двух новых диаминов — 4,6-диамино-1,3-бис(5-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)бензола (IV) и 4,6-диамино-1,3-бис(бензимидазол-2-ил)бензола (VII), которые были получены в дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты [12] в соответствии со следующей схемой:



Синтезу полимеров предшествовало получение модельных соединений [13], предпринятое с целью идентификации строения полимеров. В качестве модельных соединений были выбраны продукты взаимодействия (VIII и X) диамидов с бензоилхлоридом и продукты термической циклогидратации этих соединений — 3,5,9,11-тетра-фенил-бенз/1,2-г: 4,5-г/бис(1,2,4-триазоло/4,3-с пиримидин) (IX) и 2,16-дифенилбенз/1,2-а: 4,5-а'/бис(пиримидо/3,4-а/бензимидазол) (XI), полученные в соответствии со схемой.



Строение всех промежуточных соединений, мономеров и модельных соединений было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии; основные характеристики этих продуктов приведены в таблице. Синтез полимеров был осуществлен в соответствии со следующей схемой:



Первая стадия процесса — синтез ароматических полиамидов, содержащих в о-положениях к амидным группам 5-фенил-1,2,4-триазол-3-ильные и бензимидазол-2-ильные группы, была осуществлена в среде гексаметилфосфорамид в присутствии LiCl или без него. Строение полученных полимеров было подтверждено сравнением их ИК- и УФ-спектральных характеристик с соответствующими характеристиками модельных соединений VIII и X.

Полученные полиамиды — порошкообразные продукты, нерастворимые (за исключением полимеров, содержащих гексафторизопропилиденовые группы) в органических растворителях, но растворимые в серной и трифторуксусной кислотах. Низкая растворимость полученных полиамидов несколько неожиданна, поскольку, было показано [14], что введение бензимидазол-2-ильных о-заместителей в жесткоцепные полимеры приводит к увеличению растворимости последних в органических растворителях. Наблюдаемое явление может быть связано с интенсивно развитой системой межмолекулярных водородных связей и ограниченностью конформационного набора макромолекул о-за-

щенных полиамидов, что подтверждается частичной кристаллическостью этих полимеров.

Синтезированные полиамиды обладают сравнительно низкими вязкостными характеристиками растворов в H_2SO_4 ($\eta_{прив.} = 0,05-0,5$ дл/г), свидетельствующими о невысоких молекулярных массах этих полимеров, (молекулярные массы, определенные методом светорассеяния, лежали в пределах 10000—20000); вероятно, это обусловлено низкой нуклеофильностью используемых диаминов, связанной с экранирующим эффектом объемных о-заместителей.

Таблица 1
Сравнительные характеристики промежуточных соединений, мономеров и модельных соединений

№	Выход, %	T _{пл.} , °C	Брутто формула	Элементарный анализ						УФ-спектры	
				Найдено, %			Вычислено, %			λ_{max}	log ϵ_s
				C	H	N	C	H	N		
II	72	338-340	C ₂₂ H ₁₈ N ₈ O ₇	53,6	3,9	23,0	53,9	3,6	22,8	247	4,60
III	62	345-346	C ₂₂ H ₁₄ N ₈ O ₄	58,1	3,3	24,6	58,1	3,1	24,7	247	4,73
IV	77	335-336	C ₂₂ H ₂₈ N ₈	66,3	4,8	28,8	67,0	4,5	28,4	275	4,72
V	63	256-257	C ₂₀ H ₁₂ N ₆ O ₁₀	48,5	3,3	16,5	48,4	3,4	16,9	231	4,75
VI	90	280-282	C ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₂	61,7	5,4	21,8	63,8	5,3	22,3	—	—
VII	80	412-413	C ₂₀ H ₁₄ N ₆	70,6	4,9	24,5	70,6	3,7	24,7	305	4,51
VIII	73	367-370	C ₂₆ H ₂₆ N ₈ O ₂	69,0	4,9	17,8	71,8	4,3	18,6	263	4,86
IX	86	400-402	C ₂₆ H ₂₂ N ₆	76,0	4,0	20,1	76,3	3,9	19,7	260	4,71
		322								4,41	
X	70	365-366	C ₃₁ H ₂₄ N ₆ O ₂	74,5	4,4	15,1	74,4	4,4	15,3	265	4,66
		305								4,49	
XI	90	436-440	C ₃₁ H ₂₀ N ₆	78,6	4,0	16,3	79,7	3,9	16,4	235	4,43
		267								4,20	
		340								3,17	
		427								4,51	
										452	4,52

Циклодегидратация о-замещенных полиамидов в целевые лестничные полигетероарилены была осуществлена в температурном интервале 250—350°C в вакууме (ост. давл. 0,5 мм рт. ст.) в течение 12 часов. Строение образующихся полимеров было подтверждено сравнением их ИК- и УФ-спектров с соответствующими характеристиками модельных соединений IX и XI. Образующиеся полигетероарилены — порошкообразные продукты коричневого цвета, растворимые в трифторуксусной или серной кислотах. Вязкостные характеристики растворов полигетероариленов превышают вязкостные характеристики растворов о-замещенных полиамидов ($\eta_{прив.} = 0,08-0,85$ дл/г), что может быть следствием изменения характера взаимодействия полимера с растворителем или увеличением молекулярной

массы полимеров в процессе циклизации, обусловленной протеканием реакций по концевым группам.

Полученные частично лестничные полигетероарилены обладают высокой тепло- и термостойкостью, они не размягчаются до начала деструкции, а 10% потери массы в условиях динамического ТГА наб-

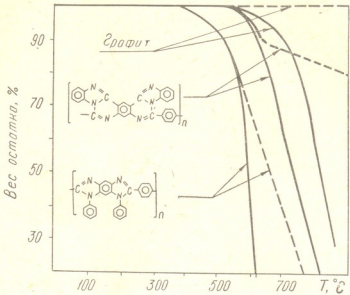
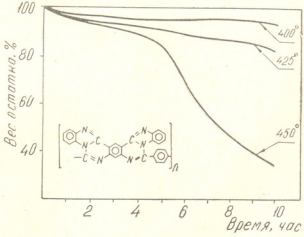


Рис. 1. Кривые динамического ТГА поли/(N-фенил)-бензимидазола/ поли/бензбис(пиримидобензимидазола)/ и графита в инертной атмосфере (—) и на воздухе (---). $\Delta T=4,5$ °C/мин

людуются при 480—620°C. Поли/бензбис(пиримидобензимидазола)/ обладают большей термостойкостью по сравнению с поли/бензбис(триазолопиримидинами)/; наибольшей термостойкостью в ряду син-

Рис. 2. Кривые изотермического ТГА поли/бензбис(пиримидобензимидазола)/ на воздухе в течение 10 часов при разных температурах



тезированных полимеров обладают поли/бензбис(пиримидобензимидазол)/, полученный на основе терефталонхлорида. Сравнение кривых динамического ТГА этого полимера, поли/(N-фенил)бензимида-



зола)/ [15] и графита на воздухе и в среде аргона (рис. 1), свидетельствует о том, что по устойчивости к термической и термической деструкции поли/бензбис(-пиримидобензимидазол)/ значительно превосходит поли/(N-фенил)бензимидазол/, занимая промежуточное положение между обычными полигетероариленами и графитом. Согласно данным изотермического ТГА, синтезированные полимеры стабильны на воздухе при 400°C (рис. 2).

Институт элементоорганических соединений АН СССР,
Институт неорганической химии и электрохимии АН СССР

Поступило 31.XII.1976

ბ. კორუაძე, ა. რუსანოვი, ლ. კლინვა, მ. კარბალიძე
თ. ჯაფარიანი, ბ. ლევა

მაკრომოლეკულის ძირითად ჯაგვში მაღალკონდენსირებულ
პატაროსიგნალიანი ახალი პოლიმეროარილენების სინთეზი

რეზიუმე

შესწავლილია ნაწილობრივ საფეხურებრივი პოლიმერების სინთეზი და კვლევა ორი ახალი დიამინის, 4,6-დიამინ-1,3-ბის (-5-ფენილ-1,2,4-ტრიაზოლ-3-ილ-) ბენზოლისა და 4,6-დიამინ-1,3-ბის (-ბენზიმიდაზოლ-2-ილ-) ბენზოლის საფუძველზე.

პოლიმერების აღნაგობის იდენტიფიცირებისათვის მიღებულია და შესწავლილი მოდელოური ნაერთები.

პოლიმერების სინთეზის პირველ სტადიაზე მიიღება არომატული პოლიმერები, რომელთაც ამილური ჭგუფების მიმართ ო-მდგომარეობაში გააჩნიათ 5-ფენილ-1,2,4-ტრიაზოლ-3-ილ და ბენზიმიდაზოლ-2-ილური ჭგუფები.

მიღებული პოლიამიდები ორგანულ გამხსნელებში უხსნადია, ხსნადია გოგირდმქავესა და სამეტორიან მმარმქავესში. სინთეზირებული პოლიამიდები შედარებით დაბალი სიბლანტით ხასიათდება.

ო-ჩანაცვლებულ პოლიამიდების ციკლოდეჰიდრატაცია მიზნობრივ კბისებურ პოლიპეტეროპოლიმერებში განხორციელებული იყო 250—350°-ზე ვაკუუმში.

ყველა საშუალებდო და მიზნობრივი ნაერთების აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზით, ინფრაწითელი და ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიით.

დადგენილია მიღებული ნაერთების სიბლანტეები და შესაბამისი მოლეკულური მასები, თბო- და თერმული მდგრადობა.

SYNTHESIS AND STUDIES OF NEW POLYHETEROARYLENES CONTAINING HIGHCONDENSED HETEROCYCLES IN THE MAIN CHAINS OF MACROMOLECULES

Summary

The synthesis of partially ladder polymers on the basis of 4,6-diamino-1, 3-bis-(5-phenyl-1, 2, 4-triazolo-3-il) benzene and 4,6-diamino-1, 3-bis-(benzimidazole-2-il) benzene is considered.

To identify polymer structures model compounds were synthesized and studied. At the first stage of polymer formation aromatic polyamides are obtained, containing in *o*-positions, with respect to amide groups, 5-phenyl-1, 2, 4-triazole-3-il and benzimidazole-2-il groups. The obtained polyamides are insoluble in organic solvents, they are soluble only in sulphuric and trifluoroacetic acids.

The synthesized polyamides have relatively low viscosity characteristics. Cyclodehydration of *o*-substituted polyamides into whole ladder polyheteroarylenes has been made in the temperature range from 250 to 350°C in vacuum.

The structure of intermediate compounds, monomers and model compounds has been established by the data of the element analysis, IR- and UV-spectroscopy.

Viscosity characteristics of the obtained polymers have been studied as well as their molecular masses, heat- and thermal stability.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili Ts. G., Plieva L. Kh., Lekae T. V. *Makromol. Chem.*, **176** (1975).
 2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Баранов Е. Л., Иремашвили Ц. Г., Бержуашвили Т. Б. *ДАН СССР*, **196**, 1357 (1971).
 3. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili Ts. G., Zhuravleva I. V., Baranov E. L. *Macromol.* **6**, 483 (1973).
 4. Коршак В. В., Русанов А. Л., Иремашвили Ц. Г., Журавлева И. В., Баранов Е. Л. *Высокомолек. соед.*, **A16**, 1516 (1974).
 5. Hergenrother P. M. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **12**, 55 (1971).
 6. Hergenrother P. M. *J. Polym. Sci.*, **A9**, 2377 (1971).
 7. Коршак В. В., Русанов А. Л. *Авт. свид. СССР* № 304276, № 17, 90 (1971).
 8. Loudas B. H. *St. US Pat.* № 3, 503, 929 (1970).
 9. Okawara M., Kurosaki H., Seciguchi H. *Japanese Pat.* № 27826 (1971).
 10. Saga M., Nishihama M., Shono T. *J. Polym. Sci.*, **A8**, 2265 (1970).
 11. Коршак В. В., Русанов А. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1917 (1970).
 12. Ruggli P., Schmid O. *Helv. Chim. Acta*, **18**, 247 (1935).
 13. Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. X., Кереселидзе М. К. *ХГС*, № 9, 1274—1277 (1977).
 14. Korshak V. V., Krongauz E. S., Travnikova A. P., Rusanov A. L. *Macromol.* **7**, 589 (1974).
 15. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S., Cherkasova G. M. *Macromol.* **5**, 807 (1972).
3. Серия химическая, т. 5, № 1

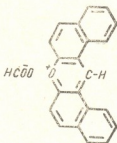
УДК 02.072

К. Г. ДЖАПАРИДZE, И. А. МЖАВАНADZE, И. Г. САБАШВИЛИ,
М. Я. ЧУБАБРИЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2,7,8-ДИБЕНЗО-9-КСАНТОЛА И ЕГО ЭФИРОВ С КИСЛОТАМИ

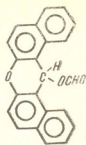
Известно, что при взаимодействии 2-гидрокси-1-нафталъдегида с кетонами в спиртовой среде в присутствии сухого HCl, наряду со спирохроменами, образуется ряд соединений, которые как доказано нами [1, 2], являются продуктами превращения гидроксинафталъдегида. Оказалось, что некоторые продукты превращения гидрокси-нафталъдегида весьма чувствительны к минеральным и органическим кислотам и уже при комнатной температуре окрашиваются в оранжево-красный цвет, образуя соответствующие дибензоксантилиевые соли.

Особенно интересными оказались реакции взаимодействия дибензоксантаола и его эфиров с некоторыми органическими кислотами. Так, например, при взаимодействии упомянутых соединений с муравьиной кислотой при комнатной температуре образуется оранжево-красная соль дибензоксантилия (формиат):

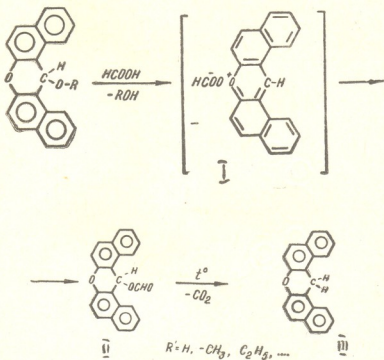


Полученная соль после длительного стояния или при умеренном нагревании с муравьиной кислотой постепенно обесцвечивается, и получается белое ватообразное вещество с т. пл. = 191—193°C, элементный анализ которого соответствует эмпирической формуле $C_{22}H_{14}O_3$.

Учитывая, что основной скелет исходных продуктов не должен измениться, на основании данных элементного анализа можно предположить, что остаток муравьиной кислоты присоединяется ковалентно в положении 9 с образованием соответствующего соединения.



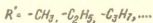
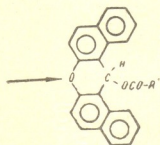
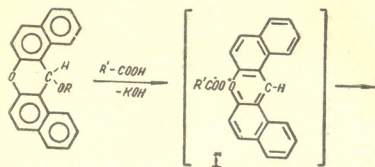
Полученное вещество с HCl не образует дибензохлорксантилиевую соль, однако при нагревании легко декарбоксилируется с образованием дибензо-9-ксантена. Вышеописанная реакция превращения, вероятно, протекает по следующей схеме:



Аналогично превращается в дибензо-9-ксантен и дибензохлорксантилиевая соль при воздействии на нее муравьиной кислоты, проходя через такие же промежуточные стадии, как дибензоксантол и его эфиры.

Иначе протекает реакция дибензоксантола и его эфиров с ледяной уксусной кислотой: при комнатной температуре сперва образуется соль (ацетат) оранжево-красного цвета, которая при длительном стоянии или при умеренном нагревании превращается в бледно-розовые кристаллы, элементный анализ которых совпадает с эмпирической формулой C₂₃H₁₆O₂. В ИК-спектре данного соединения наблю-

дается характерная полоса поглощения для $>C=O$ группы в сложном эфире при 1735 см^{-1} , и полоса поглощения при 1970 см^{-1} , характеризующая CH_3 -группу. На основании вышеприведенных данных можно заключить, что полученный продукт представляет собой дибензоксантоловый эфир уксусной кислоты. При упомянутой реакции (как и с муравьиной кислотой) в качестве промежуточного продукта образуется неустойчивая и не выделенная в свободном виде оранжево-красная дибензоксантилиевая соль (ацетат), которая перегруппируется в сложный эфир по следующей схеме:



Полученные сложные эфиры с минеральными и органическими кислотами образуют соответствующие соли оранжево-красного цвета. Дибензохлорксантилиевая соль с ледяной уксусной кислотой не реагирует.

При нагревании сложных эфиров (IV) декарбоксилирование (в отличие от II-го вещества) не происходит.

Взаимодействие с муравьиной кислотой

В круглодонную колбу помещаются 0,01 моля дибензо-9-ксантола или его эфира и 50 мл муравьиной кислоты. Образуется светло-оранжевая окраска, которая при умеренном нагревании до кипячения углубляется до оранжево-красной. После нескольких часов кипячения



реакционная смесь светлеет вследствие превращения формиата, I во II соединение. Полученные бледно-желтые игольчатые кристаллы плавятся при 191—193°C. После многократной перекристаллизации из ацетата получаются белые иглы 1,2,7,8-дибензо-9-ксантена (III) с т. пл 203—206°C. Выход 80—85%.

Взаимодействие с уксусной кислотой

Дибензоксантол или его эфиры (0,01 моля) помещаются в круглодонную колбу, добавляется 40—50 мл ледяной уксусной кислоты и полученная оранжево-красная суспензия кипятится с обратным холодильником в течение нескольких часов до обесцвечивания. Реакционная смесь охлаждается, добавляется диэтиловый эфир до полного выпадения кристаллов и фильтруется. Розовые иглы дибензо-9-ксантолового эфира уксусной кислоты после промывания диэтиловым эфиром и высушивания плавятся при 130—132°C. Вычислено: C% = 81,17; H% = 4,70. Найдено: 81,78; 4,85.

Полученные кристаллы с соляной кислотой образуют дибензохлорксантилиевую соль.

Дибензохлорксантилиевая соль, в отличие от муравьиной кислоты, с ледяной уксусной кислотой не реагирует.

Аналогично получаются сложные эфиры дибензо-9-ксантола и с другими кислотами. В случае твердых соединений в качестве среды применяется индифферентный растворитель.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 13.V.1977

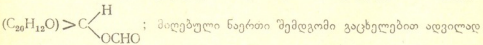
ა. ჯაფარიძე, ი. მჟანანაძე, ბ. საბუშვილი, ვ. მუზაბერია

1,2,7,8-დიბენზო-9-ქსანტოლის და მისი ეთერების ურთიერთქმედება აცეტიკონთან

რეზიუმე

ცნობილია, რომ 2-ჰიდროქსი-1-ნაფტალდეჰიდის კეტონებთან ურთიერთქმედებისას ალკოჰოლურ ხსნარში აირადი HCl-ის გატარებისას სათანადო სპიროქრომენებთან ერთად მიიღება სხვა თანაური პროდუქტებიც. დადგენილია, რომ ეს ნივთიერებები წარმოადგენენ ნაფტალდეჰიდის გარდაქმნის პროდუქტებს.

აღსანიშნავია, რომ ნაფტალდეჰიდის გარდაქმნის ზოგიერთი პროდუქტი შეტად მგრძნობიარეა მჟავების მიმართ და უკვე ოთახის ტემპერატურაზე წარმოქმნის შესაბამის წითელი ფერის დიბენზოქსანტილიუმის მარილს. შესწავლილია დიბენზოქსანტოლის და მისი ეთერების ურთიერთქმედების რეაქციები, კერძოდ, ორგანულ მჟავებთან. ასე, მაგალითად, ქიანველმჟავასთან ურთიერთქმედებისას აღნიშნული ნაერთები წარმოქმნიან წითელი ფერის მარილს — ფორმატს, რომლის თავისუფალი სახით გამოყოფა არ ხერხდება ვინაიდან დაყოვნებით ან ზომიერი გაცხელებით წარმოქმნის შუალედურ პროდუქტს



დეკარბოქსილდება 1,2,7,8-დიბენზო-9-ქსანტოლის წარმოქმნით.

დიბენზოქსანთოლი და მისი ეთერები ძმარმჟავასთან და უფრო მალე რიგის მჟავებთან ოთახის ტემპერატურაზე წარმოქმნიან შესაბამის წყველების მარტივებს, რომლებიც გაცხელების შედეგად გარდაიქმნებიან სათანადო მჟავას რთულ ეთერებად.

K. G. JAPARIDZE, I. A. MZHAVANADZE, I. G. SABASHVILI,
M. Ya. CHUBABRIYA

INTERACTION BETWEEN 1, 2, 7, 8-DIBENZO-9-XANTHOLE AND ITS ESTERS AND ACIDS

Summary

It is known that at interaction of 2-hydroxi-1-naphthaldehyde with ketones in alcohol medium in the presence of dry HCl, in addition to spirochromenes, a number of compounds are formed which are the products of hydroxynaphthaldehyde transformation. It turned out that some products of hydroxynaphthaldehyde were very sensitive to mineral and organic acids and already at room temperature changed to an orange-red colour, forming the corresponding dibenzoxanthole salts. The reactions of dibenzo-9-xanthole and its esters interaction with some organic acids were of special interest. For instance, at interaction of the above-mentioned compounds with formic acid at room temperature orange-red salt of dibenzoxanthole (formiate) was formed. The obtained salt after its long keeping or at heating with formic acid was regrouped and as a result an intermediate product $(C_{20}H_{12}O) > C \begin{matrix} H \\ OCHO \end{matrix}$ was obtained, which was easily decarboxylized with the dibenzo-9-xanthole formation.

Dibenzoxanthole and its esters formed with ice acetic acid a salt of an orange-red colour (acetate) which at heating transformed into an ester. Similarly esters of dibenzo-9-xanthole with other acids were obtained. In case of solid compounds an indifferent solvent was used as a medium.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе К. Г., Мжаванадзе А. А. Сообщения АН ГССР, 63, № 2, (1971).
2. Джапаридзе К. Г., Мжаванадзе И. А. Сообщения АН ГССР, 73, № 2, (1974).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.57

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. В. МАХАРАДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОДИАТОМИТА

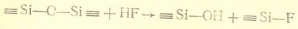
Бурное развитие химии полимеров и производства пластмасс тесно связано с разработкой способов получения и использованием активных наполнителей.

Разработанные в последние годы способы получения органо-кремнеземов основываются на оргонофилизации аэросилов, производство которых, само по себе, является дорогостоящим. Целью нашей работы было изучение возможности получения органокремнеземов на основе диатомитов, что позволило бы значительно улучшить свойства диатомитов как наполнителей и снизить стоимость органо-кремнеземов. В ряде работ [1—4] проводилось химическое модифицирование силикагеля и аэросила с помощью реакций этерификации, метилирования, хлорирования, алкилсилирования с образованием слоя химически привитых к поверхности органических соединений, содержащих определенные функциональные группы —ОН, —NH₂, —СН₃, —СООН, —СОН, —СN и др. Химическое модифицирование позволяет регулировать свойства поверхности кремнистых адсорбентов и значительно расширяет сферы их использования в различных отраслях народного хозяйства. Результаты изучения модифицированных образцов, а также их дейтерированных и метилированных форм показали, что в реакциях модифицирования принимают участие в основном свободные гидроксильные группы поверхности, связанные с атомами кремния [5].

Нами было проведено сравнительное изучение аэросила и диатомита с целью выяснения возможности модифицирования поверхности диатомита различными органическими веществами. Изучение поверхности аэросила и диатомита проводилось с помощью инфракрасной спектроскопии на приборе «SPECORD» 751R, образцы готовились в виде пасты в вазелиновом масле, сдавливаемой между пластинками бромистого калия. В качестве образцов кремнезема использовались аэросил-175 и диатомит Кисатибского месторождения с содержанием SiO₂ — 88,3%.

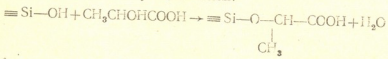
ИК-спектры аэросила и диатомита снимались на исходных образцах и прокаленных при 500°, при атмосферном давлении, так как дальнейшая модификация образцов также осуществлялась без применения предварительного вакуумирования. В этих условиях нами фиксировались валентные и деформационные колебания физически адсорбированной воды (ν 3440 и δ 1640 см⁻¹), а также полоса поглощения 3695 см⁻¹, которая обусловлена Si—ОН связью, возмущенной слабым взаимодействием ОН-группы с молекулами адсорбированной воды. В отличие от аэросила, в природном диатомите эта полоса поглощения проявляется слабо, что говорит о более низкой концентрации гидроксильных групп в кремнеземистом скелете диатомей. Поскольку в реакциях модифицирования принимают участие в основ-

ном, свободные гидроксильные группы, связанные с атомами кремния, диатомит подвергался специальной обработке с целью увеличения числа поверхностных OH-групп, по методике, описанной в работе [6] для силикагелей. По этой методике при обработке кремнезема плавиковой кислотой происходит разрыв $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связей молекулами HF (гидрофторолиз):

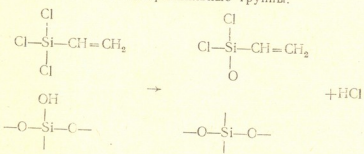


С этой целью диатомит обрабатывался 0,1 н раствором HF в 1,3 н растворе NH_4Cl , где диссоциирована только часть молекул HF. Суспензия с соотношением Т:Ж=1:6 выдерживалась на водяной бане в течение 2 часов, после чего диатомит отмывается до отрицательной реакции в фильтрате на ионы Cl^- и F^- , а затем высушивался. В обработанном таким способом образце наблюдается усиление полосы поглощения 3695 см^{-1} , что говорит об увеличении количества OH-групп, связанных с кремнием (рис. 2, а₀).

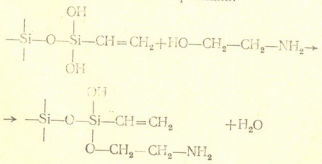
Для модифицирования поверхности аэросила и диатомита, обработанного по вышеуказанной методике, использовали органические соединения с различными функциональными группами: оксикислоту (молочная) и аминокислоту (моноэтаноламин). Процесс модифицирования поверхности аэросила и диатомита молочной кислотой можно представить в виде следующей схемы:



Аминирование аэросила и диатомита проводилось в две стадии. Вначале образцы обрабатывались хлорсиланом, содержащим в своем составе винильную группу. В результате взаимодействия винилтрихлорсилана (из паровой фазы) с OH-группами адсорбента с его поверхностью связываются хлорвинильные группы:

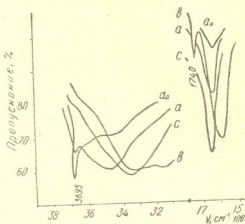


Оставшаяся Si-Cl связь гидролизуется с образованием силанольных групп, которые во второй стадии взаимодействуют с аминокислотами, в частности, моноэтаноламином по реакции:



Условия обработки образцов молочной кислотой и моноэтаноламином в наших опытах были такими же, как и в [7, 8]. ИК-спектры исходных и модифицированных образцов аэросила и диатомита приведены в рисунках 1 и 2.

Рис. 1. ИК-спектры исходного и модифицированного аэросила; а — аэросил исходный; а₀ — аэросил, прокаленный при 500°; в — после обработки молочной кислотой; с — после обработки моноэтаноламином



Сравнение ИК-спектров образцов аэросила (рис. 1, в) и диатомита (рис. 2, в), обработанных молочной кислотой, показывает, что полоса поглощения при 3695 см⁻¹ полностью исчезает в обработанном

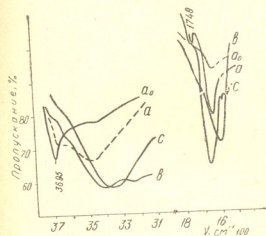


Рис. 2. ИК-спектры природного и модифицированного диатомита: а — природный диатомит; а₀ — обработанный HF и прокаленный при 500°; в — после обработки молочной кислотой; с — после обработки моноэтаноламином

аэросиле, а в диатомите выражена очень слабо. Полоса поглощения при 3446—3460 см⁻¹ смещается в более длинноволновую область 3400—3350 см⁻¹, которая характерна для водородных связей, образуемых молекулами кислоты, не десорбируемой при термовакuumной обработке (10⁻² мм. рт. ст., 150°, 8 час). В области спектра 1800—1500 см⁻¹ появляются полосы поглощения 1740 см⁻¹ и 1575—1600 см⁻¹. Первая вызвана колебанием карбонильной группы, а вторая более интенсивная и широкая полоса — валентными колебаниями карбоксильной группы. Полоса деформационных колебаний карбоксильной группы не могла быть рассмотрена из-за перекрывания широкой полосой поглощения вазелинового масла в области 1400—1500 см⁻¹. Смещение полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям карбонильной и карбоксиль-

ной групп в сторону меньших частот по сравнению со спектрами поглощения молочной кислоты (1760 см^{-1}) указывает на образование дородных связей молекулами кислоты с поверхностью адсорбента.

При модифицировании поверхности аэросила и диатомита моноэтаноламином в ИК-спектре, также как при обработке молочной кислотой, наиболее заметное изменение претерпевает область свободных гидроксильных групп кремнеземистого скелета. Полностью исчезает полоса поглощения 3695 см^{-1} (рис. 1, с; 2, с), а вместо полосы поглощения $3440-3460 \text{ см}^{-1}$, в спектре фиксируется широкая размытая полоса с максимумом при 3350 см^{-1} , которая может быть связана как с валентными колебаниями N—H связей, так и с OH-группами спирта. В области низких частот наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1655 см^{-1} , которая характерна для деформационных колебаний N—H связи.

Полное исчезновение или значительное ослабление полосы поглощения 3695 см^{-1} в модифицированных образцах свидетельствует о том, что в процессах взаимодействия молочной кислоты и моноэтанолamina с диатомитом, имеют место хемосорбционные процессы, протекающие на тех участках поверхности кремнеземистого скелета диатомита, где имеются силанольные группы. Эти процессы, по-видимому, не ограничиваются только донорно-акцепторным взаимодействием адсорбированных молекул с силанольными группами, но сопровождаются также реакцией этерификации на поверхности адсорбента. Поэтому повышение степени органотификации диатомита в значительной степени связано с разработкой эффективных способов гидроксилрования его поверхности.

Полученные данные хорошо согласуются с ранее проведенным исследованием [9] по модификации поверхности аэросила и показывают возможность использования диатомитов для получения органокремнеземов.

Кавказский институт минерального сырья

Поступило 25.II.1977

რ. მდივნიშვილი, ლ. მახარაძე

ორგანოლიპონების მიღების შესაძლებლობის შესწავლა

რ ე ზ ე მ ე

შესწავლილია აეროსილი-175 და ბუნებრივი დიატომიტის ინფრაწითელი სპექტრები. ნაჩვენებია, რომ დიატომიტი ($88,3\% \text{ SiO}_2$) ხასიათდება თავისუფალი ჰიდროქსილის ჯგუფების შედარებით უფრო დაბალი კონცენტრაციით, რაც აძნელებს ორგანოლიპონების მიღებას სპირტებთან და ორგანულ მყავებთან კონდენსაციისა და ეთერიფიკაციის რეაქციების შედეგად. დიატომიტებში ჰიდროქსილის ჯგუფების კონცენტრაციის გაზრდის მიზნით უკანასკნელი დამუშავებული იყო ფტორწყალბადმყავასა და ამონიუმქლორიდის ხსნარით. აეროსილის და დიატომიტის ზედაპირის მოდიფიცირების მიზნით გამოყენებული იყო რძემჟავა და მონოეთანოლამინი. დიატომიტი მონოეთანოლამინით მოდიფიცირებამდე დამუშავებული იყო ვინილტრიქლორსილიანით. აეროსილისა და დიატომიტის საწყისი და მოდიფიცირებული ნიმუშების ინფრაწითელი სპექტრების შედარებითი შესწავლის შედეგად დადგენილია, რომ ჰიდროქსილირებული დიატომიტის ზედაპირზე, ისევე როგორც აეროსილის

ზედაპირზე, შესაძლებელია ოქსიმჟავებთან და ამინოსპირტებთან ქემოსორბციული პროცესების მიმდინარეობა სილანოლის ჯგუფებთან დონორულ-ტროული ურთიერთქმედებით და ზედაპირის ეთერიფიკაციის რეაქციით.

O. M. MDIVNISHVILI, L. V. MAKHARADZE

STUDIES OF THE POSSIBILITIES OF ORGANODIATOMITE PRODUCTION

Summary

A comparison study of IR-spectra of aerosil-175 and natural diatomite was carried out. It was shown that diatomite (88.3% SiO₂) was characterized by a substantially lower concentration of free hydroxyl groups making the obtaining of organo-silicas by means of reaction of condensation and esterification more difficult. To increase the concentration of hydroxyl groups in diatomite the latter was processed with the solution of hydrofluoric acid and ammonium chloride. To modify the surface of aerosil and diatomite lactic acid and monoethanolamine were used. Before processing with monoethanolamine diatomite was additionally processed with vinyl trichlorosilane. As a result of the comparison study of IR-spectra of initial and modified samples of aerosil and diatomite it was established that chemisorption processes might take place on the surface of hydroxylated diatomite the same thing was established earlier for aerosil. These processes were manifested in donor-acceptor interaction with silanole groups and in esterification reactions on the surface of diatomite. The obtained data outline the ways of organosilica production on the basis of diatomites.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Липатов Ю. С. Сб. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов, Киев, изд. «Наукова думка», 56 (1956).
2. Щербакова К. Д., Словецкая К. И. ДАН СССР, 111, № 4, 855 (1956).
3. Чуйко А. А., Чуйко Е. А. Сб. Синтез и физико-химия полимеров, Киев, изд. «Наукова думка», 83 (1964).
4. Тертых В. А., Чуйко А. А., Бурушкина Т. Н. Сб. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов, Киев, изд. «Наукова думка», 85 (1965).
5. Киселев А. В., Лыгин В. И., Соломонова И. Н. Колл. ж., 26, 3, 324 (1964).
6. Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е. Сб. Получение, структура и свойства сорбентов, Госхимиздат, 136, (1959).
7. Авторское свидетельство № 299523, СССР, (1971).
8. Авторское свидетельство № 206580, СССР, (1967).
9. Чуйко А. А., Тертых В. А., Чуйко Е. А., Неймарк И. Е. ДАН СССР, 186, № 2, 385 (1969).



УДК 543.544; 623.951

В. И. ТРУБНИКОВ, Е. В. СУНОЗОВА, З. А. ЗУРАБАШВИЛИ,
К. И. САКОДЫНСКИЙ

ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПУТЕМ ЕГО СТАНДАРТИЗАЦИИ И ОПТИМИЗАЦИИ

Широкому внедрению газовой хроматографии в повседневную научно-исследовательскую и контрольно-аналитическую практику в значительной степени способствует оптимизация газохроматографического анализа, которая включает в себя такие понятия, как повышение его эффективности и информативности. Оптимизация достигается за счет изыскания высокоселективных неподвижных жидких фаз (НЖФ) и сорбентов для конкретных анализов, а также новых методических приемов стандартизации условий анализа. Успешное решение этих вопросов позволяет улучшить разделение анализируемых соединений, повысить надежность их идентификации и сократить общее время анализа.

Задача настоящего исследования — изучить эффективность модифицирования полимерного сорбента полисорб-1; выбрать контрольные хроматографические параметры для стандартизации условий газохроматографического разделения.

Полисорб-1 применен нами в качестве объекта исследования по следующим причинам: это широко доступный отечественный сорбент, эффективный при анализе воды, низших спиртов, кислот, аминов и других полярных соединений. Однако в фармации он применяется крайне редко. Последнее связано прежде всего с тем, что при анализе многокомпонентных смесей с увеличением молекулярного веса ингредиентов возрастает их сорбция, увеличиваются асимметрия пиков и время удерживания.

Нами осуществлено модифицирование полисорба-1 различными полиэфирными стационарными фазами: полиэтиленгликольадипатом (ПЭГА₁), полиэтиленгликольазеланнатом (ПЭГА₂), полиэтиленгликольсебацнатом (ПЭГС₁), полиэтиленгликольсуберинатом (ПЭГС₂) [1].

Модифицированные сорбенты готовили нанесением на полисорб-1 НЖФ в количестве 1, 2, 5, 12 и 25% по весу и изучали зависимости исправленного удерживаемого объема сорбатов от количества НЖФ. Сорбатами служили низшие кислоты, спирты, сложные эфиры жирных кислот, пиридиновые основания. Исследования проводились в изотермических режимах от 90 до 180°C.

Нами установлено, что модифицирование полисорба-1 НЖФ в количестве 1—5 вес. % приводит к уменьшению исправленных удерживаемых объемов сорбатов, а в количестве 5—10 вес. % — к их увеличению. Величина удерживаемого объема зависит от молекулярной массы сорбата и температуры нагрева хроматографической колонки. Так, при постоянной температуре анализа с увеличением молекулярной массы сорбата минимальное значение удерживаемого объема ве-



щества сдвигается в сторону увеличения НЖФ. Увеличение температуры анализа приводит к сдвигу минимального времени удерживания сорбата в сторону уменьшения количества НЖФ. Таким образом, модифицирование полисорба-1 позволяет направленно регулировать общее время анализа. Изучение зависимости времени выхода максимума пика вещества от количества введенной пробы позволило установить, что для модифицированных полисорбов разница во времени выхода вещества от количества пробы намного меньше, чем для исходного, что значительно повышает надежность идентификации соединений на модифицированных образцах. Нами установлено, что на модифицированных сорбентах по сравнению с исходным в большинстве случаев удается резко сократить время анализа, значительно увеличить диапазон идентифицируемых веществ в сторону роста их молекулярной массы, а в некоторых случаях создать оптимальные условия для анализа трудноразделимых смесей.

Преимущества модифицированных сорбентов позволили широко применять их при разработке ряда хроматографических методик анализа в контроле качества исходного сырья и полупродуктов синтеза некоторых лекарственных средств [2].

Решая вторую задачу, мы исходили из того, что стандартизацию условий анализа можно осуществить: а) за счет применения в качестве стационарных фаз фракций, выделенных из исходного полиэфира методом зонной плавки [3]; б) за счет применения в качестве внутренних стандартов взаимозаменяемых изомерных и гомологичных сложных эфиров пиридинкарбоновых кислот [4]. Последний метод особенно эффективен при анализе в одних и тех же условиях хроматографирования многокомпонентных, изменяющихся по составу органических смесей и лекарственных композиций.

Известно, что основой суждения о том, насколько хорошо освоена методика, должны служить определенные показатели, получаемые при ее проверке или воспроизведении. К таким показателям обычно относят коэффициент асимметрии, критерий разделения, высоту или ширину пиков контрольных компонентов [5]. В нашем случае наиболее приемлемым нормируемым показателем оказался критерий разделения, так как зонная плавка как раз и предусматривает получение фракций полиэфиров с различной разделяющей способностью. Так, например, для одной из модификаций полиэтиленгликольсуберината (ПЭГС₂Н) параметр разделения модельной пары веществ 3-метилпиридина и 2,6-диметилпиридина составлял для трех зон с лучшим разделением 0,9—0,96, в то время как были выделены и три зоны, для которых величина разделения составляла лишь 0,60—0,70. Для исходного, нерасфракционированного полиэфира эта величина равнялась 0,88. Таким образом, критерий разделения сорбатов может быть применен для стандартизации полиэфирных фракций, что в свою очередь введет к стандартизации условий газохроматографического анализа.

Для направленного выбора взаимозаменяемого внутреннего стандарта мы использовали уже два контрольных показателя: относительное время удерживания и критерий разделения. По первому показателю производился ориентировочный выбор внутреннего стандарта, по второму — конкретизация выбираемого стандарта.

В случае воспроизведения методики анализа, описанной в литературе, за основу принимались оба показателя, причем критерий разделения выбирался в качестве главного. Если же не удавалось воспроизвести методику по критерию разделения для основной определяемой пары веществ, условия анализа (температура, скорость газа-носителя, процент НЖФ и т. д.) изменялись таким образом, чтобы по-



лучить заданную величину этого параметра. Если корректировка условий анализа не давала желаемых результатов, мы заменяли сорбент.

В таблице 1 приведены показатели степени разделения пары веществ (лейцин-изолейцин) на колонке, заполненной различным типом твердого носителя, покрытого НЖФ ОУ-17 в количестве 0,65% по весу. Указанная пара выбрана на том основании, что при хроматографическом разделении смеси нативных аминокислот лейцина и изолейцина обычно идентифицируются спаренными пиками. Были взяты одинаковые навески обоих аминокислот (по 100,0 мг). В хроматограф вводился метиловый эфир N — трифторацелированного производного аминокислот в количестве 1,5 микрограмм.

Эффективным критерием разделения ($K_{эфф}$) служило отношение расстояния ($\bar{\Delta}$) между максимумами хроматографических пиков лейцина и изолейцина к сумме их полуширин ($M_{0.5(1)} + M_{0.5(2)}$).

Таблица 1
Степень разделения пары веществ (лейцин-изолейцин)

	Хроматон	Хромосорб W	Целит 545	Инертон супер	Хезасорб
$K_{эфф}$	0,75	0,92	0,81	0,91	0,85
$\bar{\Delta}$, мм	4,23	4,06	6,42	6,50	4,26
$M_{0.5(1)}$, мм	3,50	2,16	3,78	3,31	2,86
$M_{0.5(2)}$, мм	2,13	2,36	4,28	3,90	2,18

Приведенные данные показывают, что эффективность разделения лейцина и изолейцина на хроматографической колонке, заполненной различными твердыми носителями, покрытыми неподвижной жидкой фазой ОУ-17 (0,65% по весу), неодинакова. С увеличением адсорбционной способности и уменьшением механической прочности степень перекрытия пиков возрастает ($\bar{\Delta}=1$ град/мин).

Таблица 2
Равномерность распределения сорбатов

	Инертон супер	Хроматон	Хромосорб W	Целит 545	Хезасорб
n_k	14	14	14	14	14
r_n	0,4	0,2	0,6	0,5	0,2
$K_{эфф}$	0,86	0,94	0,75	0,60	0,92
t_r , мин	64	45	79	70	56
$\bar{\Delta}$	0,075	0,058	0,079	0,060	0,046

В таблице 2 приведены критерии равномерности распределения ($\bar{\Delta}$) смеси аминокислот, состоящей из 14 компонентов (n_k): аланин, валин, глицин, лейцин, изолейцин, серин, фенилаланин, треонин, аспарагин, глутамин, триптофан, тирозин, аргинин, внутренний стандарт — транексамовая кислота ($\bar{\Delta}=3$ град/мин.).

За величину $K_{эфф}$ взята наименее эффективно разделяемая пара аминокислот (лейцин-изолейцин). r_n — основание наиболее узкого пика (серин).

Отрицательный вклад адсорбционного фактора становил-
бенно существенным при хроматографическом разделении гетероцик-
лических аминокислот. Согласно нашим исследованиям, на хезасорбе
с ПЭГА₁ (от 0,60 до 3,5 вес.%) триптофан, фенилаланин и тирозин
выходят асимметричными пиками, размытыми с тыла.

Таким образом, проведенный газохроматографический анализ
смеси нативных аминокислот показал, что критерий разделения со-
седних пиков метиловых эфиров N — трифторацелированных произ-
водных аминокислот для использованных нами твердых носителей,
имеет различные значения. Сорбентами, обеспечившими оптималь-
ные критерии разделения между соседними пиками, оказались хро-
мосорб и инертон-супер. При использовании твердых носителей отме-
ченного типа изменение сорбционной активности, как функции по-
рядкового номера пиков на хроматограмме было минимальным.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва.
Научно-исследовательский
институт психиатрии
им. М. М. Асатиани, Тбилиси.

Поступило 6.V.1977

ბ. ბრუნვიძე, ა. სურგულაძე, ზ. ზურაბაშვილი, ა. საკორძია

გაერთიანებული პრომატოგრაფიული ანალიზის ინფორმაციულობის და
შემატოგრაფიის მომართვა სტანდარტიზაციის და მანიპულიაციის გზით

რეზიუმე

შესწავლილია პოლიმერული სორბენტის პოლისორბ-1 მოდიფიცირების
ეფექტურობა და შერჩეულია საკონტროლო პარამეტრები გაზქრომატოგრა-
ფიული გაყოფის პირობების სტანდარტიზაციისათვის. დადგენილია, რომ პოლი-
სორბ-1-ის მოდიფიცირება სხვადასხვა პოლიეთერული სტაციონარული ფა-
ზებით 1—5% რაოდენობით აქვეითებს სორბატის შესწორებულ, დაკავებულ
მოცულობას, ხოლო 5—10% ზრდის მას.

მუდმივი ტემპერატურის პირობებში სორბატის მოლეკულური მასის
გაზრდა იწვევს ნივთიერების დაკავებული მოცულობის მინიმალური მნიშვნე-
ლობის გადახრას სტაციონარული თხევადი ფაზის მომატების მხარეს, ხოლო
ტემპერატურის მომატება იწვევს სორბატის შეკავების მინიმალური დროის
ჩანაცვლებას სტაციონარული თხევადი ფაზის რაოდენობის დაკლების მხარეს.

გამოკვლეულია თანაფარდობა ნივთიერების პიკის მაქსიმუმის გამო-
სვლის დროისა და სიჩქის რაოდენობას შორის. აღმოჩნდა, რომ მოდიფიცირე-
ბულ პოლისორბებში იგი შედარებით ნაკლებია, ვიდრე საწყისში. დადგენი-
ლია, რომ პოლიეთერული ფრაქციების სტანდარტიზაციებისათვის გაყოფის
კრიტერიუმის გამოყენება გამართლებულია. ურთიერთშემცვლელ შინაგანი
სტანდარტის შერჩევა უნდა ეყრდნობოდეს შემდეგ ორ საკონტროლო მაჩვენ-
ებელს: შეკავების ფარდობით დროსა და გაყოფის კრიტერიუმს. პირველი
მაჩვენებლის მიხედვით სასურველია ჩატარდეს შინაგანი სტანდარტის საორიენ-
ტაციო შერჩევა, ხოლო მეორით — მისი კონკრეტიზაცია.



INCREASE OF THE OBTAINED INFORMATION AND EFFICIENCY OF THE GAS-CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS BY MEANS OF ITS STANDARDIZATION AND OPTIMIZATION

Summary

Efficiency of modification of polymeric sorbent polysorb-1 was studied and control parameters for standardization of gas-chromatographic separation conditions were chosen. It was found that modification of polysorb-1 by different polyester stationary phases in the amount of 1—5 wt. % led to a decrease of the corrected retention volume of sorbates, while in the amount of 5—10 wt. % it caused their increase. At the constant temperature of the analysis when the molecular mass of the sorbate was increased the minimum value of the retention volume was shifted towards an increase of the stationary liquid phase. When temperature was raised, the maximum time of sorbate retention was shifted towards a decrease of the amount of the stationary liquid phase. Studies of the dependence of the maximum peak time for substances on the amount of the introduced sample showed that it was much smaller for modified polysorbs than for the initial ones. It was found that for standardization of polyester fractions the use of the separation criterion was justified. The directed choice of interchangeable inner standard must be based on the use of the following control indices: relative retention time and the separation criterion. It is desirable to make a tentative choice of the inner standard by the first index and its concrete definition by the second one.

საბუნებისმეტყველო — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Трубников В. И., Захарова Т. К., Гасанов С. Г., Сакодынский К. И., Мягкова Л. А., Гаврилова Л. М., Нечаева Е. Б. Сб. Новые сорбенты для хроматографии, НИФХИ им. Карпова, 23, 22—29 (1974).
2. Трубников В. И., Рубцов И. А., Сакодынский К. И., Гасанов С. Г. Химико-фармацевтическая промышленность, ЦБНТИ Медпром, М., 5, 2—7 (1967).
3. Трубников В. И., Янотовский М. Ц., Федорова Р. В., Гасанов С. Г., Захарова Т. К., Сакодынский К. И., Рубцов И. А., Березкин В. Г. Сб. Свойства и применение сорбентов, НИФХИ им. Карпова, 25, 36—44 (1976).
4. Нестерева Г. А., Трубников В. И., Яскина Д. З., Сакодынский К. И. ВИНТИ № 843—75 от 27.03.75. РЖ биологическая химия, 18, 18Ф1998 (1975).
5. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография, изд. «Химия», М., 174—176 (1975).



УДК 541 124/128

Т. В. КОКОЧАШВИЛИ, З. Г. ДЗОЦЕНИДЗЕ, М. Д. МУСЕРИДЗЕ,
М. А. НАМОРАДЗЕ, В. В. АЗАТЯН

О ПРИРОДЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭТАНА И ЭТИЛЕНА НА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОД- КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ

Исследование процессов ингибированного горения в газовой фазе имеет существенное теоретическое и практическое значение.

За последнее время появились исследования горения водорода и углеводородов при одновременном действии двух ингибиторов

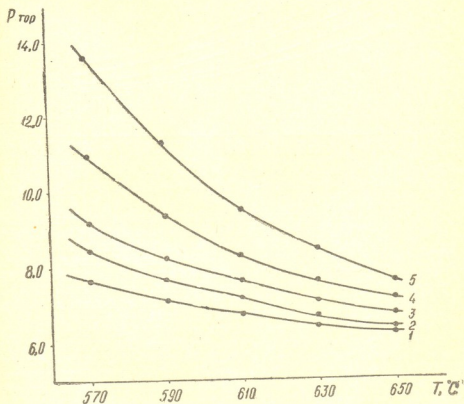


Рис. 1. Температурная зависимость I предела воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\% \text{C}_2\text{H}_6$
1— $x=0$; 2— $x=0,33\%$; 3— $x=0,5\%$; 4— $x=0,75\%$; 5— $x=1\%$

[1, 2]. Обнаруженное неаддитивное увеличение эффективности ингибирования, т. е. эффект «синергизма», объясняется совокупностью элементарных химических актов с участием исходного ингибитора и



ингибиторного радикала. По нашему мнению, такие реакции, приводящие к дополнительному обрыву цепей, из-за малой концентрации ингибитора, не должны идти с существенной скоростью.

На основе изучения одновременного действия двух алифатических аминов на первый предел воспламенения водорода и анализа математических уравнений в работе [3] показано, что эффект «синергизма» обуславливается функциональной зависимостью значения первого предела воспламенения от количества добавляемого ингибитора.

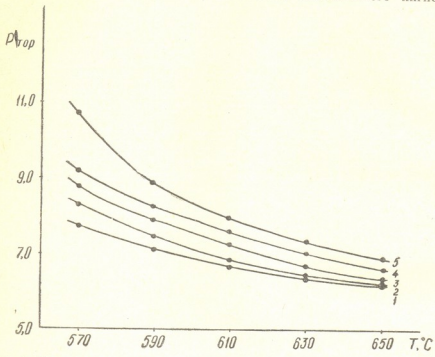


Рис. 2. Температурная зависимость 1 предела воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + x\% C_2H_4$
 1— $x=0$; 2— $x=0,35\%$; 3— $x=0,5\%$; 4— $x=0,75\%$; 5— $x=1\%$

В настоящей работе представлены результаты проведенных нами исследований одновременного воздействия двух ингибиторов, этана и этилена на первый предел воспламенения водорода. Опыты проводили на статической вакуумной установке. Первый предел воспламенения определяли методом перепуска, положение предела фиксировали при помощи визуальной регистрации хемилюминесценции. Кварцевый реакционный сосуд был покрыт окисью магния для обеспечения обрыва цепей в диффузионной области.

Были определены пределы воспламенения стехиометрических смесей водорода и кислорода с малыми добавками 0,33, 0,5, 0,75, 1,0 объемного процента этана и 0,35, 0,5, 0,75, 1,0 объемного процента этилена в температурном интервале 570—650°C. Температурная зависимость первого предела ингибированного воспламенения водорода представлена на рис. 1 и 2.

Из полученных значений первых пределов ингибированного воспламенения стехиометрических смесей $H_2 + O_2$ методом пределов воспламенения [4] были рассчитаны (рис. 3, 4) константы скорости элементарных реакций $H + C_2H_6$ (5) и $H + C_2H_4$ (5a). Сравнение расчетных величин констант скоростей реакции 5, $K_5 = 0,83 \cdot 10^{-10} \exp(-8600/RT)$ и реакции 5a, $K_{5a} = 0,3 \cdot 10^{-10} \exp(-7700/RT)$, показывает, что в

изученном интервале температуры и давления этан по сравнению с этиленом более эффективный ингибитор. Полученные нами величины констант скоростей близки к данным литературы [5].

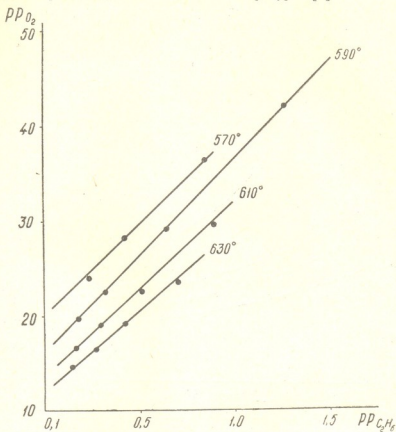


Рис. 3. Зависимость величины PP_{O_2} от $PP_{C_2H_6}$ для смеси $2H_2 + O_2 + x\% C_2H_6$

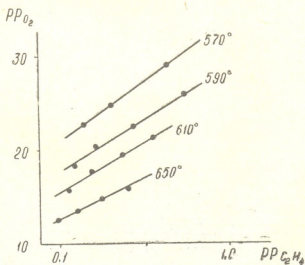


Рис. 4. Зависимость величины PP_{O_2} от $PP_{C_2H_4}$ для смесей $2H_2 + O_2 + x\% C_2H_4$



При изучении одновременного действия двух углеводородов на первый предел воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, этан и этилен были взяты в соотношении один к двум. Температурная зависимость полученных значений первого предела представлена на рис. 5.

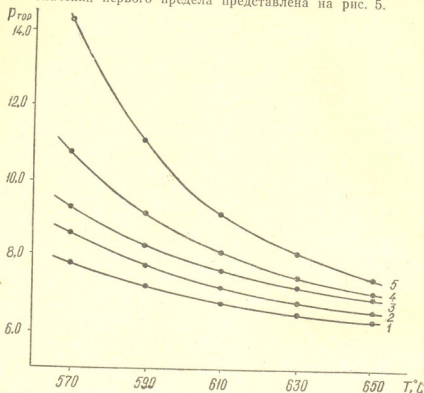


Рис. 5. Температурная зависимость I предела воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\%$ ($\text{C}_2\text{H}_6 : \text{IC}_2\text{H}_4$) 1— $x=0$; 2— $x=0, 2\%$; 3— $x=0, 65\%$; 4— $x=0, 75\%$; 5— $x=1$

Известно, что величина первого предела воспламенения стехиометрических смесей водорода и кислорода при малых добавках углеводорода RH может быть выражена следующим уравнением [3]:

$$(M)_I^{\text{RH}} = \frac{k_4/2 k_2 f_{\text{O}_2}}{1 - k_5 f_{\text{RH}}/2 k_2 f_{\text{O}_2}}$$

где $(M)_I^{\text{RH}}$ — первый предел ингибированного воспламенения, k_4 — константа скорости реакции $\text{H} \xrightarrow{\text{ст.}} \text{гибель}$, k_2 — константа скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$, f_{O_2} — молярная доля кислорода, f_{RH} — молярная доля ингибитора.

Согласно этому уравнению, величина первого предела ингибированного воспламенения гиперболически зависит от молярной доли ингибитора. Это уравнение справедливо при рассмотрении ингибированного воспламенения с одним ингибитором, но аналогичное уравнение можно получить и для двух ингибиторов. Полученные нами экспериментальные данные подтверждают гиперболическую зависимость величины предела воспламенения от содержания как одного, так и пары ингибиторов.

Из рис. 6 следует, что при наличии в смеси двух ингибиторов приращение давления превышает сумму приращений давлений, обу-



словленных наличием каждого ингибитора в отдельности. Действительно, разница ординат кривых 4 и 1 превышает сумму ординат кривых 3 и 1, а также кривых 2 и 1.

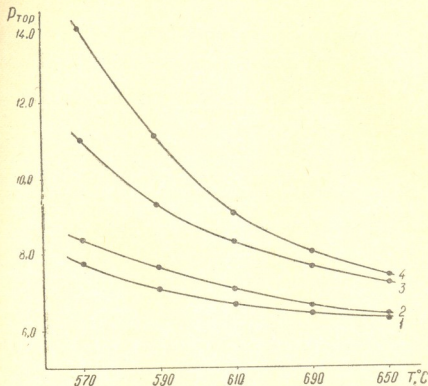


Рис. 6. Температурная зависимость I предела воспламенения смесей: 1— $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, 2—0,35% C_2H_4 , 3—0,75 % C_2H_4 , 4—1,1% ($2\text{C}_2\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4$)

Полученная нами линейная зависимость PP_{O_2} и PP_{RH} , а также величины констант скоростей элементарных реакций K_5 и K_{5a} , близки к данным литературы. Отсюда следует, что измеренные пределы воспламенения с каждым ингибитором в отдельности не выходят за рамки погрешностей эксперимента.

Исходя из вышесказанного, ясно видно, что полученные нами экспериментальные данные количественно описываются линейной схемой, в которой не учитываются реакции взаимодействия ингибиторного радикала и активных центров между собой. Таким образом, увеличение эффекта ингибирования не является результатом квадратичного взаимодействия активных центров или реакций ингибиторных радикалов с молекулами ингибитора.

Тбилисский государственный университет,
Институт химической физики АН СССР

Поступило 7.IV.1977

რეზიუმე

შესწავლილია ეთანისა და ეთილენის ინჰიბიტორული გავლენა წყალბადისა და ჟანგბადის სტექიომეტრიული ნარევების თვითაღლავის პირველ (ქვედა) ზღვრის სიდიდეზე. აალების ზღვრების მეთოდით გამოთვლილია წყალბადის ატომებსა და ზემოაღნიშნულ ნახშირწყალბადებს შორის მიმდინარე ელემენტარული რეაქციების სიჩქარეთა მუდმივები.

გამოკვლეულია ორი ინჰიბიტორის ერთობლივი გავლენა წყალბად-ჟანგბადის ნარევის აალების ზღვრის სიდიდეზე. წყალბად-ჟანგბადის ნარევის აალების მათემატიკური ანალიზის საფუძველზე, ორივე ინჰიბიტორის მონაწილეობისას, ნაჩვენებია აალების პირველი ზღვრის ფუნქციონალური დამოკიდებულება დამატებული ინჰიბიტორების რაოდენობისაგან. მიღებული მონაცემები ადასტურებენ აალების ზღვრის ჰიპერბოლურ დამოკიდებულებას როგორც ერთი, აგრეთვე წყვილი ინჰიბიტორის დამატების პირობებში.

დადგენილია, რომ ექსპერიმენტული მონაცემები რაოდენობრივად აიწერება ხაზოვანი სქემით, რომელშიც არ არის გათვალისწინებული ინჰიბიტორული რადიკალისა და აქტიური ცენტრების ურთიერთქმედების რეაქციები. გაკეთებულია დასკვნა, რომ მიღებული ინჰიბიტორების არაადიტიური ეფექტი არ წარმოადგენს აქტიური ცენტრების კვადრატული ურთიერთქმედების, ან ინჰიბიტორული რადიკალების ინჰიბიტორის მოლეკულებთან ურთიერთქმედების შედეგს.

T. V. KOKOCHASHVILI, Z. G. DZOTSENIDZE, M. D. MUSERIDZE,
M. A. NAMORADZE, V. V. AZATYAN

ON THE NATURE OF SIMULTANEOUS ACTION OF ETHANE AND
ETHYLENE ON SELF-IGNITION OF THE HYDROGEN-OXYGEN
MIXTURE

Summary

The effect of inhibitors ethane and ethylene on the first limit of ignition of the stoichiometric mixture of hydrogen and oxygen was studied. The methods of limits of ignition was used to calculate the velocity constants for elementary reactions of hydrogen atoms with the above-mentioned hydrocarbons.

The nature of simultaneous action of ethane and ethylene on self-ignition of the hydrogen-oxygen mixture was studied. On the basis of the mathematical analysis of self-ignition of the hydrogen-oxygen mixture, in the presence of the both inhibitors, the functional dependence of the value of the first limit on the amount of the added inhibitors was shown. Our experimental data confirm the hyperbolic dependence of the value of ignition limit on the content of both single and the pair of inhibitors.



The obtained experimental data are quantitatively described by a linear scheme in which the reactions of interaction between the inhibitor radical and active centres are not taken into account. Thus, it has been established that the observed not additive increase of the inhibition effect is not the result of the quadratic interaction of the active centres or the reactions of the inhibitor radicals with inhibitor molecules.

ҚОҒАМДАҒЫ -- ЛИТЕРАТУРА -- REFERENCES

1. Карпинский Б. В., Рябикин Ю. А., Мансуров З. А., Дубинин В. В., Гершензон Ю. М., Ксандопуло Г. И., Иванов Б. А. Материалы третьего Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Изд. «Наука», М., 716 1972.
2. Новикова С. П., Карпинский Б. В., Ксандопуло Г. Н. Материалы первого Всесоюзного совещания по ингибированию цепных разветвленных реакций, Изд. Каз. ГУ, Алма-Ата, 125, 1971.
3. Кацитадзе М. М., Дзоценидзе З. Г., Мусеридзе М. Д. Тезисы докладов второго совещания по газофазной кинетике. Изд. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 79, 1978.
4. Азатян В. В. Канд. дисс., М., 1963.
5. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 17, 19, 1970.



УДК 536.63

А. А. НАДИРАДЗЕ, И. С. ОМИАДЗЕ, Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ВОЛЬФРАМАТА САМАРИЯ — $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ — МЕТОДОМ СМЕШЕНИЯ

Настоящая работа является началом цикла исследований, посвященных экспериментальному определению при высоких температурах энтальпии ($H_T - H_{298,15}$), средних (\bar{C}_p) и истинных (C_p) теплоемкостей весьма важных для новой техники материалов — вольфраматов редкоземельных металлов. В данном сообщении приведены результаты исследований $H_T - H_{298,15}$, \bar{C}_p и C_p вольфрамата самария ($\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$) в интервале температур 298,15—1500 К, а также описана методика обработки опытных данных.

Вольфрамат $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ синтезировали из смеси предварительно прокаленной (при 900°C) окиси самария (марки «СмО-3») и WO_3 (марки «ХЧ») на воздухе при 1100—1400°C в течение 500 часов. Для достижения полноты взаимодействия процесс вели в несколько стадий с промежуточными перетираниями. Получение вольфрамата контролировалось химическими анализами и рентгенографически. Состав синтезированного продукта мало отличается от стехиометрического (Sm—70,89%, W — 14,11%), а результаты рентгенографических исследований хорошо согласуются с данными работ [1, 2].

Энтальпия $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ измерялась методом смешения в массивном калориметре с изотермической оболочкой (298,00±0,01 К). Конструкция калориметра, используемая аппаратура, методика его градуировки по корунду (с точностью — 0,1%) и порядок проведения опытов подробно описаны в предыдущих работах [3—5].

Брикет, изготовленный из порошка $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ и прокаленный при 1100°C в течение 30 ч, помещался в негерметизированную платиновую ампулу (вес — 25,1160 г), эффективная энтальпия которой была определена на основании результатов градуировочных опытов. Навеска $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ составляла 11,4689 г.

В табл. 1 приведены результаты измерений с шагом ~ 100° энтальпий $H_T - H_{298,15}$ исследуемого вольфрамата, а также значения средней теплоемкости \bar{C}_p , вычисленные по соотношению

$$\bar{C}_p = \frac{H_T - H_{298,15}}{T - 298,15} \quad (1)$$

Обработка экспериментальных результатов производилась методом наименьших квадратов. В связи с тем, что за последние годы ме-



тодам обработки калориметрических измерений уделяется значительное внимание [6—10], было сочтено целесообразным подробно изложить использованную нами процедуру обработки опытных данных.

Ранее [11] было высказано предположение, что средние теплоемкости \bar{C}_p , вычисленные по соотношению (1), являются равноточными. Для подтверждения данного предположения при выполнении работы [12] проведены серии измерений (по 4 опыта) \bar{C}_p стеклообразного SiO_2 при температурах 376,4 и 1587,3 К. Полученные результаты сведены в табл. 2, где $\bar{C}_p = \sum \bar{C}_{pi}/4$.

Проверка гипотезы о равноточности измерений \bar{C}_p при температурах 376,4 и 1587,3 К производилась по F -критерию [13]. Так как в обеих сериях измерений число степеней свободы $K_1 = K_2 = 3$, то можно написать

$$F_{\text{экс}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{\sum (\bar{C}_{p1} - \bar{C}_p)^2}{\sum (\bar{C}_{p2} - \bar{C}_p)^2} = \frac{0,2286}{0,0302} = 7,57$$

где S_1^2 и S_2^2 — выборочные дисперсии измерений \bar{C}_p при 376,4 и 1587,3 К.

В таблице значений функции $F_{\text{таб}}$, приведенной в [13], для уровня значимости $1-P=0,05$ и числа степеней свободы $K_1 = K_2 = 3$, находим: $F_{\text{экс}} = 7,57 < F_{\text{таб}} = 9,28$; следовательно, можно заключить, что между S_1^2 и S_2^2 не существует значимого различия, т. е. измеренные при различных температурах величины \bar{C}_p являются равноточными.

Таблица 1

Экспериментальные значения энтальпии и средней теплоемкости $\text{Sm}_2\text{WO}_{12}$ при высоких температурах (Мол. вес $\text{Sm}_2\text{WO}_{12} = 1278,25$; 1 кал = 4,1840 Дж)

ТК	$H_T - H_{298,15}$, кал/моль	\bar{C}_p , кал/ моль·град	ТК	$H_T - H_{298,15}$, кал/моль	\bar{C}_p , кал/ моль·град
374,0	7778	102,48	1081,5	97650	124,64
477,8	19140	106,52	1174,2	110330	125,93
580,8	31120	110,10	1266,7	124500	128,56
682,5	44370	115,44	1361,4	136800	128,65
786,7	57370	117,41	1467,9	152210	130,12
885,0	70200	119,61	1517,2	160520	131,67
987,6	84260	112,19	—	—	—

Таблица 2

Результаты измерений \bar{C}_p стеклообразного SiO_2 при температурах 376,4 и 1587,3 К

№ серии измерений	ТК	\bar{C}_p , кал/моль·град				\bar{C}_p , кал/моль·град
		11,88	11,26	11,57	11,35	
1	376,4	11,88	11,26	11,57	11,35	11,52
2	1587,3	15,99	15,80	15,89	16,02	15,93

Функции $H_T - H_{298,15} = f(T)$ и $C_p = C_p(T)$ обычно аппроксимируются известными интерполяционными уравнениями Майера—Келли (14, 15).

$$H_T - H_{298,15} = a \cdot T + b \cdot T^2 + c \cdot T^{-1} + d, \quad (2)$$

$$C_p = a + 2b \cdot T - cT^{-2}, \quad (3)$$



где a, b, c и d — постоянные в рассматриваемом температурном интервале. Так как при $T=298,15$ К разность $H_c - H_{298,15} = 0$, то после деления обеих частей уравнения (2) на разность $T-298,15$ получаем уравнение температурной зависимости средней теплоемкости:

$$\bar{C}_p = a' + b \cdot T + c' \cdot T^{-1}, \quad (4)$$

$$a' = a + b \cdot 298,15 \quad (5)$$

$$c' = -\frac{c}{298,15} \quad (6)$$

Будем исходить из следующих предположений [6]: 1) температура T измеряется точно и ошибки измерения присущи только значениям \bar{C}_p , 2) ошибки измерения \bar{C}_p случайны и распределены нормально. Тогда исходя из уравнения (4), процедура метода наименьших квадратов требует минимизации выражения [16]

$$\sum_{i=1}^{i=n} (C_{pi} - a' - b \cdot T - c' \cdot T^{-1})^2, \quad (7)$$

где n — число опытов в данной серии измерений.

Задача отыскания наилучших оценок постоянных a', b и c' сводится к решению следующей системы нормальных уравнений:

$$\begin{aligned} na' + A_{12}b + A_{13}c' &= g_1, \\ A_{12}a' + A_{22}b + nc' &= g_2, \\ A_{13}a' + nb + A_{33}c' &= g_3, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} A_{12} &= [T]; \quad A_{13} = [T^{-1}]; \quad A_{22} = [T^2]; \quad A_{33} = [T^{-2}], \\ g_1 &= [\bar{C}_p]; \quad g_2 = [\bar{C}_p T]; \quad g_3 = [\bar{C}_p / T]. \end{aligned}$$

Под знаком [] подразумевается Σ , как это обычно принято в методе наименьших квадратов [16].

Значения коэффициентов a', b и c' определялись по известным формулам Крамера [17]:

$$a' = \frac{\det(A_1)}{\det(A)}; \quad b = \frac{\det(A_2)}{\det(A)}; \quad c' = \frac{\det(A_3)}{\det(A)}. \quad (9)$$

Значения детерминантов вычислялись по уравнениям:

$$\begin{aligned} \det(A_1) &= g_1 M_6 + g_2 M_2 + g_3 M_1, \\ \det(A_2) &= g_1 M_2 + g_2 M_4 + g_3 M_5, \\ \det(A_3) &= g_1 M_1 + g_2 M_5 + g_3 M_3, \\ \det(A) &= A_{13} M_1 + n M_5 + A_{33} M_3 \end{aligned} \quad (10)$$

где под $M_1, M_2, M_3, M_4, M_5, M_6$ обозначены следующие миноры:

$$\begin{aligned} M_1 &= n A_{12} - A_{13} \cdot A_{22}, \\ M_2 &= n A_{13} - A_{12} \cdot A_{33}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}M_3 &= nA_{22} - A_{12}^2, \\M_4 &= nA_{33} - A_{13}^2, \\M_5 &= A_{12} \cdot A_{13} - n^2, \\M_6 &= A_{22} \cdot A_{33} - n^2.\end{aligned}$$

Используя найденные на основании (9) значения постоянных a' , b и c' , далее определяем величины коэффициентов a и c по уравнениям (5) и (6), а параметр d находим из выражения:

$$d = -a \cdot 298,15 - b \cdot (298,15)^2 - c/298,15.$$

Выборочная дисперсия (S_0^2) отдельного измерения \bar{C}_p , характеризующая разброс экспериментальных величин $\bar{C}_{pi}^{эк}$ относительно вычисленных из уравнения (4) значений \bar{C}_{pi}^{yp} , определялась по формуле [16]:

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{C}_{pi}^{эк} - \bar{C}_{pi}^{yp})^2}{n-m}, \quad (12)$$

где m —число параметров в уравнении (4), ($m=3$).

Доверительный интервал (5) сглаженных (т. е. вычисленных по интерполяционным уравнениям (4), (3) и (2)) величин термодинамических функций \bar{C}_p , C_p и $H_1 - H_{298,15}$, обозначенный нами общим символом Φ , может быть найден по соотношению [16]:

$$S(\Phi) = t(P, K) S_0 \left[-\frac{\det(C_{ff})}{\det(A)} \right]^{1/2}, \quad (13)$$

где под C_{ff} подразумевается следующая матрица:

$$C_{ff} = \begin{vmatrix} 0 & \hat{f}_1 & \hat{f}_2 & \hat{f}_3 \\ \hat{f}_1 & n & A_{12} & A_{13} \\ \hat{f}_2 & A_{12} & A_{22} & n \\ \hat{f}_3 & A_{13} & n & A_{33} \end{vmatrix}$$

а под $t(P, K)$ —двусторонний критерий Стьюдента [13] для уровня значимости $1-P=0,05$ и числа степеней свободы $K=n-3$.

Функция Φ определяется соотношением [16]:

$$\Phi = -\frac{\det(C_{gf})}{\det(A)}, \quad (14)$$

где под C_{gf} обозначена следующая матрица:

$$C_{gf} = \begin{vmatrix} 0 & \hat{f}_1 & \hat{f}_2 & \hat{f}_3 \\ g_1 & n & A_{12} & A_{13} \\ g_2 & A_{12} & A_{22} & n \\ g_3 & A_{13} & n & A_{33} \end{vmatrix}.$$

Разлагая детерминант матрицы C_{gf} по элементам первой строки, находим:

$$\det(C_{gf}) = -\det(A_1) \cdot \hat{f}_1 - \det(A_2) \cdot \hat{f}_2 - \det(A_3) \cdot \hat{f}_3. \quad (15)$$



Подставляя (15) в (14) и учитывая соотношения (9), получаем связь между элементами окаймления f_1, f_2 и f_3 и соответствующей динамической функцией Φ в виде уравнения:

$$\Phi = a' \cdot f_1 + b \cdot f_2 + c' \cdot f_3. \quad (16)$$

Значения элементов окаймления f_1, f_2 и f_3 для функций

$$\bar{C}_p = \bar{C}_p(T), \quad C_p = C_p(T) \text{ и } H_1 - H_{298,15} = f(T)$$

приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения элементов окаймления f_1, f_2, f_3 для различных термодинамических функций

Φ	f_1	f_2	f_3
\bar{C}_p	1	T	T ⁻¹
C_p	1	2T-298,15	298,15/T ²
$H_1 - H_{298,15}$	T-298,15	T(T-298,15)	1-298,15/T

Детерминант матрицы C_{ff} имеет вид:

$$\det(C_{ff}) = -2f_1 \cdot f_3 \cdot M_1 - 2f_1 \cdot f_2 \cdot M_2 - f_3^2 \cdot M_3 - f_2^2 \cdot M_4 - 2f_2 \cdot f_3 \cdot M_5 - f_1^2 \cdot M_6. \quad (17)$$

Подставляем (17) в выражение (13) и получаем окончательный вид уравнения для расчета доверительного интервала сглаженных значений термодинамических функций при высоких температурах:

$$S(\Phi) = t(P, K) D_0 (N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots + N_6 \cdot M_6)^{1/2}, \quad (18)$$

где $D_0 = S_0 [\det(A)]^{-1/2}$;

$$N_1 = 2f_1 \cdot f_3; \quad N_2 = 2f_1 \cdot f_2; \quad N_3 = f_3^2; \quad N_4 = f_2^2; \quad N_5 = 2f_2 \cdot f_3; \quad N_6 = f_1^2;$$

Так как N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 и N_6 являются только функциями температуры, то представляется возможным табулировать их значения для кратных величин температур, вследствие чего значительно сокращается объем вычислений.

Таблица 4

Сглаженные значения энтальпии, средней и истинной теплоемкости $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ при высоких температурах

T, K	\bar{C}_p	$S(\bar{C}_p)$	$H_1 - H_{298,15}$	$S(H)$	C_p	$S(C_p)$
	кал/моль·град		кал/моль		кал/моль·град	
298,15	95,73	2,65	0	0	95,74	2,65
400	103,30	1,28	10520	131	109,33	0,82
500	108,29	0,81	21850	164	116,88	1,15
600	112,06	0,75	33820	226	122,23	1,22
700	115,14	0,77	46270	308	126,53	1,08
800	117,79	0,75	59110	378	130,26	0,89
900	120,15	0,71	72310	427	133,67	0,88
1000	122,31	0,64	85840	452	136,88	1,13
1100	124,32	0,59	99080	473	139,96	1,61
1200	126,22	0,59	113830	530	142,94	2,17
1300	128,04	0,66	128270	663	145,87	2,77
1400	129,79	0,80	143000	881	148,74	3,40
1500	131,48	0,99	158020	1191	151,59	4,04



Выражение (19) для расчета доверительного интервала сглаженных величин энтальпий после подстановки соответствующих значений функций f_1 , f_2 и f_3 значительно упрощается и принимает вид:

$$S(H_1 - H_{298,15}) = S(H) = (T - 298,15) \cdot S(\bar{C}_p). \quad (19)$$

На основании вышеизложенного были обработаны экспериментальные данные по \bar{C}_p для Sm_6WO_{12} , приведенные в табл. 1; получены следующие результаты: $A_{12} = 12643,3$; $A_{13} = 1600795 \cdot 10^{-8}$; $A_{33} = 24200185 \cdot 10^{-12}$; $A_{22} = 14011733$; $g_1 = 1563,32$; $g_2 = 1562281,897$; $g_3 = 1,857692249$; $M_1 = -59936,2$; $M_2 = -0,097866685$; $M_3 = 22299494$; $M_4 = 5,834794 \cdot 10^{-5}$; $M_5 = 33,393314$; $M_6 = 170,086531$; $\det(A) = 14,30927$; $\det(A_1) = 1661,0534$; $\det(A_2) = 0,19322708$; $\det(A_3) = -104093,084$; $a' = 116,08$; $b = 13,5 \cdot 10^{-3}$; $c' = -7,27 \cdot 10^3$; $a = 112,05$; $c = 21,68 \cdot 10^5$; $d = -41879$; $S_0 = 0,79$; $t(P = 0,95; K = 10) = 2,228$.

Таким образом, уравнения (2), (3) и (4) для Sm_6WO_{12} в интервале температур 298,15—1517,2 К будут иметь следующий вид:

$$H_1 - H_{298,15} = 112,05 \cdot T + 13,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 21,68 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 41879 \text{ кал/моль}$$

$$C_p = 112,05 + 27,0 \cdot 10^{-3} \cdot T - 21,68 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

$$\bar{C}_p = 116,08 + 13,5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,27 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

В табл. 4 с шагом 100° в интервале 298,15—1500 К представлены вычисленные из интерполяционных уравнений (2), (3) и (4) сглаженные значения энтальпии, истинной и средней теплоемкости Sm_6WO_{12} , а также рассчитанные по соотношениям (18) и (19) доверительные интервалы названных термодинамических функций.

Институт металлургии им. 50 летия СССР АН ГССР Поступило 8.VI.1977

ა. ნადირაძე, ი. ოზიამ, ზ. ცაპარიშვილი

შეადგინო მეთოდით სამართვის ვოლფრაამის — Sm_6WO_{12} —
 მაღალტემპერატურული ენთალპიისა და სითბოტევადობის
 გამოკვლევა

რ ე ზ ი უ მ ე

მასიურ კალორიმეტრში იზოთერმული გარსაცმით 298,15–1517,2 К ტემპერატურულ ინტერვალში შერევის მეთოდით განსაზღვრულია Sm_6WO_{12} ენთალპია ($H_1 - H_{298,15}$); საშუალო (\bar{C}_p) და ჰემპარიტი სითბოტევადობები. ცდების შედეგები დამუშავებულია უმცირეს კვადრატთა მეთოდით. აღნიშნული თერმოდინამიკური ფუნქციებისათვის მიღებულია ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების შემდეგი ინტერპოლაციური განტოლებები:

$$H_1 - H_{298,15} = 112,05 \cdot T + 13,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 21,68 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 41879 \text{ კალ/მოლი};$$

$$C_p = 112,05 + 27,0 \cdot 10^{-3} \cdot T - 21,68 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ კალ/გრად} \cdot \text{მოლი};$$

$$\bar{C}_p = 116,08 + 13,5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,27 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} \text{ კალ/გრად} \cdot \text{მოლი}.$$

აღწერილია ექსპერიმენტული მონაცემების დამუშავების მეთოდიკა და მოცემულია თერმოდინამიკური ფუნქციების საშუალო მნიშვნელობათა დასაშვები ინტერვალის გამოსათვლელი ფორმულები.

STUDIES OF HIGH TEMPERATURE ENTHALPY AND HEAT CAPACITY
 FOR SAMARIUM TUNGSTATE, $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$, BY METHOD OF MIXING

Summary

In a massive calorimeter with an isothermal casing enthalpy ($H_T - H_{298.15}$), averaged (\bar{C}_p) and true heat capacity of $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ were determined in the temperature range 298.15—1517, 2K. The results of the measurements were treated by the least square method. The following interpolation equations for the above-mentioned thermodynamical function temperature dependences were obtained.

$$H_T - H_{298.15} = 112.05 \cdot T + 13.5 \cdot 10^{-3} T^2 + 21.68 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 41879 \text{ cal/mole}$$

$$C_p = 112.05 + 27.0 \cdot 10^{-3} \cdot T - 21.68 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ cal/degree.mole}$$

$$C_p = 116.08 + 13.5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.27 \cdot 10^3 \cdot T^{-2} \text{ cal/degree.mole}$$

The procedure of treatment of the experimental results has been described and the formulas for calculation of the confidence interval for the smoothed values of the thermodynamical functions are given.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Chang L. L., Phillips B. Inorgan. Chem, 3, № 12, (1792) 1964.
2. Chang L. L., Scroger M. G., Phillips B. J. Inorgan Nucl. Chem., 28, № 10, 1179 (1966).
3. Цагарейшვილი Д. Ш., Гвелესიანი Г. Г. Ж. неорг. химии, 10, 319 (1965).
4. Цагарейшვილი Д. Ш., Гвелესიანი Г. Г. Тр. Груз. ин-та металлургии, 14, 187 (1965).
5. Цагарейшვილი Д. Ш., Гвелესიანი Г. Г., Яшвили Т. С. Ж. физ. химии, 43, 882 (1969).
6. Корнилов А. Н., Соколов В. А. Ж. физ. химии, 41, 12, 3102 (1967).
7. Корнилов А. Н., Степина Л. Б., Соколов В. А., Ж. физ. химии, 46, № 3, 593 (1972).
8. Ландия Н. А. Сообщения АН ГССР, 60, № 2, 341 (1970).
9. Ландия Н. А. Сообщения АН ГССР, 60, № 3, 593, (1970).
10. Ландия Н. А. Сб. V Всесоюзная конференция по калориметрии, Москва, МГУ, 1971, стр. 327.
11. Цагарейшვილი Д. Ш., Гвелესიანი Г. Г., Орловский В. П., Беляевская Т. В., Ренко В. П. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 8, № 10, 1790, (1972).
12. Махарадзе И. А., Бараташвили И. Б., Цагарейшვილი Д. Ш., Гвелესიანი Г. Г. Изв. АН СССР, Неорг., материалы, 11, № 4, 599 (1975).
13. Доерфель К. Статистика в аналитической химии, «Мир», М., 1969.
14. Maier G., Kelley K. K. J. Amer. Chem. Soc., 52, 3243 (1932).
15. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines, Bull. 584 (1960).
16. Ленник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. Физматгиз, М., 1962.
17. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике, М., 1955.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.66:547.912

Л. Ф. ТОПУРИДZE, Г. Ш. ХИТИРИ, Л. Д. МЕЛИКАДZE

ИССЛЕДОВАНИЕ САМГОРСКОЙ НЕФТИ

Изучение нефтей новых перспективных месторождений Грузии представляет большой интерес с точки зрения выбора путей их целесообразной переработки. В этом отношении нами исследована нефть Самгорского месторождения ГССР, из скважины № 7 (согласно расширенной программе изучения нефтей, принятой на Всесоюзной конференции в г. Грозном в апреле 1975 г.).

Физико-химическая характеристика самгорской нефти, приведенная в таблице 1, показывает, что исследуемая нефть характеризуется весьма малым содержанием серы (менее 0,5%), что придает ей ценные сырьевые качества, и согласно ГОСТ 912-66 классифицируется как малосернистая. По содержанию смолистых веществ и парафина самгорская нефть относится к малосмолистым и высокопарафинистым нефтям.

Высокое содержание легких фракций, малая смолистость, низкое содержание поверхностно-активных веществ — органических кислот и малая вязкость обуславливают незначительное содержание в нефти воды и механических примесей, что исключает необходимость применения особых мер для ее обезвоживания и удаления примесей.

В таблице 2 приведены результаты разгонки самгорской нефти при атмосферном давлении и под вакуумом в аппарате АРН-2 и изучения физических свойств полученных фракций. Как видно, по фракционному составу самгорская нефть характеризуется высоким содержанием светлых фракций.

Значения плотности в таблице приводятся после пересчета на стандартные условия ρ_4^{20} [1].

Групповой углеводородный состав фракций, выкипающих до 200°C, устанавливали определением критической температуры растворения в анилине до и после удаления ароматических углеводородов [2] 98% серной кислотой. Результаты анализа приведены в таблице 3.

Групповой углеводородный состав 50°-ных фракций, выкипающих при температуре выше 200°C, определяли ускоренным адсорбционным методом, описанным в [3]. В качестве адсорбента применяли силикагель марки АСК. Результаты приводятся в таблице 4. Структурно-групповой состав фракций, выкипающих выше 200°C, определяли также методами ИК- и УФ-спектроскопии (табл. 5) и $n-d-M$ [4] (табл. 6).

Состав парафино-нафтеновой части фракций, выкипающих выше 200°C, полученных в результате адсорбционного разделения на силикагеле, исследовали методом максимальных анилиновых точек [2] (табл. 7).

Исследовались также 50°-ные фракции, выкипающие выше 350°C на содержание парафинов методом вымораживания в смеси с жидким растворителем [5]. Ввиду того, что присутствие асфальто-смолистых веществ мешает кристаллизации парафинов и затрудняет их определение, исследуемые образцы предварительно очищались от асфальто-смолистых веществ адсорбционным методом. В результате содержание парафинов во фракциях: 350—400° — 12,3%, 400—450° — 13,4%. 450—500° — 9,03%.

Физико-химическая характеристика самгорской нефти

Таблица I

Исследуемое свойство	
Плотность ρ_{40}	0,8373
Молекулярный вес (эбулиоск.)	358
Вязкость сСт при 10°C	7,997
20°C	4,69
30°C	3,89
40°C	3,224
50°C	2,6
Температура застывания, °C	3
Температура вспышки, °C	-23
Давление насыщенных паров при 38°C	189 мм рт. ст.
при 50°C	286 мм рт. ст.
Содержание серы, %	0,17
азота	0,13
углерода	87,00
водорода	12,70
Содержание, вес. %:	
асфальтенов	0,95
смола силикагелевых	6,97
смола акцизных	6,0
парафина с температу-	14,71
рой застывания	38,2
механических примесей	0,013
воды	следы
Зольность, %	0,0018
Содержание ванадия, в золе, %	0,47
никеля,	1,6
Коксуемость, %	1,79
Кислотное число, мг КОН/г нефти	0,028
Выход светлых фракций (в объемных %)	
35—200°C	38,0
35—350°C	71,2

Детонационные свойства бензинов, определенные моторным способом на Батумском нефтеперерабатывающем заводе до и после до-

бавления 0,41 г тетраэтилсвинца (ТЭС) на 1 кг фракции, а также содержание серы (ламповым методом) приведены в таблице 8.



Таблица 2

Характеристика фракций самгорской нефти

Температура отбора фракции, °С	Выход фракций		n_D^{20}	ρ_4^{20}	Молекулярный вес	Температура застывания, °С
	объемный %	весовой %				
35—62	1,5	1,2	1,3803	0,6640	—	—
62—95	7,2	6,2	1,3995	0,6973	—	—
95—122	9,2	8,0	1,4083	0,7289	—	—
122—150	7,8	7,0	1,4195	0,7516	—	—
150—200	12,1	11,37	1,4380	0,7874	—	—
200—250	14,0	14,5	1,4598	0,8269	196,4	-20°
250—300	12,0	12,2	1,4720	0,8488	255,4	3,5°
300—350	7,4	7,7	1,4846	0,8699	296,4	16,5°
350—400	7,2	7,2	1,4839*	0,8854	339,5	29,7°
400—450	8,2	8,8	1,4967*	0,9038	434,3	34,5°
450—500	6,7	7,3	1,5060*	0,9202	444,0	33,5°

* n_D определялись при 40°С.

По результатам исследования группового состава бензиновых фракций, перегоняемых до 200°С (см. табл. 7), в них преобладает содержание парафиновых углеводородов. Ароматические углеводороды содержатся в весьма небольших количествах, а нафтеновые углеводо-

Таблица 3

Определение группового углеводородного состава фракций, выкипающих до 200°С, методом анилиновых точек

Фракция, °С	Критическая температура растворения в анилине, °С		Содержание, вес. %		
	до сульфирования	после сульфирования	ароматических углеводородов	нафтеновых углеводородов	парафиновых углеводородов
62—95	59,8	63,3	4,0	18,5	77,5
95—122	58,4	62,7	5,2	25,8	68,9
122—150	60,7	66,3	6,9	31,2	61,9
150—200	65,2	72,3	10,9	25,4	63,7

роды занимают промежуточное положение. В связи с этим, низкое качество бензиновых фракций является вполне закономерным. Как видно, бензиновые фракции самгорской нефти обладают низким октановым числом (47 единиц фракции 30—180°С) и низкой восприимчивостью к ТЭС. Добавление 0,41 г ТЭС на 1 кг бензиновой фракции 30—180°С повышает октановое число до 53,4 единиц. Следовательно, 5. Серия химическая, т. 5, № 1

Групповой углеводородный состав фракций самгурской нефти,
 определенный адсорбционным методом

Таблица 4

Фракция, °С	Метано-нафтеновые углеводороды		Легкие ароматические углеводороды		Средние ароматические углеводороды		Тяжелые ароматические углеводороды		Сумма ароматических углеводородов, вес. %	Промежуточные фракции и смолы	
	n_D^{20}	Выход, вес. %	n_D^{20}	Выход, вес. %	n_D^{20}	Выход, вес. %	n_D^{20}	Выход, вес. %		n_D^{20}	Выход, вес. %
200—250	1,4467	81,63	1,5015	12,38	1,5677	3,33	—	—	15,71	1,5164	2,44
250—300	1,4533	79,74	1,4956	8,5	1,5789	4,86	1,5923	4,94	18,3	1,5270	1,93
300—350	1,4584	81,86	1,5288	6,28	1,5686	10,26	1,5993	1,24	17,78	1,5163	0,33
350—400	1,4550*	83,6	1,5190	3,79	1,5667	5,72	1,6107	5,41	14,89	—	1,44
400—450	1,4775*	84,95	—	—	—	—	1,5961*	9,37	9,37	—	5,66
450—500	1,4720*	89,5	1,5073*	12,83	1,5399	4,85	1,6000*	18,60	35,77	—	4,71

* n_D определяется при 40°С.

Структурно-групповой состав фракций, определенный методом ИВ- и УФ-спектроскопии

50°-ные фракции самгоской нефти	Молек. вес	Содержание в структуре, %			Содержание ароматических углеводородов, вес. %								
		C _А	C _Н	C _с	бензол-ных	нафтали-новых	фенант্রে-новых	интраце-новых	христов-ных	1,25А, 3,45Ф.	пирено-ных	Производных бензо-флуорена, бензин-рена, пиритена	
200—250	196,1	12,9	26,8	60,3	11,5	7,9	2,7	0	—	—	—	—	
250—300	255,4	13,0	26,7	60,3	9,6	7,9	4,8	0	—	—	—	—	
300—350	296,4	12,9	34,1	53,0	11,7	10,9	11,9	0,5	—	—	—	—	
350—400	330,5	12,9	28,2	58,9	—	5,8	5,7	0,7	0,6	3,6	4,6	0	
400—450	434,4	9,1	43,8	47,1	—	4,1	3,9	0,8	1,7	4,1	4,7	0	
450—500	444,0	24,9	14,7	60,4	—	9,8	8,8	—	2,8	1,2	4,5	0,1-бензпиреновых 0,1-пиритеновых	

Таблица 6

Структурно-групповой состав, определенный методом n-d-M

Фракция, °С	Содержание углерода в различных структурах, в %				Содержание колец		
	C _{аром.}	C _{нафт.}	C _{фенант.}	C _{колл.}	K _А	K _Н	K _с
200—250	8,92	33,5	57,91	42,48	0,22	0,83	1,07
250—300	10,49	29,41	60,09	39,9	0,3318	1,038	1,37
300—350	14,27	25,53	60,19	39,81	0,523	1,166	1,689
350—400	5,86	39,72	54,42	45,58	0,2308	2,0726	2,3034
400—450	15,97	23,28	60,75	39,25	0,8399	1,7626	2,6025
450—500	19,31	22,09	58,60	41,40	1,0693	1,7771	2,8404

без соответствующего реформирования получить товарный бензин из самгорской нефти не удается.



Таблица 7

Состав парафино-нафтеновой части фракции

Метано-нафтеновая часть, полученная из фракции	Максимальная анилиновая точка, °С	Содержание, вес. %	
		нафтенов	парафинов
200—250°	82,6	13,48	68,15
250—300°	90,7	8,98	70,76
300—350°	95,6	16,44	65,42
350—400°	102,8	13,60	71,49
400—450°	103,6	38,0	52,5
450—500°	113,8	13,5	50,7

Судя по содержанию нафтеновых и парафиновых углеводородов (табл. 7), а также незначительного содержания серы (табл. 8) фракция, выкипающая до 122°С, является удовлетворительным сырьем для каталитического реформирования.

Таблица 8

Детонационные свойства бензиновых фракций

Фракция		Октановое число, опред. моторным методом		Сера, %
Т-ра отбора фракции, °С	выход, %	в чистом виде	с 0,41 г ТЭС на кг топлива	
30—62	1,5	69,6	77,2	0,0071
30—85	8,0	63,6	71,2	0,0072
85—180	30,16	43,3	47,5	0,0095
30—180	34,0	47,0	53,4	0,0101

Результаты исследования фракций реактивного топлива и керосина приводятся в таблицах 9, 10.

Таблица 9

Фракции реактивного топлива

Фракция °С	Выход, вес. %	ρ_D^{20}	ρ_4^{20}	ν^{20} сСт	Т-ра начала кристаллизации	Сера общая, %	Максимальная анилиновая точка, °С		Содержание аромат. уг-дов, % методом сульфирования
							до сульфирования	после сульфирования	
120—230	20,3	1,4310	0,7722	1,254	-62,5	0,056	63,1	70,9	18,5
120—240	22,2	1,4333	0,7815	1,431	-53,0	0,053	63,2	73,3	22,0

Физико-химические показатели фракций реактивных топлив (табл. 9) дают основание заключить, что фракция, перегоняемая в интервале 120—230°С, удовлетворяет основным требованиям (ГОСТ 10227—62) на реактивное топливо марки ТС-1, в то время, как фрак-



ция, перегоняемая в интервале 120—240°C, по температуре кристаллизации и содержанию ароматических углеводородов не удовлетворяет стандартам. Путем частичной депарафинизации и деароматизации указанную фракцию, видимо, можно подвести к стандартным условиям реактивного топлива.

Таблица 10

Фракции керосина

Фракция, °С	Выход, вес. %	ρ_D^{20}	ρ_4^{20}	Сера, %
150—280	26,68	1,4488	0,8076	0,071
150—320	36,50	1,4539	0,8154	0,075

В таблице 10 приведены показатели керосиновых фракций, из которых, согласно указанным свойствам и содержанию малого количества серы, видимо можно получить осветительный керосин.

Таблица 11

Фракции дизельного топлива

Фракция, °С	Выход, вес. %	ρ_D^{20}	ρ_4^{20}	$\nu_{\text{с.с.}}$	Апильно-вая точка, °С	Дизельный индекс	Температура, °С		Сера, %
							застывания	помутнения	
180—350	34,06	1,4640	0,8333	4,70	73,5	61,6	-18,0	-7,5	0,065
230—350	27,77	1,4682	0,8407	5,65	75,1	60,2	-12,5	-3,5	0,083
240—350	25,38	1,4675	0,8390	5,66	76,5	61,4	-11,5	-3,8	0,06

Из таблицы 11 видно, что фракция, перегоняемая в интервале 180—350°C, имеет высокий дизельный индекс, относительно низкую температуру застывания (-18°C) и незначительное содержание се-

Таблица 12

Характеристика остатков разной глубины отбора

Остаток после отбора выше °С	Выход, вес. %	ρ_4^{20}	Вязкость ВУ при			Температура, °С			Коксуемость, %	Зольность, %	Сера, %	Глубина проикювления иглы при 25°C, см	Растяжимость при 25°C, см	
			50°	80°	100°	вспышки	застывания	размягчения К и Ш						
			не течет											
350	31,0	0,9281	12,7	3,7	2,2	226	25	31	6,8	0,04	0,25			
450	14,7	0,9805	не течет			25,5	294	33	41	13,0	0,06	0,38	27	53
500	7,4	1,0566	не течет				327	40	93	16,5	0,07	0,20	4,0	100

ры. Следовательно, из нее можно вырабатывать дизельное топливо марки «Л», соответствующее ГОСТ 305—62. Фракции, перегоняемые в интервале 230—350° и 240—350°C, требованиям стандарта не удовлетворяют.



Масляные дистилляты, перегоняемые выше 350°C, характеризуются высоким содержанием парафинов и, следовательно, высокими температурами застывания (табл. 2). Однако, судя по структурно-групповому составу (табл. 4—6), фракции 350—450° после депарафинизации должны дать качественные сорта смазочных масел.

Из данных таблицы 12 видно, что все остатки перегонки выше 350°C, 450°C и 500°C являются малосернистыми и в этом отношении весьма ценными продуктами. По своим показателям остаток после отбора фракции до 350°C пригоден для получения топочных мазутов марок 40, 100 и 200 по ГОСТ 1085—63, а остатки после отбора фракции до 450°C и 500°C могут использоваться в качестве сырья для деструктивной переработки или производства масел. Остаток после отбора фракции до 450°C и некоторого разбавления с целью снижения вязкости ВУ₁₀₀ с 25,5 до 9 может дать также топочный мазут марки 200.

Остаток перегонки выше 450°C по глубине проникновения иглы при 25°C, растяжимости при 25°C, температуре размягчения и температуре вспышки соответствует нормам дорожного битума марки БНД 40/60 (по ГОСТ 11954-66). Однако согласно расчетной формуле (ГОСТ 11954-66), указывающей по данным содержания в нефти асфальтенов, смол и парафинов, оптимальность ее состава с точки зрения производства дорожных битумов, самгорская нефть не является высококачественным сырьем для указанной цели.

В данном случае проявляется отрицательное влияние углеводородов парафинового ряда в исследованных остатках самгорской нефти. В связи с этим указанные остатки целесообразно направлять на вторичную переработку.

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

Поступило 11.V.1977

ლ. თოფუჩიძე, ბ. ხრტიანი, ლ. მელიქიძე

სამგორის ნავთობის კვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია სამგორის საბადოს ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები, დისტილატურ ფრაქციების ჯგუფური შედგენილობა და სასაქონლო თვისებები. დადგენილია, რომ სამგორის ნავთობი მიეკუთვნება მცარეგოგირდოვან, პარაფინული ნავთობების ჯგუფს, მსუბუქი ფრაქციების მაღალი შემცველობით.

ნ. პარაფინულ ნაზშირწყალბადთა მაღალი შემცველობის გამო, ბენზინის ფრაქციები ხასიათდება დაბალი თქტანის რიცხვით და ანტიდეტონატორის სუსტი მიმდებარებით, ხოლო ზეთის ფრაქციები კი მაღალი გამყარების ტემპერატურით, რის გამო მათვან, სათანადო გაკეთილშობილებისა და დეპარაფინიზაციის გარეშე, სტანდარტული პროდუქტების მიღება ვერ ხერხდება. აღნიშნული ნავთობის ფრაქცია გამოხდილი 120—230°-ის პირობებში, აკმაყოფილებს რეაქტიული ძრავებისათვის განკუთვნილი საწვავის TC—I-ის მიმართ წყენებულ მოთხოვნილებებს, ხოლო ფრაქცია 120—240° მოითხოვს ნაწილობრივ დეპარაფინიზაციასა და დეარომატიზაციას. რაც შეეხება სამგორის ნავთობის



180—350° ფრაქციის, იგი აკმაყოფილებს დიზელის საწვავის „Л“-ის მდინარით წაყენებულ მოთხოვნილებას.

აღსანიშნავია, რომ სამგორის ნავთობის 350—450° და 500°-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გამოხდის ნარჩენები წარმოადგენენ ზელსაყრელ ნედლეულს მეორადი გადამუშავებისათვის. ნარჩენი 350°-ზე ზევით აკმაყოფილებს 40, 100 და 200-ის მარკის მავუთების მიმართ წაყენებულ მოთხოვნილებებს.

დიზელის ფრაქციის სათანადო დეპარაფინიზაციის შედეგად მიიღება n-ალნავთობის პარაფინული ნახშირწყალბადები, რომელნიც ეფექტურ ნედლეულს წარმოადგენს მეცხოველეობის პროტეინული საკვების — საფუარი ცილების წარმოებისათვის.

L. F. TOPURIDZE, G. Sh. KHITIRI, L. D. MELIKADZE

STUDIES OF SAMGORI OIL

Summary

Physico-chemical properties of Samgori oil, its group composition and commercial properties of distillate fractions were studied. It was established that the studied oil belongs to low sulphur, low resin and high paraffin oils with high content of light fractions.

As a result of high content of paraffin hydrocarbons the benzine fractions of Samgori oil have low octane number and low susceptibility to TEL. Oil distillates are characterized by high temperature of solidification, as a result the standard products cannot be obtained from them without the corresponding deparaffining.

The fraction distilled in the temperature range 120—230° satisfies the requirements for jet fuel with the trade-mark TS-1, while the fraction 120—240° must have partial deparaffining and dearomatizing. The fraction distilled in the range 180—350° satisfies the standard requirements for diesel fuel of the trade-mark «L».

It should be noted that the residues after fractioning to 350°, 450° and 500° may be used as raw material for destructive reprocessing and production of oils. The residue after fractioning to 350° can be used for obtaining fuel masouts of the trade marks 40, 100 and 200.

It was established that from the point of view of road bitumens Samgori oil was of no interest.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Руководство по анализу нефтей. Под редакцией А. И. Богомолова и Л. И. Хотынцевой, Ленинград, 36, 1966.
2. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. Труды научно-исследовательского института Грознефти им. И. Косыра, 109, 115, 129, 1935.
3. Павлова С. Н., Дрицкая З. В., Гофман П. С. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, Москва, 51, 1955.
4. Ван-Нес К., Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ. Москва, 330, 1954.
5. Вознесенская Е. В., Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, Москва, 168, 1955.

УДК 621.357.7

М. И. КУРАШВИЛИ, Р. И. АГЛАДЗЕ, И. Г. ШАВОШВИЛИ

ПРОЦЕСС МАРГАНЦЕВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Блестящие гальванопокрытия за последнее время приобрели большой удельный вес в современной гальваностегии. Для многих распространенных гальванопокрытий имеется большое количество испытанных блескообразующих и выравнивающих добавок.

С целью изыскания эффективно действующих добавок на процесс марганцевания изучено влияние разных добавок со времени возникновения идеи о применении марганца в качестве гальванопокрытия [1—3]. Указанный вопрос не потерял интереса и в настоящее время. Из испытанных добавок на процесс марганцевания наиболее эффективное действие оказывают добавки веществ, содержащих серу (с валентностью ниже шести) и селена. Эти вещества известны как стабилизаторы α -марганцевых отложений. Варьируя концентрации этих веществ и другие параметры электролиза, исследователи достигали улучшения блеска и уменьшения шероховатости поверхности марганцевых покрытий [4—6]. Изучено также влияние трехвалентного мышьяка, как блескообразователя совместно с селенистой кислотой [7]. Эта группа исследователей считает, что наиболее эффективной, как блескообразователь, является добавка селената аммония. В присутствии этой добавки в количестве 1—5 г/л уже при $D_k = 5 \text{ А/дм}^2$, образуются ровные блестящие покрытия, содержащие около одного процента селена. При концентрациях селената аммония до 0,2 г/л блестящие марганцевые покрытия образуются только при высоких плотностях тока, и они обладают переходной структурой от неявнокристаллической в α -модификации [8]. Из органических добавок в электролите марганцевания были испытаны тноорганические соединения, глицерин и двухосновные органические кислоты [9—11].

С целью расширения списка эффективно действующих выравнивающих и блескообразующих добавок к электролиту марганцевания в данной работе были испытаны сульфадимезин, алюминон, гелнатин, норсульфазол и сульфаниламид.

Технологические изучения проводились в ячейке емкостью 500 мл в растворах, приготовленных из реактивных солей марки «ч» без дополнительной очистки. рН электролита во время процесса поддерживался с помощью автоматического блока титрования. Электролит перемешивался с помощью магнитной мешалки.

Для поляризационных изучений все растворы готовились из дважды перекристаллизованных солей. Электролиты подвергались дополнительной форэлектролитической очистке. В качестве катода применялась платина, покрытая слоем марганца. Поляризационные кривые снимались на потенциостате марки П-5848 в потенциостатическом режиме, в стандартной ячейке, прилагаемой к потенциостату.

В результате исследования было установлено, что эти вещества эффективно влияют на процесс электрокристаллизации марганца.

В электролите марганцевания (35 г/л Mn^{++} , 150 г/л $(NH_4)_2SO_4$ и 0,15 г/л $(NH_4)_2SeO_4$ по селену) были изучены зависимости выхода по току марганца от концентрации вышеуказанных добавок (рис. 1а). Во всем интервале изучаемых концентраций добавок, осадки получаются блестящими. На концентрациях, обеспечивающих максимальные выходы марганца по току при данной добавке, было изучено влияние pH электролита на выход по току марганца (рис. 1б). Во всем интервале изучаемых значений pH осадки получаются ровными и блестящими. При низких значениях pH осадки легко отстаиваются от основы в виде лепестков. На них, видимо, сказывается сильное наводороживание и увеличение внутреннего напряжения [12]. Были также уточнены интервалы плотностей тока, обеспечивающие наилучшие результаты по выходу марганца по току (рис. 1в).

С целью создания определенного представления о влиянии вышеприведенных добавок на электроосаждение марганца были изучены поляризационные кривые марганцевого электрода, полученного электроосаждением на платиновой основе из растворов марганцевания, как без, так и в присутствии перечисленных добавок, в концентрациях, обеспечивающих максимально высокие выходы марганца по току.

Марганцевые электроды, полученные без (рис. 2, кривая 1) и в присутствии добавок сульфадимезина, норсульфазола, гелиантина (рис. 2, кривые 2, 3, 4), ведут себя по разному в растворе $(NH_4)_2SO_4$ —150 г/л. Наиболее трудно водород выделяется на марганцевой основе, осажденной в присутствии гелиантина. Анодные кривые этой основы также отличаются торможением реакций ионизации марганца. Из полученных данных вытекает, что для изучения эффекта влияния вышеуказанных добавок на процесс марганцевания, нужно исключить эф-

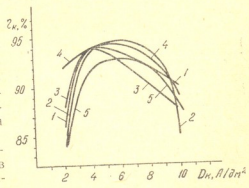
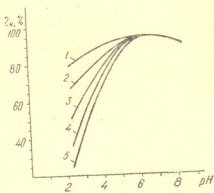
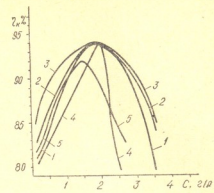


Рис. 1. Влияние а — концентрации добавок, б — pH электролита, в — плотности тока на выход по току марганца в электролите состава (г/л): Mn^{++} —35 (в виде $MnSO_4$); $(NH_4)_2SO_4$ —150; $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15 (по селену); с добавками: 1 — сульфадимезина, 2 — норсульфазола, 3 — сульфаниламида, 4 — гелиантина, 5 — алюминона

а

б

в

факты, связанные с образованием разнообразных марганцевых осадков, ведущих себя по-разному при поляризационных измерениях. Поэтому изучение влияния данной добавки в дальнейшем проводилось на основах, полученных из раствора марганцевания в присутствии

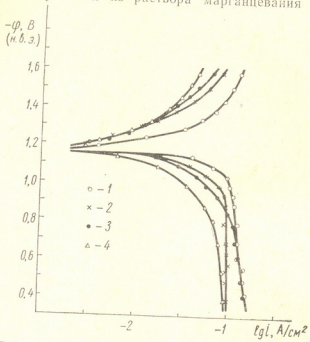


Рис. 2. Поляризационные кривые марганца в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 150 г/л, осажденного из электролитов (г/л): Mn^{++} — 35; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 150; $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ — 0,15 (по селену) 1. без добавки; 2. сульфадимезина — 2; 3. норсульфазола — 2; 4. гелиантина — 2 г/л

той же добавки в концентрациях, обеспечивающих максимальный выход марганца по току. Полученные на таких основах поляризационные кривые показывают, что в растворе сульфата аммония (150 г/л) в присутствии добавки замечается некоторое повышение поляризации, представленное на рис. 3, на примере норсульфазола и гелиантина (такая же картина наблюдается и в присутствии остальных добавок). Это косвенно показывает, что выбранные нами добавки адсорбируются на поверхности катода и обуславливают возникновение блеска марганцевого осадка [13, 14]. Одновременное присутствие SeO_4^{2-} с данной добавкой в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ практически не меняет ход поляризационных кривых.

Общие поляризационные кривые, полученные в электролите состава Mn^{++} — 40 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 150 г/л, как на электроде, осажденном из обычного (с содержанием SeO_4^{2-} — 0,15 г/л) электролита марганцевания, так и в присутствии в нем вышеуказанных добавок показали следующее: катодные кривые с характерным изгибом в присутствии добавки сдвигаются в сторону уменьшения скоростей реакции, а в присутствии и селенат-иона изгиб на катодной кривой



исчезает (рис. 4). На рисунке общие явления для всех добавок на примере гелиантина. Общей характерной чертой для всех речисленных добавок является также некоторое торможение анодного процесса.

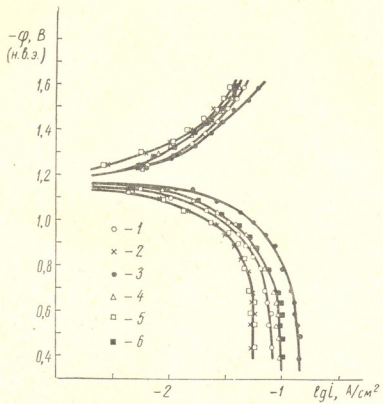


Рис. 3. Поляризационные кривые марганца, осажденного из электролита состава (г/л): Mn^{++} —35, $(NH_4)_2SO_4$ —150, $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15; с добавкой: 1, 4, 6—гелиантина—2; 2, 3, 5 — норсульфазола — 2; в растворе $(NH_4)_2SO_4$ —150; 3 — без добавки, 4 — с добавкой — гелиантина 2; 5 — норсульфазола — 2; 6 — галиантина — 2; $(NH_4)_2SeO_4$ — 0,15; 2 — норсульфазола 2 и $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15 г/л

Выше было указано, что блестящие марганцевые покрытия, полученные при высоких плотностях тока из растворов, содержащих $(NH_4)_2SeO_4$ до 0,2 г/л, обладают переходной структурой от неянокристаллической в α -модификации [8]. Если представить адсорбцию добавки как покрытие части площади электрода, то становится очевидным, что на остальной площади электрода повышается реальная плотность тока и наши данные, таким образом, находились бы в полной корреляции с данными работы [8], если бы в нашем случае выход по току марганца не увеличивался. В этой же работе указано, что в присутствии $(NH_4)_2SeO_4$ в количестве 1—5 г/л образуются ровные блестящие покрытия, содержащие повышенное количество Se, и выход по току марганца достигает 90—93%. Вышесказанное может



означать, что применяемые нами органические добавки близоруко селенат-ионы или продукты их восстановления в непосредственной близости к электроду, что, видимо, вызывает увеличение концентрации селена в прикатодном слое и является причиной повышения выхода по току марганца. Эти представления можно подтвердить и при

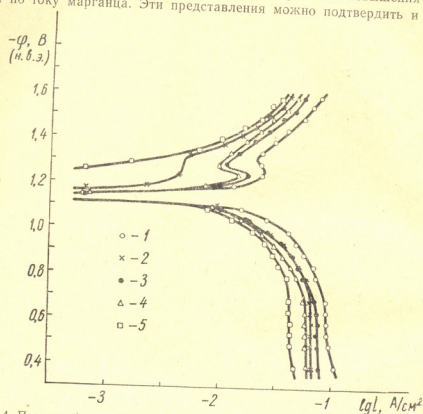


Рис. 4. Поляризационные кривые марганца, осажденного из электролита состава (г/л): 1 — Mn^{++} —35, $(NH_4)_2SO_4$ —150, $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15; 2 — то же с добавкой гелиантина — 2; в электролите состава (г/л): 1,2— Mn^{++} —40, $(NH_4)_2SO_4$ —150; 3 — то же с добавкой гелиантина—2; 4 — то же с добавкой $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15; 5 — то же с добавкой гелиантина — 2 и $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15 г/л

объяснении исчезновения характерного изгиба катодных поляризационных кривых в электролите, содержащем как органическую добавку, так и SeO_4^{2-} (0,15 г/л). В работе [15] также наблюдалось исчезновение изгибов катодных поляризационных кривых, но в присутствии большого количества SeO_4^{2-} (0,5—2 г/л). Таким образом, наличие в электролите марганцевания перечисленных добавок, усугубляет влияние ионов селена на разряд марганца. Исчезновение изгибов означает расширение области плотностей тока, пригодных для получения марганцевых покрытий с приемлемыми выходами по току.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 25.VI.1977

მომანგანუმის პროცესი ზოგიერთი ორგანული
დანამატების თანაობისას

რეზიუმე

დადგენილია, რომ ისეთი ორგანული ნივთიერებები, როგორცაა სულფადიმეზინი, გელიანტინი, ნორსულფაზოლი, ალუმინონი და სხვ. დადებითად მოქმედებენ მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პროცესზე. მიიღება მაღალი ხარისხის მანგანუმის პრიალა ვალვანური დანათარები; დენით გამოსავალი ამ დროს აღწევს 93%-ს.

შესწავლილია აღნიშნული ორგანული დანამატების კონცენტრაციის, დენის სიმკვრივისა და ელექტროლიტის pH-ის გავლენა მანგანუმის დენით გამოსავალზე მომანგანუმების ელექტროლიტში ორგანული ნივთიერების თანაობისას.

დადგენილია, რომ ელექტროლიტის დაბალ pH-ის დროს დენით გამოსავალი კლებულობს და მიიღება ზედაპირთან ცუდად შეჭიდული მანგანუმის ვალვანური დანათარები.

მანგანუმის ელექტროდის პოლარიზაციული მრუდების ხასიათი, როგორც მომანგანუმების ელექტროლიტში, ასევე მისი შემდგენელი კომპონენტების წყალხსნარებში გვიჩვენებს, რომ ორგანული ნივთიერების თანაობისას მატულობს კათოდური პოლარიზაცია. ხოლო ელექტროლიტში სელენატ-იონისა და ორგანული ნივთიერების თანაობისას მანგანუმის ელექტროდისათვის დამახასიათებელი გადახრა კათოდურ პოლარიზაციულ მრუდზე საერთოდ არ აღინიშნება. ორგანული ნივთიერების თანაობისას კიდევ უფრო ძლიერდება სელენის იონების დადებითი მოქმედება მანგანუმის ელექტროგამოლექვაზე.

M. I. KURASHVILI, R. I. AGLADZE, I. G. SHAVOSHVILI

PROCESS OF MANGANESE PRODUCTION IN THE PRESENCE OF
SOME ORGANIC AGENTS

Summary

The effect of some organic agents on manganese electrodeposition was studied. It was established that such organic substances as sulfadimezin, heliantin, norsulfazol, aluminon and some others efficiently influence manganese electrodeposition, in particular, in the presence of the above-mentioned organic substances lustrous manganese electroplatings of high quality and having high current efficiency were obtained.

As a result of the studies of polarization curves of a manganese electrode both in the electrolyte of manganese production and in aqueous solutions of the electrolyte components, it was established that in the presence of organic agents cathode polarization increased, while in the simultaneous presence of



an organic agent and selenate-ion in the electrolyte disappearance of the bend on the cathode polarization curve for the manganese electrode was observed. Thus, in the presence of the studied organic substances the positive effect of selenium ions on manganese electrodeposition increased.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Агладзе Р. И. *Металлург*, 9, 15—32 (1939).
2. Агладзе Р. И. *ЖПХ*, т. XVI, № 9—10, 337 (1943).
3. Терехов П. И., Рейхштадт А. К., Иванова А. М. *Труды II конференции по коррозии металлов*, 1943.
4. Санжаровский А. Т. *ЖФХ*, 35, 20 (1961).
5. Яницкий И. В., Стульпинас Б. Б. *ЖПХ*, 31 № 2, 255 (1958).
6. Яницкий И. В., Стульпинас Б. Б. *ЖПХ*, 30; № 12, 1776 (1957).
7. Яницкий И. В., Шулякас А. К., Стульпинас Б. Б. *Труды Акад. наук Лит. ССР*, Б2 (25), 107 (1961).
8. Клаунгевичюте Д. Н. Автореф. канд. дисс. Каунасский политехн. ин-т, Каунас, 1967.
9. Бярнотас А. К., Бубялис Ю. С., Матулис Ю. Ю. *Исследования в области электроосаждения металлов*, 56, РИНТИП, Вильнюс, 1966.
10. Плетнев Д. В., Брукенцова В. Н. *Основы технологии износостойкого хромирования*, 115, 113. Машгиз, М., 1953.
11. Курашвили М. И. Канд. дисс., Тбилиси, 1967.
12. Полукаров М. Ю., Шульгина Н. П. *Сб. Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов*, 66, М., 1969.
13. Rotha C. S., Leidheiser H. J. *Electrochem. Soc.*, 100, 553 (1953).
14. Гофман Н. Т., Садунишвили О. С. *Сб. Электрохимия марганца*, т. VI. Тбилиси, 164—202, 1975.
15. Абуладзе Ю. В. Канд. дисс., Тбилиси, 1973.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

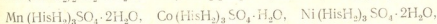
УДК 543.42+541.49+546.6

Т. Н. САКВАРЕЛИДZE, Р. И. МАЧХОШВИЛИ, П. В. ГОГОРИШВИЛИ,
М. В. КАРКАРАШВИЛИ

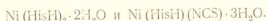
ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С ГИСТИДИНОМ

В работе [1] предполагалось, что комплекс кобальта с гистидином $\text{Co}(\text{HisH}_2)_{1,5}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является биядерным. При этом одна молекула гистидина выполняет мостиковую функцию, а две остальные образуют металл-гистидиновые циклы, связываясь с атомами кобальта через кислород и третичный азот.

Нами были изучены ИК-спектры поглощения комплексных соединений хлоридов и сульфатов марганца (II), кобальта (II) и никеля (II) с гистидином, состав которых соответствует формулам:



а также комплексов



Исследованные в данной работе соединения условно можно разделить на две группы: комплексы, содержащие гистидин в виде кислотного остатка, и соединения, содержащие нейтральные молекулы гистидина.

ИК-спектры поглощения комплексов первой группы резко отличаются от спектров соединений, содержащих нейтральные молекулы гистидина, что указывает на неодинаковое строение изученных соединений.

Спектры же комплексов $\text{M}(\text{HisH})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}(\text{HisH}_2)_3\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$; $n = 0, 2, 3, 4$ в общих чертах аналогичны. Исключение составляет, естественно, области поглощения группы SO_4^{2-} .

В спектрах комплексов $\text{Ni}(\text{His-H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{His-H})(\text{NCS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ присутствуют интенсивные полосы поглощения около $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{O})$, связанной с атомами никеля группы CCO^- . Симметричным колебаниям $-\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{O})$ соответствует полосы поглощения около $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрение спектра $\text{Ni}(\text{His-H})(\text{NCS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показывает, что группа NCS^- непосредственно связана с атомами никеля через атом азота. Действительно, частота $\nu(\text{CN})$ обнаружена около $\sim 2120 \text{ см}^{-1}$, а частота $\nu(\text{CS})$ — при 795 см^{-1} , т. е. в областях, где поглощают координированные группы NCS^- (2).



В области 3100—3600 см⁻¹ в спектрах присутствуют широкие, сложные полосы поглощения, относящиеся к ν (NH) группы NH₂ и ν (OH) воды. Из-за сложности спектров в этой области трудно судить о наличии связи M—NH₂.

Спектры комплексов, содержащих нейтральные молекулы гистидина, как уже отмечалось, в общих чертах аналогичны, имеются характерные полосы поглощения в одних и тех же областях.

В области 1600—1650 см⁻¹ в спектрах указанных соединений имеются интенсивные полосы поглощения, которые относятся, по-видимому, к ν_{as} (C—O). Полосы поглощения ν_s (C—O) в спектрах лежат около ~ 1420 см⁻¹.

В области ~ 3100 —3600 см⁻¹ в спектрах обнаружены широкие полосы поглощения, отвечающие колебаниям иминогрупп и воды [ν (NH), ν (OH)].

В области ~ 1100 см⁻¹, где обычно лежат полосы поглощения ν_3 (SO₄²⁻), в спектрах комплексных соединений сульфатов марганца, кобальта и никеля с гистидином присутствуют интенсивные широкие полосы поглощения. Синглетными являются также полосы ν_4 (SO₄²⁻). Если бы группы SO₄²⁻ находились во внутренней сфере комплексов, то полосы, соответствующие частотам ν_3 и ν_4 исходного сульфат-иона, были бы (особенно первая) существенно расщеплены [3—5], что, однако, не обнаружено. Исходя из этих данных и учитывая состав и свойства соединений, можно заключить, что группы SO₄²⁻ являются внешнесферными сульфат-ионами.

Таким образом, можно считать доказанным, что комплексы изученных металлов с тремя молекулами гистидина имеют октаэдрическое строение. Молекулы воды, по-видимому, кристаллизационные.

В комплексах же M(HisH₂)₂X₂·nH₂O, где M=Mn или Ni; X=Cl, SO₄²⁻; n=2—4, полиэдр достраивается до октаэдрического, очевидно, молекулами воды.

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

Поступило 13.VII.1977

თ. საჰვარელიძე, რ. მაჩოხვილი, პ. გოგორიშვილი, ვ. შაჰარაშვილი

ორვალენტიანი Co, Ni, Mn-ის კომპლექსური კომპლექსების
შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები

რეზიუმე

შესწავლილია ორვალენტური კობალტის, ნიკელისა და მანგანუმის ჰისტიდინური კომპლექსნაერთების სპექტრები. შესწავლილი ნაერთები შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად: ნაერთები, რომლებიც შეიცავენ ჰისტიდინის ნეიტრალურ მოლეკულას, და ნაერთები, რომლებიც შეიცავენ დეპროტონირებულ ჰისტიდინის მოლეკულას. პირველი და მეორე ჯგუფის სპექტრები ძირითადად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან.

დადგენილია ამ ნაერთებში ლიგანდის მეტალთან ბმის ხასიათი.

IR-ABSORPTION SPECTRA FOR THE COMPLEXES OF BIVALENT MANGANESE, COBALT AND NICKEL WITH HISTIDINE

Summary

IR-absorption spectra for the complex compounds of bivalent manganese, cobalt and nickel with histidine were studied. The studied compounds could be divided into two groups: compounds containing a neutral molecule of histidine and compounds with deprotonized molecules of histidine. It was found that absorption spectra of the first and the second groups of complex compounds, in the main, differ from one another and the character of the ligand bond with a metal was established.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Каркарашвили М. В., Гогоришвили П. В., Мачкошвили Р. И., Сакварелидзе Т. Н., Бешкенадзе И. А. Координационная химия, 2, 816 (1976).
2. Харитонов Ю. Я. Докторская диссертация, Москва, 1968.
3. Харитонов Ю. Я., Дейчман Э. Н. Ж. неорган. химии, 10, 853 (1965).
4. Nakamoto K., Fujita J., Tanaka S., Kobayashi M. J. Amer. Chem. Soc., 79, 4904 (1957).
5. Харитонов Ю. Я., Зайцев Л. М., Бочкарев Г. С., Евстафьева О. Н. Ж. неорган. химии, 9, 1617 (1964).

УДК 547.94

М. С. МЕЛУА, Е. А. МАЧАРАШВИЛИ, К. Е. ГАБУНИЯ, Т. Г. КУТАТЕЛАДЗЕ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ТСХ), ИК- И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ АНАЛИЗЕ САРКОЛИЗИНА, ХЛОРБУТИНА И НОВЭМБИХИНА

В настоящее время при исследовании лекарственных средств особое внимание уделяется использованию современных физико-химических методов анализа, которые отличаются точностью, чувствительностью, надежностью и требуют малых количеств анализируемых веществ.

Учитывая отсутствие данных литературы по хроматографическому анализу противоопухолевых препаратов, содержащих β -хлорэтиламиногруппу сарколизина /D,L- α -амино, β -/пара-бис(β -хлорэтил)-аминофенил/-пропионовой кислоты гидрохлорид/, хлорбутина/3-[пара-бис(β -хлорэтил)-аминофенил/-масляная кислота/ и новэмбихина/2-хлорпропил-бис (β -хлорэтил/-амина гидрохлорид/, мы поставили целью использовать методы ТСХ, ИК- и УФ- спектроскопии препаратов, а также по возможности определить продукты и степень разложения их лекарственных форм.

Хроматографический анализ проводили методом ТСХ на готовых пластинках «Silufol». Методика хроматографирования заключалась в следующем: на пластину «Silufol» наносили по 0,02 мл раствора препарата. После испарения растворителя проводили хроматографирование в соответствующей системе растворителей, пластину высушивали и проявляли.

Системы растворителей, проявитель, R_f препаратов и примесей, цвет, окраска пятна, чувствительность определения веществ на пластинках «Silufol» приведены в таблице 1. ИК-спектры снимали на приборе UR-10 в вазелиновом масле, УФ-спектры снимали на приборе «Specord» в абсолютном метаноле.

Сарколизин. Наилучшее отделение сарколизина от примесей наблюдается в системе растворителей (III) (см. табл. 1).

Для изучения процесса гидролиза сарколизина таблетки препарата двух серий (Ленхимфармзавода 10474, 20575) хранили при комнатной температуре (около 20°) на свету и в темноте в течение двух лет в заводской упаковке. Через 1, 2, 3, 6, 12, 18 месяцев лекарственные формы подвергали ТСХ, ИК- и УФ-спектроскопическому анализу.

При проведении ТСХ в качестве свидетеля использовали стандартный препарат сарколизина, который отвечает требованиям Фармакопей СССР (X издание). ТСХ проводили в системе растворителей (III) (см. табл. 1). Появление дополнительных пятен на хроматограмме с R_f 0,21 и R_f 0,71 указывает на разложение препарата, что подтвердилось данными ИК-спектроскопии. Содержание β -хлорэтиламиногруппы, с которой связывают биологическую активность препарата, контролировали наличием полос поглощения при 656 см^{-1} , 738 см^{-1} и 1620 см^{-1} . В гидролизованном препарате исчезает полоса поглощения

при 656 см⁻¹ и появляется полоса поглощения при 3280 см⁻¹, характеризующая валентные колебания NH группы в амидах кислот наряду с деформационными колебаниями NH при 1530 см⁻¹ (для RCONH-).

Таблица 1
Результаты ТСХ сарколизина, хлорбутина и новэмбихина

Название препарата	Система растворителей	R _f		Проявитель	Окраска пятна	Чувствительность, мкг
		препарата	примеси			
0,01% раствор сарколизина в метаноле	Хлороформ:метанол(I) 30:7	0,3		Реактив Драгендорфа	темно-синяя	6
	Бутанол:этанол:вода(II) 20:35:15	0,75	0,62	пары иода	желтая	2
	Ацетон:бутанол:вода(III) 25:25:12	0,64	0,43	пары иода	желтая синяя	2
0,01% раствор хлорбутина в этаноле	Хлороформ:метанол(IV) 95:5	0,65		Реактив Драгендорфа, пары иода	темно-синяя	4
					темно-коричневая	1
Раствор 10 мг новэмбихина в 5 мл 0,1 н HCl	петр.эф:бензол:хлороформ 2:32:2 (V)	0,55		Реактив Драгендорфа	красная	1
	петр.эфир:бензол(VI) 6:99	0,81		"	красная	1
	петр.эфир:бензол:(VII) хлороформ:этанол 2:32:2:6	0,76		"	красная	1

Для количественной оценки разложения сарколизина изучены спектры поглощения в УФ-области в абсолютном метаноле.

По калибровочной кривой зависимости количества сарколизина (мкг/мл) от экстинкции [2] определяли степень разложения препарата. Данные анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2
Количественное определение сарколизина с помощью УФ-спектроскопии

Время хранения препарата (в месяцах)	Количество сарколизина, мкг/мл	
	в защищенном от света месте	на свету
1	10	10
2	10	9,88
3	10	9,79
6	9,92	8,99
12	9,67	5,59
18	9,15	4,02

Новэмбихин. В связи с тем, что при опрыскивании хроматограмм реактивом Драгендорфа новэмбихин дает четко очерченное круглое пятно ярко красного цвета, нами было проведено количественное определение препарата по площади пятна в системе (VII) (см. табл. 1).

Особенностью проведения ТСХ новэмбихина является то, что пластинку «Silufol» нужно класть в камеру для хроматографирования сра-



зу при нанесении раствора вещества на пластинку, т. к. в случае высыхания раствора до хроматографирования препарата новэмбихин остается на старте.

Линейная зависимость между площадью пятна и количеством препарата наблюдается в интервале 20—80 мкг, позволяющем проводить определение с относительной точностью $\pm 6-8\%$. Расчет площади пятна проводили с помощью планиметра. На рисунке 1 приводится зависимость количества нанесенного вещества от площади пятна.

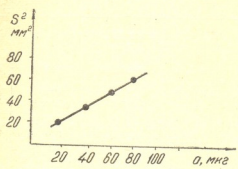


Рис. 1 Зависимость площади пятна в мм² от количества новэмбихина в мкг при проведении ТСХ на пластинках «Silufol»

Хлорбутин. Для идентификации хлорбутина наряду с ТСХ были сняты ИК-спектры. Полосы поглощения при 728 см⁻¹, 750 см⁻¹, 1610 см⁻¹ подтверждают наличие β-хлорэтил-аминогруппы.

Государственный медицинский институт

Поступило 24.XII.1977

მ. მელუა, მ. მამარაშვილი, ბ. ბაბუნია, თ. ჭუთათელაძე

სარკოლიზინის, ნოვემბიხინის და ქლორბუთინის შესწავლა
თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის, იწ- და უი-საპექტრალური
მეთოდების გამოყენებით

რ ე ზ ი უ მ ე

ჩატარებულია კიბოს საწინააღმდეგო β-ქლორეთილამინის ჯგუფის შემცველი პრეპარატების სარკოლიზინის, ნოვემბიხინის და ქლორბუთინის თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია „Silufol“-ის ფირფიტაზე. მოცემულია ნოვემბიხინის რაოდენობრივი განსაზღვრის მეთოდი ქრომატოგრაფიულ ფირფიტაზე ლაქის ფართის ნივთიერების რაოდენობასთან დამოკიდებულების მიხედვით. იწ-სპექტრალური ანალიზის საშუალებით დადგენილია β-ქლორეთილამინის ჯგუფის არსებობა ქლორბუთინში. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის, იწ- და უი-სპექტრალური ანალიზის მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია სინათლის სხივებისა და დროის გავლენა სარკოლიზინის სტაბილურობაზე. დადგენილია, რომ 18 თვის შემდეგ მშრალ და ბნელ ადგილზე შენახვისას გარდაიქმნება პრეპარატის 8,5%, სინათლეზე შენახვისას 6 თვის შემდეგ გარდაიქმნება პრეპარატის 10,1%, 18 თვის შემდეგ კი 59,8%.



APPLICATION OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY (TLC) AND UV-SPECTROSCOPY FOR THE ANALYSIS OF SARCOLYSINE, CHLORBUTYNE AND NOVEMBIXHINE

Summary

TLC of antitumorogenic preparations, containing β -chloroethylamino group, was carried out on the plates «Silufol». Quantitative determination of novembikhine over the spot area by the TLC method was made. The methods of IR-spectroscopy established the presence of β -chloroethylamine group in chlorbutyne.

The methods of TLC, IR- and UV-spectroscopy were used to study the effects of the daylight and time on the sarcolysine stability. It was established that when the preparations were kept in a dark and dry place 8.5% of sarcolysine were hydrolyzed in 18 months, when they were kept in light 10.1% were hydrolyzed in 6 months and 59.8% were hydrolyzed in 18 months.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сеницкая Л. В., Кикоть Б. С. Фармация, № 4, 34 (1974).
2. Blazek a Krachmar. Ceskosl. farmac, № 4, 210—212, 1962.

УДК 661. 871.16

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Э. И. АБАШИДЗЕ, Л. Ш. КАКУРИЯ,
Т. А. ЧАХУНАШВИЛИ, З. А. КАРУМИДЗЕ

ИЗВЛЕЧЕНИЕ SO_4^{2-} -ИОНОВ ИЗ ПРОМЫВНЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАБАТЫВАЮЩИХ ОСАДКИ ЭДМ-2.

Электролитическая двуокись марганца (ЭДМ-2), получаемая на опытно-промышленной установке Руставского химического завода, в зависимости от концентрации рабочего электролита содержит различные количества SO_4^{2-} -ионов. Концентрация SO_4^{2-} -ионов в продукте колеблется в пределах 2,2—2,6%.

Ионы SO_4^{2-} принадлежат к числу тех ионов, которые, будучи сорбированы двуокисью марганца, могут оказывать отрицательное влияние на емкостные характеристики элементов, изготовленных из ЭДМ-2.

С целью уменьшения в образцах ЭДМ-2 количества SO_4^{2-} -ионов нами изучена возможность выщелачивания указанных ионов с применением слабых щелочных растворов и соответственно установлена степень их выщелачивания [1, 2].

Выщелачивание проводилось при продолжительности процесса 60 мин, температуре 80°, соотношении Т:Ж=1:8. Тонкость помола продукта соответствовала 0,063 мм.

После обработки ЭДМ-2 промывные растворы содержали в основном ионы NH_4^+ , Na^+ , K^+ и SO_4^{2-} в различных количествах в зависимости от концентрации обрабатываемого раствора.

С целью установления возможности многократного применения обрабатываемых растворов проведены исследования по извлечению SO_4^{2-} -ионов из промывных растворов методом электролиза и путем осаждения (концентрации SO_4^{2-} -ионов в промывных растворах колеблется от 0,5 до 1,5 г/л). Электролиз проводился с использованием селективных ионообменных мембран марки МК-40 и МА-40, при силе тока 100 мА. В качестве электродов применялся графит. Поступающие в электролизатор растворы полностью освобождались от присутствующих катионов и анионов. Регенерированная вода вновь использовалась для приготовления промывных растворов.

Очистка промывных растворов от SO_4^{2-} -ионов осуществлялась также путем осаждения с применением растворов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Концентрация осаждающего раствора устанавливалась в зависимости от количества SO_4^{2-} -ионов в промывных водах. Отфильтрованный раствор представлял собой ~1% раствор щелочи. С увеличением кон-

центрации щелочи до величины исходной концентрации (3—3,5%) обрабатываемого раствора проводился следующий цикл обработки ЭДМ-2. Следует отметить, что обработка ЭДМ-2 раствором, очищенным методом электродиализа, приводит к уменьшению содержания SO_4^{2-} до 0,7—0,75%, тогда как во всех остальных случаях содержание ионов SO_4^{2-} уменьшается до 0,90% (табл. 1).

Таблица 1
Результаты обработки и испытания в источниках тока образцов ЭДМ-2

Концентрация SO_4^{2-} -ионов в ЭДМ-2, %		MnO ₂ Общ. %	MnO ₂ окс. %	Характеристики элементов 336 при испытании на сопротивление 117 Ом				Примечание
до обраб.	после обраб.			ЭДС, В	Начальное напряжение, В	Продолжительность работы, ч	Емкость А.ч	
2,25	0,72	92	89,9	1,78	1,77	144	1,45	Обрабатывающий раствор, регенерированный методом электродиализа
2,20	0,70	92	90,0	1,78	"	"	1,45	
2,20	0,70	92	90,0	1,78	"	"	1,40	
2,40	0,72	92	89,6	1,78	"	"	1,45	
2,40	0,75	92	89,6	1,78	"	"	1,40	
2,40	0,88	90	89,5	1,78	1,77	120	1,30	Обрабатывающий раствор, регенерированный методом осаждения ионов с применением раств. Ва (ОН) ₂
2,25	0,90	90	89,0	1,78	"	"	1,30	
2,20	0,89	92	89,6	1,78	"	"	1,38	
2,20	0,89	90	89	1,78	1,77	120	1,30	" " с применением растворов Са (ОН) ₂
2,40	0,90	90	89	1,78	"	"	1,32	
2,20	0,90	92	90	1,78	"	"	1,35	
2,20	0,90	90	89,0	1,78	1,77	120	1,30	Обрабатывающий раствор, приготовленный на дистиллированной воде
2,40	0,90	90	89,0	1,78	1,77	"	1,30	
2,40	0,90	92	89,5	1,78	"	"	1,30	

Как видно из табл. 1, наибольшая степень извлечения ионов SO_4^{2-} из осадков ЭДМ-2 достигается при использовании промывных растворов, очищенных методом электродиализа. Это может быть вызвано тем, что вода, регенерируемая указанным методом, чище дистиллированной. Электропроводность применяемой дистиллированной воды колеблется в пределах $2,1-2,5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, тогда как электропроводность регенерируемой методом электродиализа воды уменьшается до $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Испытание источников тока, изготовленных из образцов ЭДМ-2, обработанных регенерированными растворами, показало, что емкостные характеристики элементов (испытанных при постоянном сопротивлении 117 Ом) соответствуют стандартным величинам.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 28.IX.1977

რეზიუმე

დადგენილია ელექტროლიზური მანგანუმის ორქანვის გამრეცხი ხსნარების მრავალჯერადი გამოყენების შესაძლებლობა.

დადგენილია გამრეცხი ხსნარების გაწმენდის შესაძლებლობა SO_4^{2-} იონებისაგან ელექტროდიალიზისა და დალექვის მეთოდების გამოყენებით.

ელექტროდიალიზის მეთოდით გაწმენდილი ხსნარის შემდგომი გამოყენებით SO_4^{2-} იონები ელექტროლიზურ ორქანვში კლებულობს 0,7-0,75%-მდე, ყველა დანარჩენ შემთხვევაში კი SO_4^{2-} იონები მანგანუმის ორქანვში 0,9%-მდე მცირდება.

L. N. JAPARIDZE, E. I. ABASH'DZE, L. SH. KAKURIA, T. A. CHAKHUNASHVILI,
Z. A. KARUM DZE

EXTRACTION OF SO_4^{2-} -IONS FROM WASHING SOLUTIONS FOR
TREATMENT EDM-2 PRECIPITATES

Summary

A possibility of many times application of washing solutions for treatment EDM-2 precipitates was established.

Extraction of SO_4^{2-} ions from washing solutions was carried out by the methods of electro dialysis and by precipitation.

Treatment of EDM-2 by a solution purified by the method of electro dialysis led to a decrease of SO_4^{2-} ion content to 0.7—0.75 %, while otherwise the content of SO_4^{2-} ions was decreased to 0,9%.

Summary

1. Джапаридзе Л. Н., Какурия Л. Ш., Абашидзе Э. И., Чагунава Р. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 3, 1, 88 (1977).
2. Джапаридзе Л. Н., Какурия Л. Ш., Абашидзе Э. И., Чагунава Р. В. Известия АН ГССР, серия химическая 3, 4, 386 (1977).



УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, Л. Ш. КОЧИАШВИЛИ

СОРБЦИЯ ВАНАДИЯ (IV) НА АНИОНИТЕ АВ-17, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСАЛАТ-ИОНАМИ

Количественному определению ванадия принятыми в аналитической практике методами мешают многие элементы — железо, никель, кобальт, медь, хром, титан и др., обычно сопутствующие ему в природных и синтетических объектах [1] и негативно влияющие на точность и чувствительность анализа. Это обстоятельство значительно затрудняет выбор рациональных методов определения ванадия при анализе объектов сложного состава.

В связи с изложенным выше, разработка эффективных методов отделения ванадия от сопутствующих элементов является одной из актуальных задач по аналитической химии.

По нашему мнению, одним из перспективных путей решения этой задачи может быть использование хроматографических методов разделения и, в частности, колоночной жидкостной хроматографии.

Разработанные ранее [2, 3] и развитые далее [4] теоретические основы нового метода комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах открывают широкие возможности для использования хроматографических систем «металл—анионит, модифицированный лигандом» в аналитической химии редких и переходных металлов и, в частности, аналитической химии ванадия.

Об эффективности использования этих хроматографических систем для разработки новых аналитических методов разделения сложных смесей переходных металлов свидетельствуют результаты, полученные при исследовании сорбционного поведения ряда переходных металлов в указанных системах с использованием в качестве лигандов-модификаторов анионов фтористоводородной, этилендиаминтетрауксусной [2, 5] и винной [6] кислот. Одним из путей дальнейшего развития этого направления в хроматографии следует считать изучение систем с другими лигандами-модификаторами.

Имеющиеся в литературе [1, 7] сведения об образовании ванадием (IV) с оксалат-ионами достаточно устойчивого анионного комплекса ($pK=12,0$) состава $[VO(C_2O_4)_2]^{2-}$, а также способность анионов щавелевой кислоты образовывать комплексы различной устойчивости с катионами ряда переходных металлов [8] свидетельствуют о целесообразности изучения возможностей использования оксалат-ионов в качестве лигандов-модификаторов для хроматографического отделения ванадия от сопутствующих элементов методом комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных этими ионами анионитах.

Целью данной работы является изучение возможности использования анионитов отечественных марок, модифицированных оксалат-

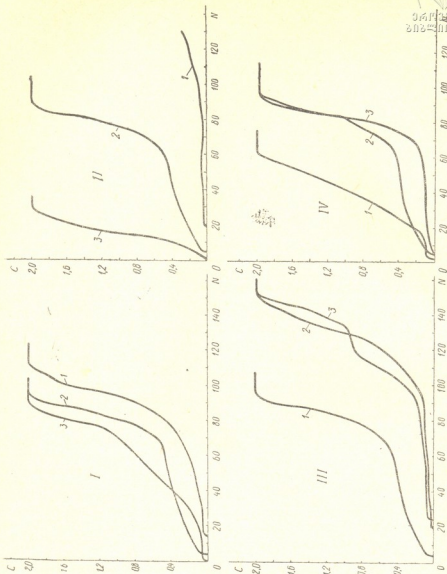


Рис. Выходные кривые сорбции ванадия (IV) на оксалагной форме анкирита АВ-17. №—номера фракций фильтрата (по 10 мл); С—содержание ванадия во фракциях фильтрата (мг/10 мл). I—при различных скоростях потока раствора (а). 1— $u=0,5$ см/мин; 2— $u=2,5$ см/мин; 3— $u=5,0$ см/мин. Концентрация ванадийсодержащего раствора $C_0=0,2$ мг/мл; $pH=2,0$; высота слоя сорбента $h=9,0$ см. II—при различных концентрациях раствора (C_0). 1— $C_0=0,02$ мг/мл; 2— $C_0=0,2$ мг/мл; 3— $C_0=2,0$ мг/мл. Скорость потока раствора $u=2,5$ см/мин; $pH=2,0$; высота слоя сорбента $h=9,0$ см. III—при различных величинах pH . 1— $pH=2,0$; 2— $pH=4,0$; 3— $pH=8,0$. Скорость потока $u=2,5$ см/мин; концентрация раствора $C_0=0,2$ мг/мл; высота слоя сорбента $h=9,0$ см. IV—при различных высотах слоя сорбента (b). 1— $h=3,0$ см; 2— $h=9,0$ см; 3— $h=6,0$ см. Скорость потока $u=2,5$ см/мин; концентрация раствора $C_0=0,2$ мг/мл; $pH=2,0$.

ионами, в качестве сорбентов для извлечения ванадия (IV) из анализируемых растворов и его последующего отделения от сопутствующих элементов.

На первом этапе проведения данной работы изучался процесс сорбции ванадия (IV) на оксалатной форме сильноосновного монокфункционального анионита АВ-17.

Модифицирование этого анионита оксалат-ионами производилось путем многократной обработки его ОН-формы 0,2н раствором щавелевой кислоты. Ванадийсодержащие растворы различной концентрации готовились из сульфата ванадила квалификации «ч.д.а.». Количественные определения ванадия производились фотометрическим методом при помощи перекиси водорода [1].

Эксперименты проводились в динамических условиях путем фильтрации ванадийсодержащих растворов через колонки диаметром 1,6 см с загруженными в них различными количествами оксалатной формы анионита АВ-17. Фильтраты непрерывно отбирались фракциями по 10 мл, которые анализировались на содержание ванадия.

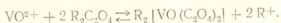
Исследовалось влияние на процесс сорбции таких факторов, как скорость потока, концентрация и рН фильтруемого раствора, а также высота слоя сорбента.

Линейная скорость потока варьировалась в пределах 0,5—5,0 см/мин, концентрация ванадия (IV) — 0,02—2,0 мг/мл, рН — 2—8, высота слоя сорбента — 3—9 см.

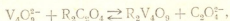
Результаты этих серий экспериментов приведены на рисунке в виде выходных кривых сорбции.

Как видно из этого рисунка, можно считать установленным факт сорбции ванадия (IV) на оксалатной форме анионита АВ-17 в изученных условиях.

В соответствии с предложенными [2, 3, 5] механизмами сорбции катионов металлов и анионов кислородных кислот на анионитах, модифицированных лигандами, не образующими комплексы хелатного типа, и с учетом форм существования ванадия в растворах в зависимости от рН [1] механизм сорбции ванадия (IV) в изучаемой системе при рН 2—4 может быть представлен схемой образования анионных оксалатных комплексов ванадила в фазе модифицированного сорбента:



При рН 8 сорбция ванадия (IV) происходит, очевидно, по механизму анионного обмена:



где $\text{R}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — анионит, модифицированный оксалат-ионами,

R^+ — органический катион функциональной группы в каркасе анионита.

На основании анализа приведенных на рисунке выходных кривых оптимальными условиями сорбции ванадия (IV) следует считать: скорость потока — 0,5—2,5 см/мин; концентрацию — 0,02—0,2 мг/мл, рН — 2—4, высоту слоя сорбента 6—9 см.

По выходным кривым сорбции ванадия (IV) были для оптимальных условий сорбции рассчитаны величины динамических сорбционных емкостей (ДСЕ) оксалатной формы анионита АВ-17 по этому элементу, лежащие при скоростях фильтрации 0,5 и 2,5 см/мин соответственно в пределах 0,122—0,0349 мг-экв/мл, вполне достаточных для заключения о целесообразности использования этого анионита в качестве сорбента для извлечения ванадия (IV) из разбавленных ра-

створов, а также для последующей разработки хроматографических методов отделения этого элемента от сопутствующих переходных металлов.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 24.11.1978

ფ. ბროუჩეკი, ლ. კოჩიაშვილი

ვანადიუმის (IV) სორბცია ოქსალატ-იონებით მოდიფიცირებულ AB—17 ანიონიტზე

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ვანადიუმის (IV) სორბცია ოქსალატ-იონებით მოდიფიცირებულ AB—17 ანიონიტზე.

გამოკვლეულია სორბციის პროცესზე ისეთი ფაქტორების გავლენა, როგორცაა ვანადიუმის შემცველი ხსნარის ნაკადის სიჩქარე, კონცენტრაცია, pH-ის სიდიდე და სორბენტის შრის სისქადე.

დადგენილია ანიონიტის ოქსალატურ ფორმაზე ვანადიუმის (IV) სორბციის ფაქტი. მოწოდებულია სორბციის მექანიზმი. გამოვლინებულია ვანადიუმის (IV) სორბციის ოპტიმალური პირობები შესწავლილ სორბენტზე. ექსპერიმენტულად მიღებული სორბციის გამოსავალი მრუდების საშუალებით გაანგარიშებულია AB—17 ანიონიტის დინამიკური სორბციული ტევადობა ვანადიუმის მიხედვით.

მიღებული მონაცემები მოწმობენ AB—17 ანიონიტის ოქსალატურ ფორმის სორბენტად გამოყენების მიზანშეწონილობაზე ვანადიუმის (IV) განზავებული ხსნარებიდან ამოწმობისათვის და მისი დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემუშავებისას.

F. I. BROUCHEK, L. Sh. KOCHIASHVILI

VANADIUM (IV) SORPTION ON ANIONITE AB—17, MODIFIED BY $C_2O_4^{2-}$ -ANIONS

Summary

Process of vanadium (IV) of sorption on anionite AB—17 modified by $C_2O_4^{2-}$ -anions with variations of flow rate, concentration and height of sorbent layer was studied under dynamic conditions. The mechanism of vanadium sorption is proposed.

Optimum conditions of vanadium (IV) sorption in the investigated system are found to be as follows: pH 2—4, flow rate 0,5—2,5 cm/min, concentration 0,02—0,2 mg/ml, where the height of sorbent layer is 6—9 cm.

The results obtained prove the importance of use of AB—17 anionite of $C_2O_4^{2-}$ -forms in development of chromatographic methods of vanadium separation from accompanying elements.

1. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. Изд. «Химия», 1966, стр. 176—186.
 2. Броучек Ф. И. Автореферат докторской диссертации, Тбилиси, 1976.
 3. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 2, № 4, 295 (1976)
 4. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 3, № 2, 103 (1977).
 5. Броучек Ф. И. Докторская диссертация. Тбилиси, 1975.
 6. Броучек Ф. И., Чиракадзе М. А. Сообщения АН ГССР, т. 73, № 2, 345 (1974).
 7. Коттон Ф., Уялкинсон Дж. Современная неорганическая химия, часть 3. Изд. «Мир», 1969.
 8. Перри Д. Органические аналитические реагенты. Изд. «Мир», 1967.
-

ХРОНИКА



ВАСИЛИИ ВЛАДИМИРОВИЧ КОРШАК

(К 70-летию со дня рождения и 47-летию научной, педагогической и общественной деятельности)

Исполнилось 70 лет со дня рождения крупнейшего, всемирно известного советского ученого-химика, внесшего неоценимый вклад в развитие науки о полимерах, руководителя отдела высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений АН СССР, заведующего кафедрой технологии пластмасс МХТИ им. Д. И. Менделеева, академика Василия Владимировича Коршака.

Академик В. В. Коршак является одним из основоположников современной химии синтетических высокомолекулярных соединений. Им созданы научные основы многочисленных подконденсационных процессов и выявлены два основных вида поликонденсации — равновесная и неравновесная.

Под руководством В. В. Коршака проведен обширный цикл исследований реакции полнамидирования, полнэтерификации, полиарилчирования, поликоординации, была открыта реакция полирекомбинации, получили развитие реакции дегидрополиконденсации, полициклизации, межфазной и низкотемпературной поликонденсации и др.

Много внимания уделяет В. В. Коршак разработке фундаментальной проблемы науки о полимерах — изучению и выявлению взаимосвязи между строением полимеров и их свойствами, позволяющей осуществлять целенаправленный синтез полимеров с заданными свойствами. Особенно большое теоретическое и практическое значение имеет выдвинутая им в последнее время концепция о разноразветвленности полимерных цепей.

Крупным достижением отечественной науки явилось открытие В. В. Коршаком с сотрудниками нового аллотропического видоизменения углерода — карбина.



Практические результаты исследований В. В. Коршака имеют важное значение для развития народного хозяйства и новой техники. Под его руководством созданы отечественные термостойкие полимеры — полиарилаты, новые самосмазывающиеся антифрикционные пластмассы, разработан известный клей «Циакриа» для склеивания тканей. Он руководил также разработкой технологии производства таких известных синтетических волокон, как анид, лавсан и др.

Наряду с чрезвычайно плодотворной научной работой В. В. Коршак много сил и энергии отдает научно-организационной и общественной деятельности, являясь председателем Научного совета по высокомолекулярным соединениям АН СССР, главным редактором журнала «Высокомолекулярные соединения» и членом редколлегии ряда химических журналов, членом Пленума ВАК СССР, членом секции химии Комитета по Ленинским премиям, а также членом ученых и научно-технических советов ряда академических и отраслевых институтов и министерств.

В. В. Коршак много внимания уделяет подготовке научных кадров и развитию химии полимеров в союзных республиках. Среди воспитанников созданной им научной школы химиков-полимерщиков свыше двух десятков докторов и свыше сотни кандидатов наук. Многие из них являются представителями нашей республики, где в течение ряда лет в содружестве с коллективом, руководимым В. В. Коршаком, успешно развиваются исследования по химии полимеров.

В. В. Коршак — дважды лауреат Государственной премии СССР, награжден многими орденами СССР.

Химическая общественность Грузии и редакционная коллегия журнала сердечно поздравляют Василия Владимировича с замечательной юбилейной датой и желают ему крепкого здоровья и дальнейших творческих успехов на благо советской и мировой науки.

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 23.I.1979; подписано к печати 10. IV. 1979; формат
бумаги $70 \times 108 \frac{1}{16}$; бумага № 1; печатных л. 8,40; уч.-изд. л. 6,55;
УЭ 08518; тираж 1100 экз.; заказ 227;

цена 70 коп.

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

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

66879

Цена 70 коп.

