

784-ქ

1986

ISSN—0132—6074

საქართველოს
აкадеმიის
შეკრებები

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

250

784

CHEMICAL SERIES

ქიმიკა

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1986 N1

თბილისი
- ТБИЛИСИ -
TBILISI

ტომი
- ТОМ
VOL.

12



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 12, № 1
Том 12, № 1

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году



რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 25.11.1985; подписано к печати 17.02.1986; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;
тираж 1110; заказ 4042; цена 90 коп.

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

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

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

საქ. სსრ კ. ვარკისი
საზ. სახ. რესპუბ.
ბიბლიოთეკა

18236



ჭაბიშვილი ნ., დავითაშვილი ე., ორლოვსკი ვ., კარგარეთელი ლ. ლუტეციუმის პიროფოსფატები 16

შველაშვილი ა., ცქიტიშვილი მ., მიქაძე ი., ჭრელაშვილი მ., ამირხანაშვილი კ., კალანდარიშვილი დ. Cu (II), Co (II), Ni (II) და Zn (II) სხვა და სხვა ლიგანდიანი კომპლექსურები სულფანილამიდებთან და ეთილენდიამინთან 22

ავატკოვი თ., ბახტაძე ა., ვეცკო ვ., კამინსკი ა., კუძიევი ა., კუძიევი თ., ტომილინა ვ. სელექტიური მრავალფოტონიანი დისოციატა CF₂HCl-ის დეჰაბიტი აღზნების პირობებში 28

ოგანეზოვი კ., ბაირამაშვილი ი., ტაბუციძე მ., ანდრეასოვა ი. მაღალი შეტულობის აირების განსაზღვრა ბორის შემცველ ფხვნილებში 32

ტორონჯაძე დ., აკიმოვი ვ. ბისმუთის გრავიმეტრიული განსაზღვრა თიოზინინროდანიდული და დითიოპირლმეთანროდანიდული კომპლექსების სახით 36

ორგანული ქიმია

სუპატაშვილი გ., ქართველიშვილი ვ. თოვლის ნაწილობრივი დნობისას ნიეთერებთან ფრაქციონირების მექანიზმი 42

სხილაძე ნ., იაკოჩი პ., ვაჩნაძე ვ. ჩაის თესლების ნაჭუჭიდან კოფეინის გამოწველივის პროცესის გამოკვლევა 47

გიგაური რ., გოდერძიშვილი ლ., ჩოჩია ნ., შატაკიშვილი თ. დარიშხანშემცველი ზოგეირთი კარბონმეაგას ვერცხლის მარილის სინთეზი და გამოკვლევა 54

ფიზიკური ქიმია

ანელი ჯ., თოფჩიაშვილი მ. თავისუფალი რადიკალები მაღალ წნევაზე სინთეზირებულ დასხივებულ პოლიაკრილონიტრილში 59

ბიქნოლოგია

ჟარცახაშვილი გ., დევედარიანი თ. სამუშაო რეეიში გავლის მინიმალური დროის მქონე იზოტომების გამყოფი კასკადი 65

მოკლვე წერილები

ბროუჩევი ფ., გოგინაევა ს. რენიუმის, მოლიბდენის და ვოლფრამის ქრომატოგრაფიული დაცილება რენიუმშემცველი ობიექტების ანალიზის დროს 68

გაჯიევი მ., ნებიერიძე ნ., ამირიძე ზ., შარაშენიძე თ. მერკაპტანების ურთიერთქმედება 1-ქლორცელოქსენთან 72

ძიგვაშვილი თ., ზარსონი მ., დოლიძე ა., კიპერმანი ს. იზოტოპური ეფექტი ნ-პექსანის იზომერიზაციისა და არომატიზაციის რეაქციებში 74

ზარქუა ზ., მაისურაძე ნ., დოხტურაშვილი ნ., აბხაზაგა ი., პაპაგა გ., გელაშვილი ნ. კარდული ტიპის ადამანტანის დეჰიდრაციის შემცველი ბისფენოლების ოქსიეთილირება 76

დავითაშვილი ე., ლანდია მ., ჭაბიშვილი ნ. თულისის მკავა ფოსფატების სინთეზი და კვლევა 80



СОДЕРЖАНИЕ

65 лет Советской Грузии. Развитие химии в Советской Грузии 7

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Джабишвили Н. А., Давиташвили Е. Г., Орловский В. П., Каргаретели Л. Н. Пирофосфаты лютеция	11
Швелашвили А. Е., Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В., Амирханашвили К. Д., Каландаришвили Д. З. Разнолигандные комплексные соединения Cu (II), Co (II), Ni (II) и Zn (II) с сульфаниламидами и этилендиамином	17
Аватков О. Н., Бахтадзе А. Б., Вецко В. М., Каминский А. В., Кудзиев А. Г., Кудзиев Т. А., Томилина В. И. Селективная многофотонная диссоциация CF_3HCl в столкновительных условиях возбуждения	25
Оганезов К. А., Байрамашвили И. А., Табуцидзе М. Л., Андриасова И. А. Определение больших содержаний газов в порошках бора	30
Торонджадзе Д. Д., Акимов В. К. Гравиметрическое определение висмута в виде тиопирироданидного и дитиопирилметанроданидного комплексов	34

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Супаташвили Г. Д., Картвелишвили В. Г. Механизм фракционирования веществ при частичном таянии снега	38
Схиладзе Н. Р., Явич П. А., Вачнадзе В. Ю. Исследование процесса извлечения кофеина из скорлупы семян чая	44
Гигаури Р. Д., Годердзишвили Л. И., Чочия Н. И., Шатакишвили Т. Н. Синтез и исследование солей серебра некоторых мышьякосодержащих карбоновых кислот	49

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Анели Д. Н., Топчиашвили М. И. Свободные радикалы в облученном полиакрилонитриле, синтезированном под высоким давлением	56
---	----

ТЕХНОЛОГИЯ

Парцахашвили Г. Л., Девдариани О. А. Каскады с минимальным временем установления для разделения изотопов	61
--	----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Броучек Ф. И., Гогичаева С. П. Хроматографическое разделение рения, молибдена и вольфрама при анализе ренийсодержащих объектов	67
Гаджиев М. К., Небиеридзе Н. М., Амиридзе З. С., Шарашенидзе Т. В. Взаимодействие меркаптанов с 1-хлорциклогексенон	70
Дзигвашвили Т. Р., Харсон М. С., Долидзе А. В., Киперман С. А. Изотопный эффект в реакциях изомеризации и ароматизации n-гексана	78
Заркуа З. Л., Майсурадзе Н. А., Дохтуришвили Н. С., Абхазавა И. И., Папава Г. Ш., Гелашвили Н. С. Оксидирование бисфенолов, содержащих адамантановые группировки кардового типа	75
Давиташвили Е. Г., Ландия М. В., Джабишвили Н. А. Синтез и исследование кислых фосфатов тулия	78



CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Jabishvili N. A., Davitashvili E. G., Orlovsky V. P., Kargareteli L. N. Lutecium pyrophosphates 16

Shvelashvili A. E., Tskitishvili M. G., Mikadzel I., Chrelashvili M. V., Amirkhanashvili K. D., Kalandarishvili D. Z. Different-ligand complex compounds of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) with sulfanilamides and ethylenediamine 23

Avatkov, O. N., Bakhtadze A. B., Vetsko V. M., Kaminski A. V., Kudziev A. G., Kudziev T. A., Tomilina V. I. Selective multiphotone dissociation of CF_2HCl in collisional excitation 29

Oganezov K. A., Bairamashvili I. A., Tabutsidze M. L., Andriasova I. A. Determination of high gas contents in boron powders 32

Toronjadze D. D., Akimov V. K. Gravimetric determination of bismuth in the form of thiopyrinhodanide and dithiopyrilmethanrhodanide complexes . . 37

ORGANIC CHEMISTRY

Supatashvili G. D., Kartvelishvili V. G., On a mechanism of some fractionation of substances at snow melting 43

Skhiladze N. R., Yavitch P. A., Vachnadze V. Yu. The study of the extraction process of caffeine from the shell of tea seeds 48

Gigaury R. D., Goderdzishvili L. I., Chochia N. I., Shatakishvili T. N. The synthesis and investigation of silver salts of some arsenic-containing carboxylic acids 54

PHYSICAL CHEMISTRY

Aneli D. N., Topchiashvili M. I. Free radicals in irradiated polyacrylonitrile synthesized at high pressure 59

TECHNOLOGY

Partsakhashvili G. L., Devdariani O. A. Cascades with minimum setting time for isotope separation 65

SHORT COMMUNICATIONS

Broucek F. I., Gogichaeva S. P. Chromatographic separation of renium, molybden and wolfram in the process of analysis of renium-containing alloys 69

Gajiev M. K., Nebieridze N. M., Amiridze Z. S., Sharashenidze T. V. Interaction of mercaptans with 1-chlorocyclohexene 72

Dziguashvili T. R., Harson M. S., Dolidze A. V., Kiperman S. A. Isotopic effect in isomerization and aromatization of n-hexane 74

Zarkua Z. L., Maisuradze N. A., Dokhturishvili N. S., Abkhazava I. I., Papava G. Sh., Gelashvili N. S. Oxyethylation of bisphenols containing adamantane groups of the card type 76

Davitashvili E. G., Landia M. V., Jabishvili N. A. Investigation and synthesis of thulium phosphates 80



65 лет Советской Грузии

РАЗВИТИЕ ХИМИИ В СОВЕТСКОЙ ГРУЗИИ

Великая Октябрьская Социалистическая революция, являющаяся величайшим историческим завоеванием, открыла новые горизонты для народов всего мира. Созданием Коммунистической партии Грузии (май, 1920 года) и победой Советской власти (21 февраля 1921 года) успешно завершилась борьба грузинского народа за социальное и национальное освобождение.

Установление в Грузии Советской власти навсегда положило конец социальной и политической несправедливости, а перестройка политического строя заложила прочные основы для расцвета экономики, культуры, науки и других сторон в жизни народа. За короткий срок были созданы условия для развития в республике всех областей науки и в том числе химии и технологии.

Развитие химии и металлургии в Грузии имеет определенные традиции, корнями уходящие в глубь веков. С древнейшими грузинскими племенами связан ряд замечательных достижений в некоторых отраслях ремесленной химической техники (металлургия, фармация, техника крашения и т. д.).

В средневековом пещерном городе Вардзия обнаружены остатки аптеки, в которой, наряду с лекарствами, хранились многочисленные химические реактивы. Выдающийся деятель грузинской науки Вахтанг VI посвятил специальный труд химии, в котором приведен и проанализирован большой материал по технической химии.

В XIX и в начале XX века в основном в России получают образование и там же продолжают свою научную и педагогическую деятельность ряд известных грузинских химиков. Среди них, в первую очередь, следует отметить П. Р. Багратиони, работы которого имели большое значение для развития прикладной электрохимии. В Одесском университете плодотворно трудились заслуженные профессора В. М. Петриашвили и П. Г. Меликишвили, которые оказали большое влияние на развитие химии. Один из них, проф. П. Г. Меликишвили, непосредственно участвовал в организации Тбилисского университета. Он был единодушно избран первым ректором. В 1918 г. при естественно-математическом факультете П. Г. Меликишвили создал кафедру химии, которая сыграла выдающуюся роль в деле становления и развития химии в Грузии. Было положено начало в подготовке местных химических кадров и развертыванию систематических научных исследований. Знаменательно, что в дальнейшем почти все члены кафедры активно участвовали в организации кафедр химического профиля в университете и других вновь образованных учебных институтах. Они же составили основное ядро первого химического научно-исследовательского института (1929). По существу, П. Г. Меликишвили создал грузинскую химическую школу.

После победы Советской власти в Грузии республика стала на ленинский путь индустриализации. Была намечена большая программа развития горнодобывающей, металлургической, химической и других отраслей промышленности. Принципиальное решение насущных

задач социалистического строительства было невозможно без подготовки необходимых научных и инженерно-технических кадров, призванных квалифицированно решать множество возникших научно-технических проблем, т. е. без создания высших учебных заведений и научно-исследовательских учреждений.

Уже в 1922 году в Тбилисском университете основан политехнический факультет, на базе которого в 1928 году был создан Государственный политехнический институт Грузии им. В. И. Ленина, в котором первоначально функционировало химико-технологическое отделение, впоследствии преобразованное в химико-технологический факультет.

Через год, в 1929 году, был основан первый Научно-исследовательский химический институт, которому было присвоено имя П. Г. Меликишвили. Вместе с химическими кафедрами университета и политехнического института этот институт составил основной очаг развития химической науки в Грузии 30-х и начала 40-х годов.

Для исследования богатого растительного покрова страны с целью выявления лечебного сырья и разработки технологий получения фармакохимических препаратов в 1932 году был организован Институт фармакохимии.

Проблемами химии и химической технологии занималось также Грузинское отделение Всесоюзного института прикладной минералогии и металлургии цветных металлов (в данное время Кавказский институт минерального сырья им. А. А. Твалчрелидзе), основанное в 1929 году, Закавказский филиал Всесоюзного института по удобрениям, основанный в 1930 году, и кафедры химического профиля некоторых институтов, выделившиеся в начале тридцатых годов из университета в качестве самостоятельных научно-педагогических заведений (сельскохозяйственный институт, медицинский институт и др.).

Развитию исследований в области химии и технологии способствовала организованная в 1927 году Республиканская ячейка Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Важную роль в конечном развитии этих исследований сыграла организация в 1933 году Грузинского отделения Закавказского филиала АН СССР, которое в 1935 году было преобразовано в Грузинский филиал АН СССР, а затем в Академию наук ГССР (1941 г.).

Курс интенсивного развития химии и технологии соответственно отразился и на темпах создания химической индустрии. В 1930—41 гг. трудящиеся республики не раз праздновали пуск новых производств, среди которых основную часть представляли объекты химической промышленности. Один за другим вступили в строй цементный завод г. Каспи (1931), Рачинский горнохимический комбинат (1933), Тбилисский химико-фармацевтический завод (1935), Уравский горно-металлургический комбинат (1936), Батумский кофейный завод (1937), гумбриновый завод (1938), Махарадзевский завод бентонитовых глин и Кутанский литопонный завод (1939—40). Большое значение имел пуск Батумского нефтеперерабатывающего завода (1930) и Зестафонского ферросплавного завода (1933). Первый из них с самого начала своего существования превратился в один из крупнейших баз нефтехимической промышленности Грузии. Второй, являющийся одним из мощных электротермических производств в Европе, перерабатывает почти половину Чиатурской руды в дефицитные ферросплавы многих названий. Необходимо отметить, что в проектировании, строительстве и пуске вышеуказанных объектов активное участие принимали местные кадры — грузинские ученые-химики и инженеры-технологи.

После окончания Великой Отечественной войны в новых масштабах развернулась научно-практическая деятельность в области химии. В 1945 году на базе некоторых лабораторий Института химии был создан Институт металла и горного дела. В лабораториях химическо-

го профиля этого института разрабатывались важные проблемы прикладной химии. В 1956 году из Института металла и горного дела выделился Институт неорганической химии и электрохимии, который с сегодняшнего дня является одним из ведущих научных центров.

В 1963 году в Академии наук ГССР было организовано Отделение химии и химической технологии, способствовавшее дальнейшему повышению эффективности исследований в области химии и технологии в республике.

Важной вехой в закреплении научно-технического приоритета по химии и химической технологии в республике явилось основание в 1975 году журнала «Известия АН ГССР, серия химическая».

В настоящее время научно-исследовательская работа и подготовка кадров в области химии, технологии и металлургии проводится в институтах АН ГССР (институты физической и органической химии, неорганической химии и электрохимии, фармакохимии, металлургии, кибернетики, физики), Тбилиском государственном университете, в Грузинском политехническом институте им. В. И. Ленина, Кутаисском политехническом институте им. Н. И. Мухелишвили, в педагогических институтах нашей республики, Кавказском институте минерального сырья, Институте стабильных изотопов, Грузинском сельскохозяйственном институте, Научно-исследовательском институте пищевой промышленности.

В послевоенные годы быстрыми темпами начала развиваться и химическая промышленность республики. Еще во время войны на Зестафонском заводе ферросплавов была внедрена технология получения электролитического марганца, имевшая большое значение для оборонной промышленности страны.

В 1956 году был произведен запуск первой очереди Руставского азотнотукового завода, а в последующем году завод уже работал на полную мощность. В дальнейшем систематически проводились мероприятия по расширению и усовершенствованию технологии завода. Последовательно были введены в эксплуатацию опытный цех перманганата калия, цех сульфата аммония (1960), производство лактама (1964), новый цех синтеза аммиака (1967), производство ядохимикатов (1968), цех карбамида (1970), опытно-промышленный цех электролитической двуокиси марганца (1975), производство электролитической двуокиси марганца (1980), новое производство аммиака (1980) и т. д.

Кроме этого флагамена химической индустрии Грузии были построены и пущены в эксплуатацию тбилисские заводы пластмасс (1947) и бытовой химии (1950), завод синтетических изделий в Цулукидзе (1962), Руставский завод синтетического волокна (1964).

Большой вклад в дело организации вышеперечисленных объектов внесли грузинские химики и технологи. Некоторые из этих производств были построены по предложенным ими оригинальным технологическим схемам (методы получения электролитического марганца высокой чистоты, перманганата калия, электролитической двуокиси марганца и др.).

Свое 65-летие республика встречает большими достижениями во всех областях науки, культуры и народного хозяйства. Наглядны и успехи по химии и технологии.

Работа научно-исследовательских коллективов сосредоточена по нескольким главным направлениям. Среди них — изучение закономерностей химических и металлургических процессов, свойств и строения полученных веществ и материалов, характеристика природных богатств республики, разработка рациональных методов переработки минерального и растительного сырья, химизация сельского хозяйства Грузии.

Результаты исследований грузинских ученых-химиков, технологов и металлургов хорошо известны в Советском Союзе и за рубежом. В

Грузии систематически проводятся республиканские, закавказские, все-союзные и международные научные симпозиумы и конференции. Издаются монографии, специальные сборники и статьи, освещающие наиболее важные результаты научных исследований. Научно-технический приоритет закреплен многочисленными авторскими свидетельствами и патентами на новые процессы, методы, вещества и материалы.

Следует отметить научные результаты, полученные по химической термодинамике, химии и электрохимии марганца, переходным, редким и др. элементам, химии нефти, адсорбционным, каталитическим и коллоидным свойствам твердых тел, полимерам, химии элементоорганических соединений, ненасыщенным и фотохромным, координационным и биологически активным соединениям, химии и технологии силикатов, аналитической химии, физико-химическим основам металлургических процессов, созданию новых сплавов, по коррозии металлов и др.

На основании проведенных исследований разработаны и внедрены в народное хозяйство технологии получения таких важных веществ и материалов, как марганцевые ферросплавы, электролитический марганец высокой чистоты, перманганат калия, извлечение йода из буровых вод, люминесцентные дефектолы, активная электролитическая двуокись марганца, средства борьбы с вредителями растений, рабдописситовые пластмассы и изоляционные материалы, новые адсорбенты, катализаторы, наполнители, силикатные материалы, целый ряд лекарственных препаратов и др.

Потребность дальнейшего развития и химизации сельского хозяйства республики обусловила проведение соответствующих исследований, из результатов которых следует отметить препараты против большого елового лубоеда, вредителей citrusовых, высококалорийный корм, цеолитные добавки для промышленного птицеводства и животноводства, эффективные препараты для борьбы с хлорозом и другими заболеваниями сельскохозяйственных растений, оргацо-минеральные и оргацо-цеолитные удобрения, получение ряда новых продуктов и лекарственных препаратов и др.

Химики и технологи Грузии, представляя часть большого отряда ученых республики, направят всю свою деятельность на решение важных задач, поставленных в выступлениях Генерального секретаря ЦК КПСС товарища Горбачева М. С., по дальнейшему ускорению научно-технического прогресса, развитию народного хозяйства и на воплощение в жизнь решений XXVII съезда КПСС и XXVII съезда КП Грузии.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.669.185

Н. А. ДЖАБИШВИЛИ, Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, В. П. ОРЛОВСКИЙ,
 Л. Н. КАРГАРЕТЕЛИ

ПИРОФОСФАТЫ ЛЮТЕЦИЯ

В связи с широким использованием фосфатных соединений в различных областях техники представляет интерес изучение диаграмм состояния фосфатных систем. О системах типа $\text{Lu}^{3+} - \text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ в литературе сведений нет.

В настоящей работе приведены результаты исследования реакции взаимодействия нитрата лютеция с пирофосфатами натрия, калия и аммония в водном растворе методом остаточных концентраций. Выделены новые соединения, изучены их состав и физико-химические свойства.

При изучении систем во всех исходных смесях сохранялась постоянная концентрация ионов лютеция (0,025 моль/л). Отношение $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ изменялось при 25°. Равновесие в растворах достигалось перемешиванием смесей в течение 40 часов.

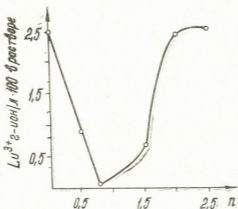


Рис. 1. Изменение концентрации Lu^{3+} в системе $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$

Результаты исследования приведены в табл. 1 и на рис. 1. По полученным данным, реакция между азотнокислым лютецием и пирофосфатом щелочного металла и аммония протекает по стадиям. На I-ой стадии процесса, до отношения реагирующих компонентов $\text{P}_2\text{O}_7/\text{Lu}$ (обозначаемое через n), равного 0,75, реакция протекает с образованием среднего пирофосфата лютеция, состав которого соответствует формуле $\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, для которого

найдено, %: $\text{Lu}^{3+} - 47,3$; $\text{P}_2\text{O}_7 - 36,5$; $\text{H}_2\text{O} - 16,13$;
 вычислено, %: $\text{Lu}^{3+} - 48,1$; $\text{P}_2\text{O}_7 - 35,9$; $\text{H}_2\text{O} - 16,10$.

Взаимодействие, протекающее на этой стадии между нитратом лютеция и пирофосфатами щелочных металлов, можно выразить реакцией:

Данные о растворимости в системе $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C (постоянное содержание $\text{Lu}^{3+} = 0,025$ моль/л)

п	В исходной смеси $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ моль/л · 100	Найдено в растворе		Найдено в осадке		$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ L^{3+} в осадке	Состав твердой фазы
		моль/л · 100					
		Lu^{3+}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Lu^{3+}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		

Система $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$

0,5	1,25	0,78	—	1,72	1,25	0,73	$\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ · 13 H_2O
0,75	1,88	—	—	2,50	1,88	0,75	
1,00	2,50	0,72	0,75	1,78	1,75	1,00	$\text{NaLuP}_2\text{O}_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
1,50	3,75						
2,00	5,00						
2,50	6,25						

осадок пептизируется
прозрачный раствор

Система $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$

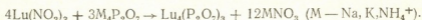
0,5	1,25	0,9	—	1,60	1,25	0,78	$\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
0,75	1,87	0,09	—	2,41	1,87	0,77	
1,00	2,50	—	—	2,50	2,50	1,00	$\text{KLuP}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ осадок переменного состава
1,50	3,75	0,67	1,53	1,83	2,22	1,20	
2,00	5,00	2,42	4,80	0,08	0,20	2,50	
2,50	6,25						

прозрачный раствор

Система $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$

0,5	1,25	0,77	—	1,73	1,25	0,72	$\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
0,75	1,87	0,06	0,03	2,44	1,84	0,75	
1,00	2,50	0,02	0,20	2,48	2,30	0,93	$\text{NH}_4\text{LuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
1,50	3,75	0,80	2,00	1,70	1,75	1,00	
2,00	5,00	2,20	4,70	0,30	0,30	1,00	
2,50	6,25						

прозрачный раствор



При небольшом избытке $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (при $p = 0,80; 0,90; 1,00$) средняя соль постепенно переходит в двойную и при $p = 1$ реакция заканчивается образованием соединения состава $\text{MLuP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по реакции:



Данные химического анализа полученных двойных солей приводятся ниже:

Для $\text{NaLuP}_2\text{O}_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$:

найдено, %: $\text{Lu}^{3+} - 43,6$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 43,5$; $\text{Na}^+ - 5,8$; $\text{H}_2\text{O} - 7,1$;
вычислено, %: $\text{Lu}^{3+} - 43,9$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 43,6$; $\text{Na}^+ - 5,8$; $\text{H}_2\text{O} - 6,8$.

Для $\text{KLuP}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$:

найдено, %: $\text{Lu}^{3+} - 42,1$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 38,9$; $\text{K}^+ - 8,6$; $\text{H}_2\text{O} - 10,4$;
вычислено, %: $\text{Lu}^{3+} - 40,4$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 40,2$; $\text{K}^+ - 9,0$; $\text{H}_2\text{O} - 10,4$.

Для $(\text{NH}_4)\text{LuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

найдено, %: $\text{Lu}^{3+} - 41,2$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 43,5$; $\text{NH}_4^+ - 4,5$; $\text{H}_2\text{O} - 10,8$;
вычислено, %: $\text{Lu}^{3+} - 42,4$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 42,2$; $\text{NH}_4^+ - 4,4$; $\text{H}_2\text{O} - 10,9$.

В этих системах в продолжение всей реакции в анализируемых фильтратах присутствуют ионы Lu^{3+} и $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, что объясняется неко-

торой растворимостью выделившихся в твердой фазе пирофосфатов. Начиная с $p = 0,75$, количество свободных ионов в фильтрате значительно увеличивается, и при $p = 2,5$ осадок полностью растворяется.

Растворение двойных пирофосфатов в литературе [1] объясняют образованием растворимых комплексов.

В системе с $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ параллельно с увеличением растворимости осадка с $p > 1$ раствор становится густым, желеобразным коллоидом, со взвешенными частицами осадка до полного растворения при $p = 2$.

Из растворов, полученных при $p = 2,0$ и $p = 2,5$, через 15 и 5 дней соответственно начинает постепенно выделяться осадок, и коллоидные растворы переходят в истинные.

Состав осадка, выделенного при $p = 2,0$, соответствует формуле $\text{Na}_5\text{Lu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10,5 \text{H}_2\text{O}$, для которого

найдено, %: $\text{Lu}^{3+} - 29,6$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 43,1$; $\text{Na}^+ - 11,5$; $\text{H}_2\text{O} - 15,8$;

вычислено, %: $\text{Lu}^{3+} - 29,2$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 43,5$; $\text{Na}^+ - 11,5$; $\text{H}_2\text{O} - 15,7$.

Из раствора при $p = 2,5$ выделяется конгруэнтно растворимая соль состава $\text{Na}_3\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, для которой

найдено, %: $\text{Lu}^{3+} - 24,36$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 47,31$; $\text{Na}^+ - 15,51$; $\text{H}_2\text{O} - 12,82$;

вычислено, %: $\text{Lu}^{3+} - 24,03$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 47,80$; $\text{Na}^+ - 15,79$; $\text{H}_2\text{O} - 12,36$.

В системе с $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ из прозрачного раствора, полученного при $p = 2,5$, через 2 месяца выделяется осадок состава $\text{K}_5\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, идентичный по химическому составу и физическим свойствам $\text{Na}_5\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Процентный состав $\text{K}_5\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следующий:

найдено, %: $\text{Lu}^{3+} - 22,14$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 43,20$; $\text{K}^+ - 23,61$; $\text{H}_2\text{O} - 11,05$;

вычислено, %: $\text{Lu}^{3+} - 21,65$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 43,06$; $\text{K}^+ - 24,13$; $\text{H}_2\text{O} - 11,13$.

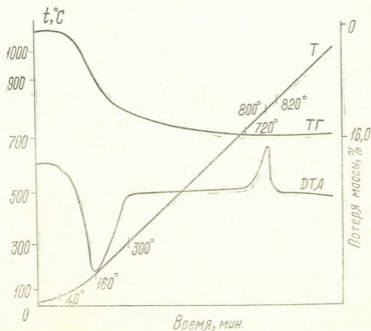


Рис. 2. Термограмма $\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Все гидратные пирофосфаты в исходном состоянии рентгеноаморфны, кристаллизуются только при нагревании, с соответствующими экзотическими эффектами на кривых нагревания.

Термограмма среднего пирофосфата лутеция, полученного при $h=0,75$, приведена на рис. 2. Как видно из приведенной кривой потери массы, эндотермический эффект при температуре 160° соответствует потере $12,2\%$ воды. Полная дегидратация происходит при нагревании до 720° .

По данным хроматографии на бумаге в результате дегидратации при 500° образуется аморфный продукт, содержащий четыре фосфатных аниона различной степени конденсации.

Экзоэффект при 800° вызван кристаллизацией обезвоженных продуктов прокаливания. В результате обезвоживания и кристаллизации гидратированного пирофосфата лутеция образуется безводный средний пирофосфат $\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, который в химическом отношении менее реакционноспособен, чем гидратированный: не разлагается водой и кислотами при нагревании, температура плавления лежит выше 1800° .

Термограммы $\text{NaLuP}_2\text{O}_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KLuP}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ сходны. Дегидратация этих солей протекает в одну стадию при температурах $100-250^\circ$ с образованием рентгеноаморфных безводных продуктов, состоящих, по данным хроматографического анализа, из смесей фосфатных анионов. При температурах экзотермического эффекта, соответствующего $700-800^\circ$, происходит кристаллизация аморфных продуктов с образованием безводных кристаллических смешанных пирофосфатов.

Однотипно происходит также дегидратация $\text{Na}_5\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6\text{Lu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, поэтому приводим только термограмму $\text{Na}_6\text{Lu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3).

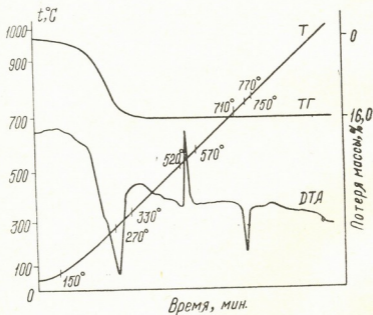


Рис. 3. Термограмма $\text{Na}_6\text{Lu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$

Как видно из кривой нагревания, при 270° двойная соль теряет $11,7\%$ кристаллизационной воды, наряду с этим происходит образование аморфных продуктов, состоящих из смеси фосфатов различной степени конденсации. При дальнейшем нагревании происходит кристаллизация аморфных продуктов, чему соответствует экзоэффект в интервале температур $520-570^\circ$, а плавление — при 750° . Этот процесс выражен эндоэффектом на кривой нагревания. Для остальных двойных солей эндоэффект, вызванный плавлением, нехарактерен.



Термическое разложение $\text{NH}_4\text{LuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4) отличается от термического разложения смешанных пирофосфатов Na и K. При нагревании $\text{NH}_4\text{LuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ наряду с процессом дегидратации происходит его разложение с выделением и окислением аммиака (экзоэф-

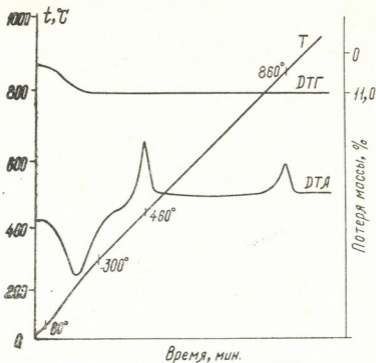


Рис. 4. Термограмма $\text{NH}_4\text{LuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

фект при 460°) и образованием промежуточных соединений. Экзоэффект при 860° соответствует кристаллизации нормального пирофосфата лютеция.

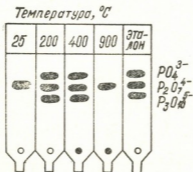


Рис. 5. Хроматограмма $\text{NH}_4\text{LuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его нагревания

Данные хроматографического анализа (рис. 5) показывают, что соль, прокаленная при 200° , содержит орто-, пиро- и триполифосфатогруппы. Соль, прокаленная при 400° , содержит орто-, пиро-, триполи-

более конденсированные фосфаты. Конечный продукт термического разложения при 900° содержит наряду с пирофосфатом высококонденсированные полифосфаты, которые при хроматографировании не перемещаются со старта хроматограммы.

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

Поступило 13.10.1983

ბ. ჯაბიშვილი, ე. დავითაშვილი, ვ. ორლოვსკი, ლ. კარგარეთელი

ლუტეციუმის პიროფოსფატები

რეზიუმე

შესწავლილია ლუტეციუმის იონების ურთიერთქმედების რეაქციები ტუტემეტალების პიროფოსფატებთან. კვლევის ძირითად მეთოდად გამოყენებული იყო ნარჩენ კონცენტრაციათა მეთოდი.

აღნიშნული რეაქციების დროს გამოყოფილია სხვადასხვა შედგენილობის საშუალო და ორმაგი მარილები: $\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaLuP}_2\text{O}_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_9\text{Lu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KLuP}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{LuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

მიღებული ნაერთების შედგენილობა, იდენტურობა და თვისებები დადგენილია ქიმიური, თერმოგრაფული, ქალაღდის ქრომატოგრაფული და რენტგენოგრაფული მეთოდების გამოყენებით.

N. A. JABISHVILI, E. G. DAVITASHVILI, V. P. ORLOVSKI, L. N. KARGARETELI

LUTECIUM PYROPHOSPHATES

Summary

The reactions of interaction of lutecium ions with pyrophosphates of alkaline-elements have been studied by method of residual concentration. It was ascertained that, normal and double salts of different compositions were isolated in the process of the reactions: $\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaLuP}_2\text{O}_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_9\text{Lu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KLuP}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5\text{Lu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{LuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

The composition, identity and properties of the given compounds were determined by chemical, thermographic, radiographic and paper chromatographic analyses.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мустаев А. К. Изв. А НСССР, Неорган. материалы, 1979, 15, 6, с. 1108—1111.



УДК 541.49 : 546.7

А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ,
 М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ, К. Д. АМИРХАНАШВИЛИ, Д. З. КАЛАНДАРИШВИЛИ

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu (II),
 Co (II), Ni (II) и Zn (II) С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ И
 ЭТИЛЕНДИАМИНОМ**

Литературные сведения о комплексных соединениях Cu (II), Co (II), Ni (II) и Zn (II) с сульфаниламидами и этилендиамном ограничены. Однако в работах [1, 2] приведены разнолигандные соединения сульфадимезината, норсульфазолат и сульфапиридазината этих металлов с этилендиамином. Полностью отсутствуют данные по комплексообразованию сульфаниламидатов цинка и сульфадиметоксинатов двухвалентных Cu, Co, Ni и Zn с этилендиамином.

Целью данной работы является синтез и исследование свойств сульфаниламидатов переходных металлов с этилендиамином.

Синтез разнолигандных этилендиаминовых комплексов осуществляли добавлением к 0,5 г соответствующего сульфаниламидата (сульфадимезинат, норсульфазолат, сульфадиметоксинат и сульфапиридазинат) металла 30 мл воды и 10 мл 20%-ного водного раствора этилендиамина. Нагревали на водяной бане 10—15 мин. Полученный раствор оставляли на 2—3 дня. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе.

Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Этилендиаминовые соединения с общей формулой $Men_m A_n \cdot nH_2O$ ($m=2$ и 3 ; $n=2-7$; A-депротонированные молекулы сульфадимезина — S, норсульфазола — L, сульфадиметоксина — F и сульфапиридазина — R) устойчивы на воздухе. Не растворяются в органических растворителях. Соединения кобальта и никеля хорошо растворимы в воде, а меди и цинка — сравнительно мало. Также более растворимы соединения сульфапиридазина и сульфадиметоксина по сравнению с соединениями сульфадимезина и норсульфазола. По молеку-

Таблица 1

Результаты химического анализа комплексных соединений сульфаниламидатов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} с этилендиамином

Соединения	Найден о, %					Вычислено, %				
	M	S	C	H	N	M	S	C	H	N
$Coen_3 F_2 \cdot 3H_2O$	6,84	7,48	36,80	5,87	18,44	6,46	7,03	36,88	5,31	18,43
$Nien_3 F_2 \cdot 5H_2O$	6,12	6,30	35,27	5,92	17,84	6,19	6,77	35,49	5,53	17,74
$Nien_3 R_2 \cdot 4H_2O$	7,33	7,56	38,56	6,29	22,80	6,67	7,29	38,23	6,19	22,29
$Cuen_2 F_2 \cdot 3H_2O$	7,74	7,64	39,18	5,83	19,97	7,42	7,49	39,27	5,65	19,63
$Cuen_2 R_2 \cdot 7H_2O$	7,76	7,91	35,75	5,70	20,00	7,32	7,38	35,96	6,03	19,36
$Znen_2 S_2 \cdot 2H_2O$	8,49	8,30	44,23	6,18	21,52	8,62	8,46	44,36	5,85	22,17
$Znen_2 L_2 \cdot 4H_2O$	8,60	16,8	35,12	4,61	18,02	8,53	16,7	34,48	5,26	18,28
$Znen_2 F_2 \cdot 2H_2O$	8,27	7,81	40,19	6,39	20,17	7,78	7,63	40,02	5,52	20,01
$Znen_2 R_2 \cdot 2H_2O$	8,03	8,60	39,55	5,64	22,23	8,38	8,92	40,02	5,43	21,54

საქ. სსრ კ. პარტიის
 სსრ. სსრ. ინჟინერ.
 პედაგოგი

лярной электропроводности (табл. 2) они являются трехионными электролитами.

Термическую устойчивость изучали на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей в интервале температур 20—800°. Скорость нагрева составляла 5 град/мин, чувствительность ДТГ и ДТА — 1/10. Навески следующие: $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ — 54 мг; $CoF_2 \cdot 2H_2O$ — 120 мг. Идентификацию фаз в данной работе не проводили. Результаты изучения термической устойчивости приведены в табл. 3 и на рис. 1, 2.

При эндозффектах происходит сперва дегидратация соединения, а затем отщепление молекул этилендиамина. Высокая температура дегидратации этилендиаминовых соединений, по-видимому, свидетельствует об образовании молекулами воды прочных водородных связей (помимо координационных).

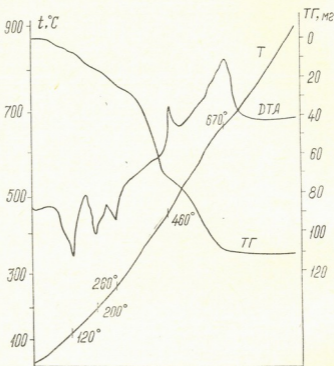


Рис. 1. Дериватограмма $CuF_2 \cdot 2H_2O$

Таблица 2

Некоторые свойства этилендиаминовых соединений сульфаниламидатов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+}

Соединения	Цвет	pH	μ , $ом^{-1} см^2 \cdot моль^{-1}$	T разл., °C	Удельн. вес	Раствор в воде
$Coen_3 F_2 \cdot 3H_2O$	Корич. - желтый	8,96	297,3	210	1,6172	Хорошо
$Nien_3 F_2 \cdot 5H_2O$	Розовый	9,46	268,1	315	1,4341	"
$Nien_3 R_2 \cdot 4H_2O$	"	9,41	232,1	230	1,4155	"
$Coen_2 F_2 \cdot 3H_2O$	Сиреневый	8,95	251,6	308	1,8967	"
$Coen_2 R_2 \cdot 7H_2O$	Фиолетовый	8,76	254,1	300	1,6975	"
$Znen_2 S_2 \cdot 2H_2O$	Белый	8,60	231,2	310	1,8762	Раствор.
$Znen_2 L_2 \cdot 4H_2O$	"	8,36	246,4	320	1,8547	"
$Znen_2 F_2 \cdot 2H_2O$	Желтов.-белый	8,55	242,8	270	1,4937	Хорошо
$Znen_2 R_2 \cdot 2H_2O$	Белый	8,74	234,5	285	1,8825	"



Исследовано комплексообразование в системах $MA_2 - HCl - en$ ($M - Co, Ni, Cu, Zn; A - S, F, L, R$) потенциометрическим методом при $25^\circ C$ и ионной силе $0,1$ ($NaCl$). Значения pH измеряли на pH -метре типа $pH-673$ со стеклянным электродом. Титруемый раствор в количестве 25 мл содержал $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор $MA_2 \cdot nH_2O$; $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор HCl , а титрантом служил $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор этилендиамина. Константы ионизации этилендиамина определяли в тех же условиях. Установлено, что $pK_{enH} = 7,15$; $pK_{enH} = 10,02$ (соответствует данным литературы) [13]. Результаты потенциометрического титрования ZnR_2 этилендиамином приведены в табл. 4.

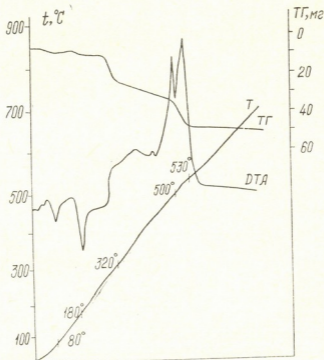


Рис. 2. Дериватограмма $Znep_2L_2 \cdot 4H_2O$

Константы устойчивости этилендиаминовых комплексных соединений типа $Me_n A_2 \cdot nH_2O$ были определены графическим методом [3].

Исходя из результатов исследования комплексообразования в водных растворах, можно заключить, что в непосредственной близости к центральному комплексообразователю располагаются по три молекулы этилендиамина. Такое предположение подтверждается кривыми титрования сульфаниламидатов меди, кобальта, никеля и цинка с этилендиамином (рис. 3). На рис. 3 приведена зависимость p от $p[en]$ для соединений цинка. Из полученных данных видно, что сульфаниламидаты $Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ и Zn^{2+} с en -ом в водных растворах образуют комплексы состава $1:1, 1:2$ и $1:3$, т. е. их максимальное координационное число равняется 6. Но как показывают экспериментальные данные, в твердом состоянии только Co и Ni образуют соединения, содержащие три молекулы en , а в случае Cu и Zn выделяются соединения с двумя молекулами en . По-видимому, это объясняется большей склонностью $Cu(II)$ и $Zn(II)$ к координационному числу 4 по сравнению с $Ni(II)$ и $Co(II)$.

Значения констант устойчивости (табл. 5) этилендиаминовых комплексов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} повышаются в ряду сульфаниламидатов: сульфациридазин < сульфадимезин < сульфадиметоксин < норсульфазол, а для металлы: $\text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$, что находится в обратной зависимости от констант устойчивости сульфаниламидатов этих же металлов. Более прочный комплекс с этилендиамином образуется при наличии сульфа-

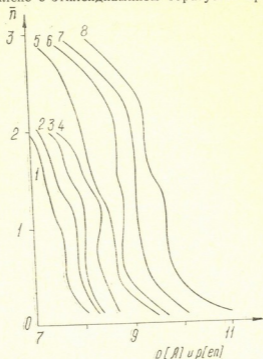


Рис. 3. Функция образования соединений ZnA_2 ($n-p[A]$) (1—L; 2—F; 3—S; 4—R) и Zn(en)_2 ($n-p[en]$) (5—R; 6—S; 7—F; 8—L).

ниламида, соединение которого с металлом имеет малую прочность (норсульфазол). Установлено, что этилендиаминовые соединения прочнее, чем соединения соответствующих сульфаниламидатов — $\text{MA}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (табл. 5). Разность значений их констант устойчивости находится в пределах 2,0—2,5 единицы.

В системе $\text{M}-en-A$ в случае Cu (II) и Zn (II) комплексный катион $[\text{Men}_3]^{2+}$ более лабилен, чем в случае Ni (II) и Co (II). Об этом свидетельствует выделение в твердом состоянии комплексных катионов меди и цинка с двумя молекулами этилендиамина $[\text{Men}_2]^{2+}$.

Таблица 3
Термическая устойчивость этилендиаминовых комплексов сульфаниламидатов меди и цинка*

Соединение	Дегидратация				Разложение							
	t энд. эф., °C		убыль массы, %		t энд. эф., °C		убыль массы, %		t экз. эф., °C		убыль массы, %	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
$\text{Cu(en)}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	120	—	5,00 4,95	200	260	11,67 13,20	20,83 21,45	460	670	51,67 56,36	88,33 89,08
$\text{Zn(en)}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80	180	4,63 4,70	7,40 9,40	—	320	—	33,30 25,10	500	530	51,85 58,28	77,78 89,38

* в числителе — найдено; в знаменателе — вычислено

Потенциометрическое титрование раствора ZnR_2 при $25^\circ C$ этилендиамином
 $C_{enl} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ZnR_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{en} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л



en мл	$C_{en} \cdot 10^{-3}$ м/л	pH	$\lg \frac{\bar{n}_{en}}{\alpha_{en}}$	$C'_{en} \cdot 10^{-2}$	\bar{n}	$P(en)$
0,2	0,158	6,92	3,743	1,096	0,080	10,491
0,6	0,469	6,98	3,637	1,215	0,236	10,002
1,0	0,769	7,05	3,516	1,344	0,387	9,801
1,5	1,132	7,10	3,431	1,431	0,570	9,683
2,0	1,481	7,16	3,331	1,531	0,746	9,640
2,5	1,818	7,20	3,265	1,595	0,916	9,601
3,0	2,143	7,30	3,103	1,750	1,081	9,560
3,5	2,456	7,42	2,917	1,923	1,240	9,554
4,0	2,759	7,54	2,739	2,083	1,394	9,311
5,5	3,607	7,66	2,569	2,228	1,825	9,130
7,0	4,375	7,80	2,381	2,380	2,217	8,934
8,0	4,848	7,93	2,215	2,501	2,461	8,884
8,5	5,075	8,05	2,068	2,600	2,570	8,611
9,0	5,294	8,15	1,949	2,672	2,691	8,490
9,5	5,507	8,24	1,845	2,730	2,803	8,384
10,0	5,714	8,30	1,778	2,765	2,909	8,316

Таблица 5

Константы устойчивости смешанных этилендиаминовых соединений (I)
и сульфаниламидатов (II) Cu, Co, Ni и Zn ($t=25^\circ C$)

	АН	M											
		Cu			Ni			Co			Zn		
		$\lg x_1$	$\lg x_2$	$\lg x_3$	$\lg x_1$	$\lg x_2$	$\lg x_3$	$\lg x_1$	$\lg x_2$	$\lg x_3$	$\lg x_1$	$\lg x_2$	$\lg x_3$
I	LH	14,68	13,63	12,98	13,50	12,51	12,34	12,00	11,28	10,70	10,92	10,18	10,05
	FH	14,42	13,26	12,70	13,18	12,40	12,22	11,68	11,12	10,60	10,35	10,12	9,60
	SH	14,20	13,10	12,60	13,02	12,11	11,90	11,52	11,03	10,42	9,88	9,76	9,36
	RH	14,01	13,87	12,47	12,79	11,81	11,60	11,39	10,84	10,24	9,72	9,20	8,80
II	RH	10,88	10,32	—	10,24	9,64	—	9,32	8,88	—	8,28	8,04	—
	SH	10,68	10,20	—	9,92	9,44	—	9,04	8,64	—	7,76	7,72	—
	FH	10,52	10,01	—	9,72	9,28	—	8,76	8,40	—	7,84	7,48	—
	LH	10,40	9,84	—	9,56	9,12	—	8,52	8,16	—	7,60	7,28	—

Погрешность определения $\pm 0,02 - 0,04$

Таблица 6

Термодинамические функции смешанных этилендиаминовых соединений (I) и
сульфаниламидатов (II) Cu, Co, Ni, Zn (ΔG и ΔH — в кДж/моль; ΔS в э. е.)

	АН	M											
		Cu			Ni			Co			Zn		
		$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS
I	RH	80,72	6,24	57,76	73,52	6,24	52,18	64,89	7,54	44,48	54,51	8,12	35,97
	SH	82,10	6,24	58,89	75,03	6,28	53,31	65,61	6,99	45,46	55,77	7,87	37,14
	FH	82,94	6,03	59,64	75,86	6,24	53,99	67,03	6,57	46,88	58,53	7,75	39,38
	LH	85,70	6,49	61,43	77,62	6,57	55,10	68,66	6,99	47,83	62,17	7,16	42,66
II	RH	62,05	6,24	43,28	56,48	6,24	38,96	51,61	7,16	34,48	46,01	7,70	29,71
	SH	60,42	5,48	42,60	55,48	6,03	38,34	50,07	7,99	32,63	44,67	7,83	28,57
	FH	59,12	5,86	41,30	54,09	6,95	36,56	48,69	7,79	31,72	43,29	7,91	27,43
	LH	58,24	6,41	40,20	52,88	7,16	35,46	47,27	7,91	30,52	41,78	8,16	26,07

Что касается комплексных соединений, содержащих объемистые комплексные катионы с тремя молекулами этилендиамина, то их выделение в твердом состоянии обуславливается наличием больших количеств (сульфаниламидов), которые соизмеримы с катионами $[M en_3]^{2+}$.

С целью расчета термодинамических функций (ΔH , ΔG , ΔS) для сульфаниламидатов Cu, Co, Ni и Zn были определены их константы устойчивости при изменении температуры в пределах от 25° до 55° с интервалом 10°; в тех же условиях были определены константы устойчивости и для этилендиаминовых смешанных соединений сульфаниламидатов Cu, Co, Ni и Zn.

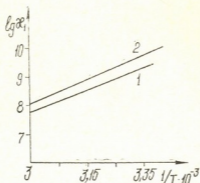


Рис. 4. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для $ZnR_2(1)$, $Znen_2R_2(2)$.

При изменении температуры константы устойчивости мало изменяются; также сохраняется прямолинейная зависимость $\lg K$ от $1/T$ (рис. 4).

Термодинамические функции были определены по формулам, приведенным в [4]. Из табл. 6 видно, что термодинамическая устойчивость этилендиамин-сульфаниламидных комплексов двухзарядных катионов меди, никеля, кобальта и цинка изменяется в последовательности: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$. Возрастание устойчивости этих комплексов в направлении от Co^{2+} к Cu^{2+} согласуется с увеличением ионного потенциала. Они обладают повышенной устойчивостью вследствие того, что их энергетические 3d-подуровни лишь частично заняты электронами. Комплексы Zn^{2+} не обладают такой устойчивостью, поскольку у Zn^{2+} полностью заполнен 3d-подуровень [5].

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

Поступило 31.01.1984

ა. ზვილავილი, მ. ციციშვილი, ი. ბიკაძე, მ. ზვილავილი,
ბ. ამირხანავილი, დ. კალანდარიშვილი

Cu (II), Co (II), Ni (II) და Zn (II) სხვადასხვა ლიგანდთან
კოორდინაციის უწყვეტი სერიაში და ეთილენდიამინთან

რეზიუმე

შრომა წარმოადგენს გარდამავალი მეტალების სხვადასხვა ლიგანდთან სულფანილამიდ-ეთილენდიამინიანი ნერთების კვლევის გაგრძელებას.

წყალხსნარებიდან მუარ მდგომარეობაში გამოყოფილია სულფანილამიდებთან Cu(II), Co(II), Ni(II) და Zn(II) სხვადასხვა ლიგანდთან ეთილენდიამინ-



ნინი კოორდინაციული ნაერთები საერთო შედგენილობით — $Men_mA_2 \cdot nH_2O$ (სადაც A — სულფადიმიზინის (S), ნორსულფაზოლის (L), სულფადიმეტაქსის (F) და სულფაპირიდაზინის (R) დეპროტონირებული მოლეკულებია, $m=2$ ან 3 ; $n=2-7$). ყველა სინთეზირებული ნაერთის ინდივიდუალობა დადგენილია ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. განსაზღვრულია მოლარული ელექტროგამტარობა, pH, ლობის ტემპერატურა, სიმკვრივე, ხსნადობა. სინთეზირებული კომპლექსების თერმული დაშლა საფეხურობრივი ხასიათისაა.

პოტენციომეტრული მეთოდით დადგენილია ხსნარებში 1:1; 1:2 და 1:3 შედგენილობის ნაერთების წარმოქმნა და განსაზღვრულია სხვადასხვა ლიგანდიანი ეთილენდიამინიანი ნაერთების მდგრადობის მუდმივები. დადგენილია, რომ ზემოაღნიშნული მეტალების სულფანილამიდატებთან ეთილენდიამინის მიერთების რეაქციის მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობები უფრო მეტია, ვიდრე თვით სულფანილამიდატებისა იმავე მეტალებთან, რაც ეთილენდიამინიანი ნაერთების უფრო მეტ მდგრადობაზე მიუთითებს.

ტემპერატურის ცვლილებისას ($25-55^\circ$) მდგრადობის მუდმივების განსაზღვრის საფუძველზე გამოთვლილია თერმოდინამიკური ფუნქციები და დადგენილია სხვადასხვა ლიგანდიანი ეთილენდიამინიანი ნაერთების წარმოქმნის ეგზოთერმული ხასიათი.

მიღებული მონაცემების განზოგადების საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება ზემოაღნიშნული ნაერთების აღნაგობის შესახებ.

A. E. SHVELASHVILI, M. G. TSKITISHVILI, I. I. MIKADZE, M. V. CHRELASHVILI
K. D. AMIRKHANASHVILI, D. Z. KALANDARISHVILI

DIFFERENT-LIGAND COMPLEX COMPOUNDS OF Cu(II), Co(II), Ni(II) AND Zn(II) WITH SULFANILAMIDES AND ETHYLENEDIAMINE

Summary

This paper presents the results of the continued studies of different-ligand ethylenediamine compounds of transient metals with sulfanilamides.

The methods of the synthesis have been developed and new different-ligand ethylenediamine coordination compounds of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) with sulfanilamides of the general composition $Men_mA_2 \cdot nH_2O$ (where A are deprotonated molecules of sulfadimesine (S), norsulfazole (L), sulfadimethoxyne (F) and sulfapyridazine (R); $m=2$ or 3 ; $n=2-7$) have been obtained from aqueous solutions in a solid state. The individuality of all synthesized compounds was proved by chemical and physico-chemical methods. Molecular electrical conductivity, pH of solutions, melting point, density solubility and some other things were measured. The thermal decomposition of the synthesized complexes is of a step-wise character.

It was found from the data obtained by potentiometric method, that the compounds of the composition 1:1, 1:2, 1:3 are formed in the solution and the constants of stability were determined for different-ligand ethylenediamine compounds.

It was established that the constants of stability of ethylenediamine-sulfanilamide compounds of the above-mentioned metals are larger than those of sulfanilamidates of the same metals, indicating even higher stability of ethylenediamine compounds.

The thermodynamic functions were calculated on the basis of the determination of stability constants at varying temperature (25—55°C) and the exothermic character of the formation of ethylenediamine different-ligand compounds was established. The assumed structures of these compounds are discussed on the basis of the experimental data.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г. Сб. «Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов», Тб., изд. «Мецნიერება», 1974, вып. 2, с. 17, 152.
 2. Цкитишвили М. Г., Гогоришвили П. В., Чрелашвили М. В., Швелашвили А. Е., Известия АН ГССР, серия химическая, 1979, 5, № 5, с. 13.
 3. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе, М., изд. ИЛ, 1961, с. 206.
 4. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений, М., изд. АН СССР, 1959, с. 57.
 5. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия, М., изд. «Мир», 1979, с. 413.
-



УДК 621.375.826 : 641.14

О. Н. АВАТКОВ, А. Б. БАХТАДЗЕ, В. М. ВЕЦКО, А. В. КАМИНСКИЙ,
 А. Г. КУДЗИЕВ, Т. А. КУДЗИЕВ, В. И. ТОМИЛИНА

СЕЛЕКТИВНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ CF_2HCl В СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ВОЗБУЖДЕНИЯ

В последнее время проявляется значительный интерес к явлению изотопически селективной многофотонной диссоциации молекул (МФД) в столкновительных условиях возбуждения [1—4]. Этот интерес обусловлен как чисто практической целью повышения давления разделяемой смеси, так и рядом существенных отличий такого режима МФД от бесстолкновительного.

Так, в работе [1] было показано, что при увеличении давления резонансного газа может наблюдаться не уменьшение селективности МФД, как это было принято считать ранее, а наоборот, ее существенный рост. В работах [2, 3] увеличение селективности наблюдалось и при добавлении к резонансному газу значительных количеств нерезонансного буфера, причем в этом случае оно сопровождалось и весьма существенным увеличением выхода диссоциации. При МФД молекул CF_2HCl [4] и CF_3COCF_6 [1] в некоторых экспериментальных условиях достигались уникальные для углеродсодержащих молекул величины изотопической селективности $\alpha \sim (5 \div 10) \times 10^2$, причем для CF_2HCl высокие значения селективности сохранились до давлений собственного газа порядка 13,3 кПа.

В данной работе мы сообщаем о результатах селективной МФД молекул CF_2HCl в столкновительных условиях возбуждения при значительных давлениях собственного и буферного газов. Нам в основном интересовали зависимости параметров β_{13} и α от концентрации буферного газа P_{N_2} , поскольку в нашей предыдущей работе по МФД CF_3Br [3] мы наблюдали их существенное увеличение с ростом P_{N_2} при давлениях резонансного газа до 1,33 кПа.

Для проведения экспериментов использовался электроразрядный CO_2 —лазер с энергией в импульсе до 6 Дж и длительностью импульса по полувысоте $\tau = 120$ нсек. Излучение коллимировалось системой длиннофокусных зеркал и в виде параллельного пучка заводилось в кювету из нержавеющей стали длиной 10 см. Под действием импульса лазера в кювете протекала МФД молекул CF_2HCl :



с последующей рекомбинацией радикалов CF_2



Продукты диссоциации анализировались на масс-спектрометре МИ 12—01.

По ионам $+CFH^{37}Cl$ ($\frac{m}{e} = 69,70$) определялась степень обогащения $Q_{от}$

в остаточном газе CF_2HCl , а по ионам $+C_2F_4$ ($\frac{m}{e} = 100, 101, 102$) —

степень обогащения $Q_{пр}$ в продукте МФД C_2F_4 . Выходы диссоциации β_{13} и селективность α определялись из выражений

$$(1 - \beta_{13}\Gamma)^N = \frac{Q_{пр} - 1}{Q_{пр} Q_{ост} - 1};$$

$$(1 - \beta_{12}\Gamma)^N = \frac{Q_{ост}(Q_{пр} - 1)}{Q_{пр} Q_{ост} - 1}; \quad \alpha = \frac{\beta_{13}}{\beta_{12}},$$

где N — число импульсов облучения, $\Gamma = \frac{V_{обл}}{V_{кюв}}$, $V_{обл}$ — облучаемый объем, $V_{кюв}$ — объем кюветы.

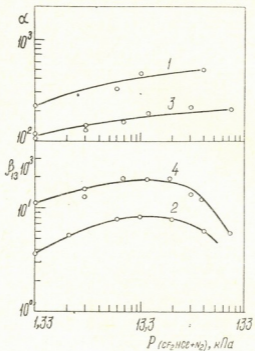


Рис. 1. Зависимость селективности (кривые 1, 3) и выхода МФД CF_2HCl (кривые 2, 4) от давления смеси $CF_2HCl + N_2$ ($P_{CF_2HCl} = \text{const} = 1,33$ кПа, $\Phi = 4$ Дж см⁻²); кривые 1, 2 — частота возбуждения 9P(34), кривые 3, 4 — частота возбуждения 9P(26)

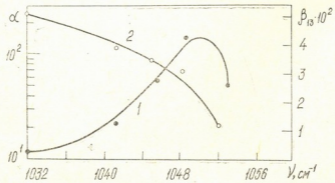


Рис. 2. Частотная зависимость селективности (кривая 2) и выхода (кривая 1) МФД молекул $^{13}CF_2HCl$ ($P_{CF_2HCl} = 1,33$ кПа, $\Phi = 4$ Дж см⁻²)

Из рис. 1 следует, что как селективность α , так и выход диссоциации β_{13} увеличиваются с ростом давления буферного газа N_2 в широком диапазоне его изменения ($P_{CF_2HCl} = \text{const} = 13,3 \text{ кПа}$), однако в отличие от CF_3Br [3] увеличение выхода МФД для CF_2HCl не столь значительно. Этот вывод справедлив при возбуждении на частотах генерации лазера 9P(34) (кривая 1) и 9P(26) (кривая 2), т. е. при сильной и умеренной, как это следует из частотной зависимости для β_{13}

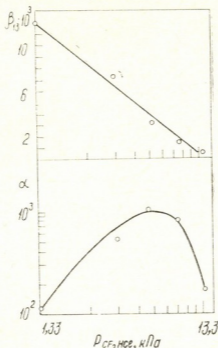


Рис. 3. Зависимость селективности и выхода МФД молекул CF_2HCl от собственного давления газа (частота возбуждения 9P(26), $\Phi = 4 \text{ Дж см}^{-2}$).

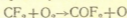
(рис. 2), длинноволновой отстройке от максимума МФД 9P(18).

На рис. 3 приведены зависимости выхода и селективности МФД от собственного давления газа CF_2HCl (МФД осуществлялась на частоте 9P(26)). Селективность диссоциации быстро увеличивается с давлением и для $P_{CF_2HCl} = 66,5 \text{ кПа}$ достигает величины $\alpha \approx 1000$, однако соответствующие значения параметра β_{13} , определяющего степень истощения ценного изотопа за 1 импульс, монотонно уменьшаются.

Для сопоставления двух режимов МФД удобно ввести параметр $\beta_{13} \cdot P_{\text{рез}}$, представляющий собой величину, пропорциональную концентрации нарабатываемого за импульс изотопного продукта. На рис. 4 приведены зависимости параметра $\beta_{13} \cdot P_{\text{рез}}$ от полного давления облучаемой смеси (кривая 1 соответствует случаю варьирования давления резонансного, а кривая 2 - нерезонансного газов). Обе зависимости имеют экстремальный характер. Меньшее значение максимума кривой 2 по сравнению с максимумом кривой 1, а также меньшее соответствующее значение величины селективности, что следует из сравнения данных рис. 1 и рис. 3, позволяют сделать вывод о неэффективности осуществления МФД CF_2HCl в присутствии нерезонансных газов при разделении изотопов углерода.

Исключение мог бы составить случай направленного синтеза обогащенного продукта, когда нерезонансным газом является акцептор образующихся при МФД CF_2HCl радикалов CF_2 . В осуществленных

экспериментах в качестве акцептора использовался кислород. эффективный синтез продукта реакции с акцептором



зарегистрирован только при неселективном режиме МФД (частотная зависимость селективности МФД CF_2HCl приведена на рис. 2, кривая

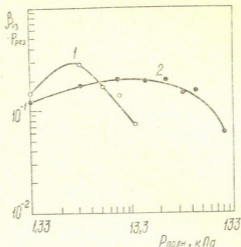


Рис. 4. Зависимость параметра $\beta_{13} \cdot P$ от полного давления газа (кривая 1 — возбуждение чистого CF_2HCl , кривая 2 — возбуждение смеси $\text{CF}_2\text{HCl} + \text{N}_2$; частота возбуждения $9P(26)$, $\Phi = 4 \text{ Дж см}^{-2}$)

2). Этот факт мы связываем с большим различием в поглощенной энергии (α , значит, и в температуре газа) для селективного и неселективного режимов МФД молекул CF_2HCl , и с наличием температурной зависимости отношения констант скоростей реакций (2) и (3).

Научно-исследовательский институт
 стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 10.10.1983

ო. ავაბოვი, ა. ბახტაძე, ვ. შვიციანი, ა. კახიანი,
 თ. კახიანი, ვ. ბოშიანი

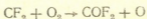
სელექტიური მრავალფოტონური დისოციაცია CF_2HCl -ის
 აღვანახებითი აღზნების პირობებში

რეზიუმე

გამოკვლეულია CF_2HCl -ის მრავალფოტონური დისოციაციის სელექტიურობის α და გამოსავლის β_{13} დამოკიდებულება რეზონანსული და არარეზონანსული გაზების წნევისაგან.

ნაჩვენებია, რომ CF_2HCl -ის სელექტიური მრავალფოტონური დისოციაციის დროს რეზონანსული და ბუფერული გაზების ნარევის აღზნება ნაკლებად ეფექტურია, ვიდრე მხოლოდ რეზონანსულია, იმ წნევაზე, რომელიც განისაზღვრება $\beta_{13} \cdot P_{\text{რეზ}}$ პარამეტრის მაქსიმალური მნიშვნელობით.

ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ CF_2HCl -ის და O_2 -ის ნარევის აღზნების დროს შესაძლებელია ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობა:



ამ შემთხვევაში რეაქცია ეფექტურად მიმდინარეობს გაზის მაღალი ტემპერატურის დროს არასელექტიურ რეჟიმში, რის გამოც მისი გამოყენება მნიშვნელოვან ლაბორატორიულ პროექტის COF₂-ის სინთეზისათვის შეუძლებელია.

O. N. AVATKOV, A. B. BAKHTADZE, V. M. VETSKO, A. V. KAMINSKIY,
A. G. KUDZIEV, T. A. KUDZIEV, V. I. TOMILINA

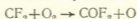
SELECTIVE MULTIPHOTONE DISSOCIATION OF CF₂HCl IN COLLISIONAL EXCITATION

Summary

The dependence of α selectivity and β_{13} yield of multiphotone selective dissociation of CF₂HCl molecules on the pressure of resonant and non-resonant gases has been studied in the work.

It is shown that during the selective multiphotone dissociation of CF₂HCl molecules the excitation of mixtures with a buffer gas is less effective than the excitation of resonant gases only, under the pressure determined by maximum value of $\beta_{13}P_{res}$ parameter.

It is also shown that during the excitation of CF₂HCl with the acceptor O₂ the following chemical reaction is possible:



The reaction however proceeds effectively only at high temperatures of gases in non-selective regime of multiphotone dissociation and thus cannot be used for the synthesis of highly-enriched COF₂ product.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hackett P. A., Willis, C. Gauthier M. J. Chem. Phys, 1979, 71, (6), p. 2682—2692.
2. Dolzhikov V. S., Kolomisky Yu. R., Ryabov E. A., Chem. Phys. letters 1981, 80, 3.
3. Аватков О. Н., Бахтадзе А. Б., Должиков В. С., Лаптев В. Б., Рябов Е. А., Ткешелашвили Г. И. Тезисы докладов XI Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике, ч. II, 1982, Ереван, с. 672.
4. Gauthier M., Cureton C. G., Hackett P. A., Willis C. Appl. Phys. B 1982, 28, p. 43—50.

УДК 543.27(088.8); 621, 762; 669.781

К. А. ОГАНЕЗОВ, И. А. БАЙРАМАШВИЛИ, М. Л. ТАБУЦИДЗЕ,
И. А. АНДРИАСОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ СОДЕРЖАНИЙ ГАЗОВ В ПОРОШКАХ БОРА

При использовании высокодисперсных порошков бора (как аморфного, так и кристаллического после механохимической обработки) с целью получения из них изделий требуется точная количественная оценка газообразующих в нем примесей. Известно, что в порошках бора после измельчения и в зависимости от условий хранения количество газообразующих примесей, особенно кислорода, может достигать 30 — 35% [1, 2]. Для определения таких повышенных концентраций газообразующих примесей необходима высокая точность анализа.

Нами проводился анализ на содержание кислорода и азота в порошках борного ангидрида и нитрида бора (как предельные случаи больших содержаний этих компонентов в боре). Анализ проводился по предложенной в работе [3] методике на установке, разработанной ранее [4]. С целью повышения точности анализа конструкция нагревателя (графитовой капсулы) была изменена. Капсула, использованная в наших экспериментах (рис. 1), представляет собой цилиндрический корпус 1 со съёмными крышкой и дном 2. Внутренний диаметр нижней части корпуса больше диаметра верхней его части, так что в

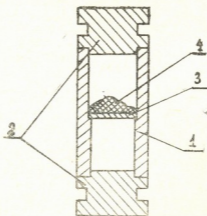


Рис. 1. Графитовая капсула

центре образуется кольцевой выступ, на котором устанавливается графитовая шайба-перегородка 3 для размещения образца 4. При такой конструкции капсулы зона максимального нагрева находится в средней части капсулы, температура которой на 200° выше, чем на дне. Это позволяет для достижения определенной температуры нагрева образца, расположенного на шайбе-перегородке, пропускать через капсулу значительно меньший ток и таким образом значительно снизить ее перегрев, что приводит к уменьшению поправки контрольного

опыта, т. е. к повышению точности анализа. Расположение образца в наиболее нагретой зоне позволяет брать для анализа микроколичества проб, что очень существенно при определении в них больших количеств газообразующих примесей. Применение такой капсулы позволило снизить величину контрольного опыта с $3,10 \cdot 10^{-2}$ до $1,1 \cdot 10^{-2}$ % масс. и с $5 \cdot 10^{-2}$ до $6,5 \cdot 10^{-3}$ % масс. для кислорода и азота соответственно.

Перед проведением анализа капсулу дегазируют при максимальной температуре ($\sim 3500^\circ$). Затем образец весом до 8 мг закладывают в капсулу, взвешивают вместе с капсулой, и капсулу зажимают между токоподводами камеры нагрева. Далее капсулу с образцом нагревают серией импульсов продолжительностью 7 с при последовательном повышении температуры. Температуру от импульса к импульсу повышают тогда, когда количество выделяющихся газов начинает уменьшаться. Затем проводят контрольный опыт на дегазированной капсуле, повторяя многократный импульсный нагрев в режиме проведения анализа.

Следует отметить, что при определении кислорода температура в первом импульсе должна быть не менее 1200° , чтобы кислород выделялся в виде CO. Определение азота можно начинать с низких температур ($300 - 500^\circ$).

Расчет процентного содержания (для каждой температуры) кислорода и азота в образце производится по формуле:

$$\% \text{ массовой доли} = K \frac{V_{\text{CO, N}_2} - V_{\text{CO, N}_2}^{\text{контр}}}{m},$$

где $V_{\text{CO, N}_2}$ — объем окиси углерода и азота (см^3), собранный при анализе образца;

$V_{\text{CO, N}_2}^{\text{контр}}$ — объем окиси углерода и азота (см^3), собранный в контрольном опыте;

m — масса образца (мг).

Коэффициент K рассчитан по формуле Клапейрона—Менделеева для давления 760 мм рт. ст. и температуры 0°C .

В таблицах 1 и 2 приведены результаты определения кислорода и азота в образцах обезвоженного борного ангидрида и нитрида бора. Из таблиц видно, что основная часть кислорода и азота выделяется при высоких температурах (выше 1500°), и лишь незначительная часть выделяется до температуры 1500° . Так как все соединения бора с азотом характеризуются высокой термостойкостью [5], из таблицы 2

Таблица 1
Результаты определения кислорода в образцах борного ангидрида

Анализируемый материал	Количество кислорода (масс. доля, %), выделившееся из образца при различных температурах ($^\circ\text{C}$)						Число параллельных определений	Относительное станд. отклонение, Sr	Общее количество кислорода, выделившееся из образца (масс. доля, %) $\bar{C} \pm \frac{t_{0,95} \cdot Sr}{\sqrt{n}}$	Количество кислорода, вычисленное из стехиометрического состава (масс. доля, %)
	1200	1500	2100	2400	2800	3200				
B_2O_3	0,12	3,23	7,5	23,00	19,50	15,30	5	0,01	$68,65 \pm 0,16$	68,94

можно заключить, что в температурной области $500 - 1000^\circ$ выделяется адсорбированный азот, в то время как в температурной области $2400 - 3200^\circ$ идет реакция образования карбида бора и разложения азота.

Таким образом, применение метода ступенчатого нагрева и капсулы описанной конструкции позволяют не только определять общее газосодержание с высокой точностью, но и количественно выделять связанные компоненты от адсорбированных.

Таблица 2

Результаты определения азота в образцах нитрида бора

Анализируемый материал	Количество азота (масс. доля, %), выделившееся из образца при различных температурах (°C)						Число параллельных определений	Относительное станд. Sr отклонение	Общее количество азота, выделившееся из образца (масс. доля, %) $\bar{C} \pm \frac{t_{0,95} \cdot Sr}{\sqrt{n}}$	Количество азота, вычисленное из стехиометрического состава (масс. доля, %)	
	500	1000	1500	2100	2400	2800					3200
BN	0,37	0,07	—	—	0,37	20,35	34,84	4	0,008	$56,10 \pm 0,25$	56,45

НИИ стабильных изотопов

г. Тбилиси

Поступило 01.03.1984

ბ. ოგანეზოვი, ი. ბაირამაშვილი, მ. ტაბუციძე, ი. ანდრიასოვა

მაღალი უმცულობის აირების განსაზღვრა ბორის უმცველ ფხვნილებში

რეზიუმე

შემუშავებულია ბორის და ბორის შემცველ ფხვნილებში მაღალი უმცულობის ენგბადის და აზოტის განსაზღვრის მეთოდოცა. აირების გამოყოფა მიიღწევა მასალაზე თერმული ზემოქმედებით იმპულსურ რეჟიმში ტემპერატურის თანდათანობით მომატებისას. გამასურებლად გამოყენებულია გრაფიტის კათოდა, რომელიც აღჭურვილია დასაშლელი თავსაზურით და ძირით. კათოდის ცენტრში მოთავსებულია ნიმუშის მოსათავსებელი ტიხარი.

ექსპერიმენტულად დასაბუთებულია ეტალონური ნიმუშებიდან (ბორის ანჰიდრიდიდან და ბორის ნიტრიდიდან) აირწარმოქმნელი ელემენტების სრული გამოყოფა.

K. A. OGANEZOV, I. A. BAIRAMASHVILI, M. L. TABUTSIDZE, I. A. ANDRIASOVA

DETERMINATION OF HIGH GAS CONTENTS IN BORON POWDERS

Summary

In order to increase sensitivity and accuracy in determination of gas contents in oxides, nitrides and other boron materials the stepwise heating of a sample in the pulse method is suggested. Such heating method allows to estimate the amounts of adsorbed and bonded gases separately.



1. Цомая К. П., Самсонов Г. В., Тавадзе Ф. Н. Порошковая металлургия, 1973, № 3 (123), с. 83—92.
2. Цомая К. П., Швангирадзе Р. Р. Физика металлов и металловедение, 1960, т. 10, вып. 5, с. 791—792.
3. Вассерман А. М., Буланова Е. А., Кунин Л. Л. Авторское свидетельство СССР № 476220, 1975, Бюлл. изобретений, 1975, № 25, с. 65.
4. Михайличенко Л. И., Марков В. К., Гавыри Г. М., Коссых В. Г. Авторское свидетельство СССР № 380990, 1973. Бюлл. изобретений № 21, 1973, с. 54.
5. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Ки.: Бор, его соединения и сплавы. Изд. АН Укр. ССР, Киев, 1960, 590 с.



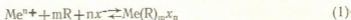


УДК 543+546.87:547.77:547.57

Д. Д. ТОРОНДЖАДЗЕ, В. К. АКИМОВ

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ ТИОПИРИНРОДАНИДНОГО И ДИТИОПИРИЛМЕТАНРОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСОВ

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию комплексов с серусодержащими аналогами производных пиразолона-тиопирином (Т) (1-фенил-2,3-диметилтиопиразолон-5), дитиопирилметаном (ДТМ) и пропилдитиопирилметаном (ПДТМ). Эти реагенты образуют в кислых и слабокислых растворах со многими металлами соединения.



В настоящей работе изучена возможность гравиметрического определения висмута в виде тиопирироданидного и дитиопирилметанроданидного комплексов.

Висмут образует с тиопирином и дитиопирилметаном окрашенный комплекс катионного характера. При добавлении роданида калия к водному раствору этого комплекса выпадает кристаллический осадок оранжевого цвета. После очистки, осадки анализировали на содержание висмута, серы, азота, углерода и водорода.

Висмут определяли гравиметрически: осаждением и взвешиванием BiPO_4 [2] после разложения навески вещества конц. HNO_3 . Результаты элементного анализа соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

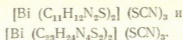
Результаты элементного анализа соединений висмута с тиопирином и дитиопирилметаном

Соединение	Расчитано, %					Найдено, %				
	Bi	S	N	C	H	Bi	S	N	C	H
$[\text{Bi}(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2)_2](\text{SCN})_3$	26,28	20,25	36,64	12,38	3,03	26,51	20,30	36,70	12,58	3,25
$[\text{Bi}(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2)_2](\text{SCN})_3$	17,08	18,34	48,06	12,58	3,92	17,21	18,20	48,20	12,38	3,80

Соединение висмута с тиопирином плавится с разложением при $\sim 140^\circ$, а с дитиопирилметаном — при $\sim 180^\circ$.

По данным элементного анализа установлено, что висмут взаимодействует с тиопирином (или дитиопирилметаном) и ионами роданида в молярном отношении 1:2:3. Образующиеся при этом соединения мало растворимы в воде, ацетоне, хлороформе, дихлорэтане; растворимы в метаноле, этаноле, диметилформамиде. Установлено, что эти соединения выделяются в виде хорошо фильтрующегося и промывающегося кристаллического осадка. Осадки имеют строго

определенный состав и при 100—110° высушиваются без изменения состава. На основе полученных данных разработаны гравиметрические методы определения висмута осаждением и взвешиванием в виде



Применявшийся в работе раствор висмута готовили растворением препарата Bi_2O_3 (х. ч.) в 1 N HNO_3 . Титр раствора устанавливали гравиметрически осаждением и взвешиванием в виде BiPO_4 [2]. Тиопирин и дитиопирилметан получали, как указано ранее [3, 5]. Использовали также KCNS (х. ч.).

Для выбора оптимальных условий осаждения висмута изучено влияние концентрации HNO_3 и реагента на полноту осаждения.

Как видно из табл. 2, висмут количественно осаждается из растворов 0,5 — 2,0 N HNO_3 . Низкая кислотность нежелательна из-за возможного гидролиза висмута. Высокая кислотность способствует растворению осадков.

Полнота осаждения висмута зависит также от концентрации реагента. Для осаждения висмута с тиопирином нужно применять 3—5 кратный избыток реагента, а с дитиопирилметаном 7—10 кратный избыток реагента (табл. 3, 4).

Таблица 2
Зависимость полноты осаждения висмута от концентрации азотной кислоты

HNO_3 , N	Bi, мг		Ошибка, мг
	Взято	Найдено	
0,05	10,0	9,0	-1,0
0,1	10,0	9,2	-0,8
0,2	10,0	9,4	-0,6
0,5	10,0	10,1	+0,1
1,0	10,0	10,2	+0,2
2,0	10,0	9,7	-0,3
3,0	10,0	9,1	-0,9
5,0	10,0	8,0	-2,0
6,0	10,0	6,7	-3,3

Таблица 3
Зависимость полноты осаждения висмута от количества 1%-ного уксуснокислого раствора тиопирина

Тиопирин, мл	Висмут, мг		Ошибка, мг
	Взято	Найдено	
0,5	15,0	12,0	-3,0
1,0	15,0	14,0	-1,0
1,5	15,0	14,6	-0,4
2,0	15,0	14,8	-0,2
2,5	15,0	15,1	+0,1
5,0	15,0	16,0	+1,0
10,0	15,0	18,0	+3,0

Выполнение определения. К анализируемому раствору (1 N по HNO_3), содержащему 2—20 мг Bi, медленно, при перемешивании добавляют 1%-ный раствор тиопирина или дитиопирилметана в уксусной кислоте (1:1), затем прибавляют 5%-ный раствор родани-

да калия до прекращения образования осадка, добавляют еще 2-3 мл раствора реагента и реакционную смесь оставляют на 2 часа (за это время осадок полностью коагулирует). Выделившиеся осадки отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают 4-5 раз водой, высушивают в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ и взвешивают.

Таблица 4

Зависимость полноты осаждения висмута от количества 1%-ного уксуснокислого раствора дитиопирилметана

Дитиопирилметан, мл	Висмут, мг		Ошибка, мг
	Взято	Найдено	
0,5	15,0	13,0	-2,0
1,0	15,0	13,8	-1,2
1,5	15,0	14,0	-1,0
2,0	15,0	14,2	-0,8
2,5	15,0	14,3	-0,7
3,5	15,0	15,1	+0,1
4,0	15,0	14,9	-0,1
5,0	15,0	14,8	-0,2
10,0	15,0	15,9	+0,9
12,0	15,0	17,0	+2,0

Для оценки правильности метода проведена статистическая обработка полученных результатов.

Таблица 5

Статистическая обработка результатов гравиметрического определения висмута ($\alpha=0,95$, $n=7$)

Соединение	\bar{x}	s	$\varepsilon = t_a \frac{s}{\bar{x}}$	$\gamma = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$
[Bi(C ₁₁ H ₁₂ N ₄ S ₂) ₂](SCN) ₃	5,01	0,113	0,105	2,29
[Bi(C ₂₃ H ₂₄ N ₄ S ₂) ₂](SCN) ₃	6,53	0,166	0,107	1,78

Метод позволяет определять 2-20 мг Bi с ошибкой, не превышающей 2% (табл. 5).

Определению не мешают щелочные, щелочноземельные, редкоземельные элементы в 2000-кратных, Pb²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Al³⁺ в 500-кратных количествах.

Тбилисский государственный университет

Поступило 11.05.1984

დ. ტორონჯაძე, ვ. აპინოზი

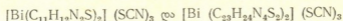
ბისმუთის ვარკვიმეტრიული განსაზღვრა თიოპირილმეტანით და დითიოპირილმეტანით გამოყენებით

რეზიუმე

შესწავლილია ბისმუთის გრავიმეტრიული განსაზღვრის შესაძლებლობა თიოპირინის და დითიოპირილმეტანის გამოყენებით, რომლებთანაც ბისმუთი კატიონური ხასიათის შეფერილ კომპლექსს იძლევა. მიღებული ნაერთები კარგად იფილტრებიან, ირეცხებიან, აქვთ მკაცრად განსაზღვრული შედგენილობა.

ელემენტური ანალიზის საფუძველზე დადგენილია, რომ ბისმუთი ურთი-
ერთმოქმედებს თიოპირინთან (ან დითიოპირილმეთანთან) და როდანიდ-ითმე-
თან მოლური თანფარდობით: 1:2:3. მიღებულ ნაერთებს აქვთ მაღალი მარ-
კულური მასა; გაშრობისას მათი შედგენილობა არ იცვლება.

დამუშავებულია ბისმუთის გრავიმეტრიული განსაზღვრის მეთოდები თიო-
პირინისა და დითიოპირილმეთანის გამოყენებით. დასაღეჭი და ასაწონი ფორ-
მებია



მეთოდების შესაფასებლად ჩატარებულია მიღებული შედეგების სტა-
ტისტიკური დამუშავება. მეთოდები საშუალებას იძლევა 2—20 მკ Bi განი-
საზღვროს 2%-ზე ნაკლები ცდომილებით.

D. D. TORONJADZE, V. K. AKIMOV

GRAVIMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH IN THE FORM OF THIOPYRINRHODANIDE AND DITHIOPYRILMETHANRHODANIDE COMPLEXES

Summary

The possibility of gravimetric determination of bismuth in the form of thiopyrinrhodanide and dithiopyrilmethanrhodanide complexes is studied.

Bismuth together with thiopyrine and dithiopyrilmethan forms a coloured complex of cation nature. When adding potassium rhodanide to the water solution of the complex the crystal sediment of orange colour falls out. The sediments have strictly fixed compositions, high molecular weight and are well filtrated, washed and dried without change of the composition.

On the basis of the element analysis it is determined that bismuth interacts with thiopyrine (or dithiopyrilmethan) and potassium rhodanide with molar ratio 1:2:3.

Gravimetric methods of bismuth determination by precipitation and weighing in the form of $[\text{Bi}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2] (\text{SCN})_3$ and $[\text{Bi}(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2)_2] (\text{SCN})_3$ are worked out.

Alkaline, alkaline earth and rare earth elements in 2000-fold and Pb^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} 500-fold quantities do not make any harm in the determination.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Анджапаридзе Д. И., Джискариანი Г. И., Акимов В. К., Бусев А. И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1980, 6, 4, 295.
2. Гиллебранд В. Ф., Лендел Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу, М., Госхимиздат, 1957, с. 251.
3. Акимов В. К., Бусев А. И., Клиот Л. Я. Ж. аналит. химии, 1977, 32, 7, 1004.
4. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Лукьянов А. П. Заводск. лаборатория, 1974, 40, 3, 246.
5. Долгорев А. В., Лысак Я. Г. Ж. аналит. химии, 1974, 29, 9, 1766.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183 : 550.4

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, В. Г. КАРТВЕЛИШВИЛИ

МЕХАНИЗМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЧАСТИЧНОМ ТАЯНИИ СНЕГА

При изучении вопросов формирования химического состава ледниковых вод было обнаружено, что талые воды вымывают из снега водорастворимые вещества, в результате чего снег деминерализуется [1]. Позже было установлено, что вещества из снега вымываются с разной скоростью в зависимости от ионных потенциалов, энергии гидратации и других параметров, определяющих подвижность ионов в водных растворах [2]. Однако вопросы о причинах и механизме фракционирования веществ при таянии снега остаются открытыми, т. к. разноскоростное вымывание органических веществ или фракционирование изотопного состава вод нельзя объяснить варьированием плотности поверхностного заряда [2].

С целью выявления причин фракционирования веществ при таянии снега нами был изучен химический состав талых вод снега, полученных разными способами:

Вариант А. Слой 2—5 см свежеснеженного снега наносили на натянутую на кювету из органического стекла капроновую сетку. Для облегчения сбора талой воды кювету держали в наклонном положении.

Вариант Б. В стеклянные колонки ($d=4-10$ см, $l=30-150$ см) набирали снег и оттаивали при комнатной температуре.

Вариант В. В стеклянную колонку набирали снег и с целью термостатирования помещали в другую, более широкую колонку из органического стекла. Свободное пространство широкой колонки плотно заполняли снегом, что практически исключало таяние снега во внутренней колонке. В верхнюю часть внутренней колонки пипеткой вносили охлажденный до 0° раствор, содержащий смесь катионов или водорастворимых органических веществ. С интервалами 15—20 минут колонку промывали охлажденной бидистиллированной водой (по 20 мл).

Размеры колонок и объем талой воды подбирали в зависимости от программы исследования. Во всех вариантах талую воду или элюат собирали фракционно и анализировали по методике, описанной в работах [3, 4]. В экспериментах были приняты все меры предосторожности, необходимые при работе с ультраразбавленными растворами [5].

Относительная скорость вымывания веществ из снега (v) оценена графическим методом [2]. Для удобства предпочли применение обратной величины тангенса угла наклона линии деминерализации в координатах: относительное содержание веществ во фракции — объем талой воды. В сущности скорости вымывания ионов из снега представляют собой коэффициенты распределения, и по их соотношению были рассчитаны коэффициенты разделения K_p [6].

С увеличением толщины снега K_p возрастает (варианты А и Б, табл. 1). Величины K_p при элюировании ионов из снега водой (вариант В) занимают промежуточное положение. Условно принимая

среднее значение K в варианте А за единицу, в вариантах В и Б оно составляет 1,10 и 1,28.

Причинами разноскоростного выноса веществ из снега могут быть их неравномерное распределение в кристаллической решетке льда, разные скорости перехода из льда в жидкую фазу, отличие в скоростях диффузии веществ в пленочной воде, порах и межкристаллическом пространстве.

Предположение о неравномерном объемном распределении веществ в снежных кристаллах трудно обосновать теоретически и оно не подтверждается результатами наших экспериментов. Если этот фактор играет существенную роль, то эффект деминерализации и фракционирования веществ не должен зависеть от высоты слоя снега, что наблюдается в действительности [2] (табл. 1).

Небольшой, но все же четко выраженный эффект фракционирования веществ при таянии снега в тонком слое (табл. 1, вариант А) объясняется разноскоростным переходом ионов из кристаллической решетки льда в жидкую фазу. Склонность иона к фазовому перераспределению зависит от энергии связи данного иона в кристаллической решетке льда.

Ценную информацию получили при изучении химического состава элюатов (вариант В, табл. 4, рис. 1). Постановка эксперимента практически исключала таяние снега. Поэтому ответственной за фракционирование веществ в основном является диффузия. Коэффициенты разделения ионов в данном случае больше, чем при таянии снега в тонком слое (табл. 1). Получается, что диффузионные процессы оказывают большее влияние на K_p , чем энергетические характеристики ионов в кристаллической решетке льда.

Свойство снега, как хроматографического носителя, наглядно иллюстрируется результатами вымывания органических веществ (вариант В). Как в гелхроматографии [7], так и в данном случае скорости вымывания органических веществ увеличиваются с увеличением молекулярной массы (рис. 1).

С целью оценки роли диффузии в фракционировании ионов при таянии снега были рассчитаны коэффициенты диффузии и наименьшее время, за которое ион проходит расстояние, примерно равное собственному радиусу. Расчеты выполнены по соотношениям Эйнштейна [8]:

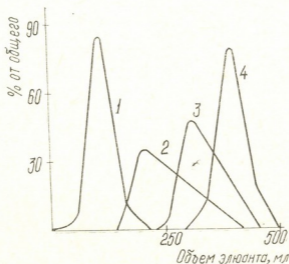


Рис. 1. Кривые вымывания органических веществ из снега. 1 — арсеназо ($M=776$), 2 — метилфиолетовый ($M=408$), 3 — малахитовый зеленый ($M=364$), 4 — фуксин ($M=328$)

$$D = \frac{ukT}{ez} \quad (1); \quad \alpha = \frac{kT}{6\tau\eta D} \quad (2); \quad \tau = \frac{d^2}{2D} = \frac{2\alpha^2}{D}$$



в которых: D — коэффициент диффузии, τ — время, необходимое иону для прохождения расстояния, равного собственному диаметру,

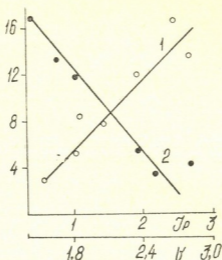


Рис. 2. Зависимость числа гидратации ионов (n) от ионных потенциалов (I_p , 1) и скорости вымывания ионов из снега (v) от числа гидратации (2)

u — подвижность иона, k — постоянная Больцмана, T — температура, K , e — заряд электрона, z — заряд иона, η — вязкость жидкости, α — радиус сферы, представляющей ион, d — диаметр сферы, представляющей ион.

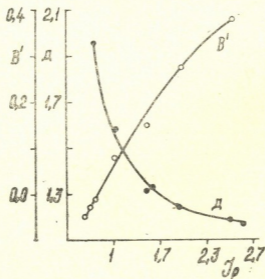


Рис. 3. Зависимость коэффициентов относительной вязкости (B' , л/моль) и диффузии (D , см²/сек · 10⁶) от ионных потенциалов (I_p)

Наличие логической связи и высокие значения коэффициентов корреляции ν с величинами D и τ (табл. 3) доказывают правильность нашего предположения о первостепенной роли диффузии в фракцио-

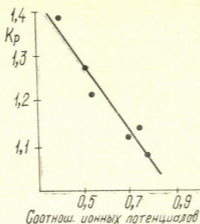


Рис. 4. Зависимость коэффициентов разделения ионов K_p от соотношения ионных потенциалов

нировании веществ при таянии снега. Дополнительным, но важным фактором также является скорость выноса веществ из снега, определяемая энергией связи иона в кристаллической решетке льда. При одновременном действии обоих факторов (вариант Б) и достигаются максимальные величины K_p (табл. 1).

Основным из фундаментальных параметров ионов, обуславливающих подвижность ионов и тем самым и их фракционирование при таянии снега, является ионный потенциал I_p . С увеличением I_p возрастают число гидратации и относительная вязкость раствора, уменьшаются коэффициенты диффузии (рис. 2 и 3; величины числа гидратации и относительной вязкости заимствованы из работ [9, 10]). В результате совокупности этих факторов уменьшается подвижность ионов, чем и обусловлено наличие тесной обратной связи между I_p и ν (табл. 3). О важнейшем значении I_p в фракционировании веществ при таянии снега свидетельствует связь между средними величинами и соотношениями соответствующих I_p (табл. 1, рис. 4).

Таблица 1

Зависимость коэффициентов разделения ионов (K_p) от способов получения талой воды

Ионные пары	Соотношение ионных потенциалов	Вариант эксперимента			Среднее для всех вариантов
		А	Б	В	
К : Na	0,74	1,06	1,20	1,16	1,14
К : Li	0,51	1,09	1,51	1,23	1,28
К : Ca	0,39	1,13	1,69	1,35	1,39
Na : Li	0,69	1,03	1,26	1,06	1,12
Na : Ca	0,53	1,06	1,41	1,16	1,21
Li : Ca	0,77	1,03	1,12	1,09	1,08
	—	1,07	1,37	1,18	1,21



Относительные скорости вымывания ионов из снега (v) и определяющие ее параметры ионов

И о и	Ионный потенциал	v (1/тга)	E _{оти}	D·10 ⁵ см. сек ⁻¹	τ·10 ⁻¹¹ сек
K ⁺	0,75	2,85	1,00	1,96	5,64
Na ⁺	1,02	2,38	1,19	1,33	5,81
Ca ²⁺	2,02	1,85	1,74	0,79	7,44
Mg ²⁺	2,70	1,69	1,81	0,76	8,46
Cu ²⁺	2,78	1,43	1,90	0,72	9,59
Fe ³⁺	4,48	1,00	3,17	0,56	14,62
Cl ⁻	0,55	2,50	1,30	2,02	5,81
HCO ₃ ⁻	0,63	1,75	2,32	0,91	8,52
SO ₄ ²⁻	0,87	1,89	1,42	1,06	8,01
BO ₃ ³⁻	1,57	1,33	2,21	0,61	10,72

Разноскоростное вымывание ионов из снега не может создать градиент электрического поля, т. к. генетически близкие катионы и анионы (Na⁺ и Cl⁻, Ca²⁺ и SO₄²⁻ и др.) вымываются практически с одинаковой скоростью (табл. 2).

Таблица 3

Коэффициенты корреляции (r) между некоторыми параметрами ионов

Пара	r	Пара	r	Пара	r
I _p - v	- 0,83	I _p - Д	- 0,74	v - E	- 0,93
I _p - τ	+ 0,79	v - τ	- 0,99	v - Д	+ 0,94

Таблица 4

Результаты элюирования ионов из колонки снега (по 4 мг катиона, фракции по 100 мл; 1—3 фракции получены путем элюирования ионов, остальные — при таянии снега)

Фракция	Относительное содержание ионов в фракциях				
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ca ²⁺
1	20,2	34,4	28,9	22,4	22,0
2	52,3	74,6	69,7	58,9	57,2
3	92,2	98,4	96,3	93,2	91,0
4	98,6	98,9	98,0	95,8	94,0
5	99,4	99,4	98,5	97,9	95,7
6	99,7	99,9	98,8	98,2	98,0
7	99,0	100,0	99,4	99,2	98,8
8	100,0	—	99,8	99,4	99,0

Тбилисский государственный университет

Поступило 28.07.1983

ბ. სუპატაშვილი, ვ. კართველიშვილი

თოვლის ნაწილობრივი დნობისას ნივთიერებათა ურაცინონიკების მუხარზუმი

რეზიუმე

ბუნებრივი პროცესების მოდელირებით დადგენილია, რომ თოვლის დნობისას ნივთიერებების ფრაქციონირებას განაპირობებს იონის ენერგეტიკული მდგომარეობა ყინულის კრისტალურ მესერში (E) და ნივთიერების დიფუზიის



სიჩქარე (D). თოვლიდან იონების გამორეცხვის ექსპერიმენტულად ნაპოვნი სიჩქარესა და თეორიულად გაანგარიშებულ D სიდიდეებს შორის დადგენილია მჭიდრო კავშირი (კორელაციის კოეფიციენტია +0,94). იონების ფრაქციონირების განმსაზღვრელი ფაქტორია იონური პოტენციალი, რომელიც განაპირობებს ჰიდრატაციის რიცხვსა და ენერგიას, ხსნარის ფარდობით სიბლანტეს, დიფუზიის კოეფიციენტსა და სხვა პარამეტრებს, რომლებიც თავის მხრივ განსაზღვრავენ იონების ძვრადობას წყალხსნარებში.

დადგენილია, რომ თოვლის სვეტში ორგანული ნივთიერებების ძვრადობა ემორჩილება გელქრომატოგრაფიის კანონებს.

G. D. SUPATASHVILI, V. G. KARTVELISHVILI

ON A MECHANISM OF FRACTIONATION OF SUBSTANCES AT SNOW MELTING

Summary

It has been established, by modelling natural processes, that the bonding energy of foreign ions in a crystal lattice of ice (E) and the substance diffusion (D) are responsible for substance fractionation at snow melting. A close correlation between experimentally determined values of the rate of ion washing out from snow (v) and calculated theoretically D has been found (the correlation coefficient is + 0.94, respectively). The rate of washing out of organic substances from snow, the same as in gelchromatography, is determined by their molecular weights. The crucial factor for ion fractionation is the ionic potential, since the number and energy of hydration, the solution relative viscosity, the diffusion coefficient and some other parameters, causing ion mobility in aqueous solution depend on the ionic potential.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Супаташвили Г. Д. Труды ТГУ, 1964, т. 104, 123.
2. Супаташвили Г. Д. Геохимия, 1981, № 11, 1734.
3. Унифицированные методы анализа вод, М., изд. «Химия», 1973.
4. Супаташвили Г. Д. Труды ТГУ, 1976, т. 167, 5.
5. Коренман И. М. Аналитическая химия малых концентраций. М., изд. «Химия», 1967.
6. Самуэльсон О. Ионнообменное разделение в аналитической химии, М., изд. «Химия», 1966.
7. Детерман Г. Гель-хроматография. М., изд. «Мир», 1970.
8. Friedman H. L. Ionic Solution Theory, Wiley—Interscience. New—York, 1962.
9. Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Экспериментальное исследование гидротермального рудообразования. М., изд. «Наука», 1981.
10. Стунжас П. А. Структура и свойства воды и водных растворов. В кн.: Химия океана, т. 1, М., изд. «Наука», 1979.



УДК 547.857.4

Н. Р. СХИЛАДЗЕ, П. А. ЯВИЧ, В. Ю. ВАЧНАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОФЕИНА ИЗ СКОРЛУПЫ СЕМЯН ЧАЯ

В Институте фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР на протяжении ряда лет интенсивно ведутся работы по получению теаспонина из семян чая. При этом отходом производства является скорлупа, составляющая до 30% от исходного сырья.

Учитывая актуальность вопросов получения безалкогольных, тонизирующих напитков, обогащения и ароматизации чайных продуктов, а также своевременность исследований в области разработок безотходных либо малоотходных производств, мы заинтересовались вышеуказанным объектом как источником для получения биологически активных пуриновых оснований.

Предварительные исследования показали, что основным компонентом суммы алкалоидов, полученной из скорлупы семян чая, является кофеин, содержание которого в сырье находится на уровне 0,36—0,4%. При выделении данного алкалоида известными в литературе способами [1, 2] был получен продукт с выходом не более 0,26% от веса сырья.

Исследование процесса диффузии кофеина из скорлупы семян чая проводили в аппарате с мешалкой методом однократной обработки сырья ограниченным объемом экстрагента. Из полученных диффузионных соков отбирали аликвотные пробы и содержание в них кофеина определяли спектрофотометрически [3]. Степень экстракции кофеина, либо его выход (F), характеризовали количеством алкалоида, перешедшим в экстракт, выраженном в процентах от его содержания в навеске исходного сырья.

Согласно современным представлениям процесс экстрагирования растительного сырья складывается из диффузии веществ в порах твердой фазы, диффузии через пограничный (диффузный) слой и конвективной диффузии. При этом решающее влияние, зависящее от внутреннего строения растительного сырья, свойств экстрагента и экстрагируемого вещества, оценивается коэффициентом внутренней диффузии [4].

Расчет коэффициентов диффузии проводили с использованием уравнения нестационарной диффузии Фика в приведенном виде [5]:

$$\lg \frac{C}{C_0} = \lg A - 0,43 S \frac{D\tau}{R^2},$$

где C_0 — первоначальное количество вещества в сырье; C — количество вещества в шроте ко времени τ . Учитывая же, что используемое сырье в измельченном виде можно приравнять в диффузионном отношении к пластине, остальные величины принимают значения: $A = 0,81$; $S = 2,46$; $R = 1/2$ толщины частиц сырья (в нашем случае $R = 0,05$ см) [4].

Изучение кинетики процесса показало, что во всех исследуемых случаях состояние равновесия устанавливается в среднем за 1,5—2 часа.

В качестве экстрагентов были опробованы буферные растворы различной ионной силы и pH, а также растворы некоторых кислот, щелочей и солей в сравнении с неполярными органическими растворителями и водой.

Полученные данные позволили выявить целесообразность использования в качестве экстрагента кофеина горячей воды с температурой не ниже 80° (табл. 1). При этом за одну экстракцию удается извлечь в среднем до 19% алкалоида, содержащегося в сырье. Отмеченное явление объясняется сравнительно хорошей растворимостью кофеина в горячей воде [5]. При использовании же в качестве экстрагентов неполярных органических растворителей наблюдается подавление экстракции самого алкалоида за счет соэкстракции жиров.

В связи с полученными результатами влияние на процесс диффузии кофеина ряда технологических параметров было изучено с использованием в качестве экстрагента горячей воды.

Было установлено, что степень измельченности скорлупы семян чая оказывает определенное влияние на ход процесса экстракции алкалоида, а именно: заметное улучшение кинетики и повышение выхода продукта наблюдается только лишь при использовании сырья со средним диаметром частиц не более 0,25—0,6 мм (табл. 2).

Изучение влияния соотношения фаз твердое тело — жидкость показало, что при соотношении Т : Ж, равном 1 : 4, образуется густая, плохо перемешиваемая масса, что приводит к ухудшению кинетики. Степень извлечения кофеина составляет в этом случае лишь 25%. Рост соотношения фаз от 1 : 4 до 1 : 10 способствует улучшению кинетичес-

Таблица 1

Влияние типа экстрагента на степень экстракции кофеина (F) из скорлупы семян чая

Растворитель	t, °C	F, %
В о д а	20	9,00
"	60	16,60
"	70	18,70
"	80	19,30
2% NH ₄ OH	20	14,25
2% H ₂ SO ₄	"	6,75
2% CH ₃ COOH	"	8,45
Ацетатный буфер pH 3,2 (на основе 0,1 и NaOH)	"	10,95
Фосфатный буфер pH 2,05 (на основе 0,1 и NaOH)	"	6,36
Фосфатный буфер pH 9,5 (на основе 0,25 и NaOH)	"	12,31
Ацетатный буфер pH 9,5 (на основе 0,25 и NaOH)	"	12,98
0,5% натрий бензоат	"	11,50
0,5% салициловая кислота	"	13,40
0,3% салициловая кислота	"	8,44
CHCl ₃	"	11,95
CHCl ₃ (+ 2% CH ₃ COOH)	"	20,06
CHCl ₃ (+ 2% NH ₄ OH)	"	14,12
CHCl ₃ (+ 10% NH ₄ OH)	"	20,00
CHCl ₃ (+ 25% NH ₄ OH)	"	19,68

Примечание. Соотношение фаз Т : Ж = 1 : 5; размер частиц сырья 1 — 3 мм.

ких характеристик процесса и приводит к повышению степени экстракции алкалоида до 42%. Однако в дальнейшем при соотношении фаз Т : Ф = 1 : 12 наблюдается только лишь разбавление раствора без увеличения количества проэкстрагированного вещества. При этом отмечается снижение показателей кинетических характеристик процесса (табл. 3).

Температурный фактор является доминирующим в данном процессе: с повышением температуры от 80 до 88° наблюдается значи-

тельный рост величин коэффициентов диффузии и увеличение степени перехода кофеина в экстрагент (табл. 4).

Таким образом, проведенные эксперименты позволили определить оптимальные параметры процесса водной диффузии кофеина из скорлупы семян чая: соотношение фаз Т:Ж не менее 1:10, при исполь-



Таблица 2

Влияние степени измельченности сырья на величину коэффициента диффузии (D) и выход кофеина (F) при экстракции скорлупы семян чая горячей водой

Размер частиц, мм	D, см ² /с	F, %
3—5	2,92.10 ⁻⁹	29,07
1—3	3,29.10 ⁻⁹	30,17
0, 5—1	2,92.10 ⁻⁹	29,07
0,25—0,6	5,61.10 ⁻⁹	37,05

Примечание. Соотношение фаз Т:Ж = 1:5, температура 84°

зовании сырья со средним диаметром частиц на уровне 0,25—0,6 мм и выдерживании температурного режима процесса на уровне 84—88°.

Судя по результатам эксперимента в оптимальных условиях, на первой стадии экстракции удается перевести в раствор свыше 50% основного продукта от его содержания в сырье. Дальнейший сдвиг

Таблица 3

Влияние соотношения фаз твердое тело—жидкость на величину коэффициента диффузии (D) и выход кофеина (F) при экстракции скорлупы семян чая горячей водой

Соотношение фаз Т:Ж	D, см ² /с	F, %
1:4	1,76.10 ⁻⁹	25,30
1:5	3,29.10 ⁻⁹	30,17
1:7	4,66.10 ⁻⁹	34,50
1:10	7,51.10 ⁻⁹	42,00
1:12	7,24.10 ⁻⁹	41,40

Примечание. Температура 84°, средний размер частиц сырья 1—3 мм

Таблица 4

Влияние температуры на величину коэффициента диффузии (D) и выход кофеина (F) при экстракции скорлупы семян чая водой

Температура, °С	D, см ² /с	F, %
80	0,06.10 ⁻⁹	19,3
84	2,51.10 ⁻⁹	23,7
88	8,88.10 ⁻⁹	34,0

Примечание. Размер частиц сырья 1—3 мм; соотношение фаз Т:Ж = 1:5.

равновесия был достигнут при использовании метода повторных сливов, что позволило в среднем за три ступени извлечь из скорлупы семян чая до 90% кофеина (табл. 5). В то же время сравнительные эксперименты по экстракции сырья подщелоченным хлороформом при

температуре кипения смеси либо водой, подогретой до температуры 75°, проведенные в неоптимальных условиях по ряду других технологических параметров, позволили извлечь при трехкратной экстракции не более 37,6—47,72% алкалоида (табл. 5).

Таблица 5

Влияние типа экстрагента и ряда технологических факторов на величину коэффициента диффузии (D) и выход кофеина (F) при многократной экстракции скорлупы семян чая

Экстрагент	Условия экстракции	№ экстракции	D, см ² /с	F, %	
				в данной экстракции	итого по сумме
В о д а	Соотношение фаз твердое тело : жидкость = 1 : 10, при температуре 84° и среднем диаметре частиц 0,25 — 0,6 мм	1	$2,08 \cdot 10^{-8}$		
		2	$2,8 \cdot 10^{-8}$	48,57	48,57
		3	$2,67 \cdot 10^{-8}$	29,06	77,63
				12,65	90,28
В о д а	Соотношение фаз твердое тело : жидкость = 1:5, при температуре 75° и среднем диаметре частиц 1 — 3 мм	1	$9,25 \cdot 10^{-10}$	20,97	20,97
		2		10,56	31,53
		3		6,07	37,60
Хлороформ (+10% NH ₄ OH)	Соотношение фаз твердое тело : жидкость = 1:5, при температуре 62° и среднем диаметре частиц 1 — 3 мм	1	$9,59 \cdot 10^{-9}$	34,30	34,30
		2		9,30	43,60
		3		4,12	47,72

На основании полученных данных можно считать, что горячая вода — один из дешевых экстрагентов — может быть с успехом применена для выделения кофеина из скорлупы семян чая.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 06.02.1984

ბ. სვილაძე, პ. იაპონიძე, ვ. მაჩხაძე

ჩაის თესლეგის ნაპუჭიდან კოფეინის გამოწვევლილვის
პროცესის გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია ჩაის თესლეგის ნაპუჭიდან კოფეინის გამოწვევლილვის პროცესი. გამოკვლეულია გამხსნელის ბუნების გავლენა, ნედლეულის დაწვრილმანების ხარისხი, მყარი და თხევადი ფაზის თანაფარდობის გავლენა ძირითადი პროდუქტის გამოსავალზე.

დადგენილია, რომ 1 მმ-ზე ნაკლები ზომის ნაწილაკების 1:10 ფაზათა თანაფარდობის და გამხსნელად 84—88°-ის მქონე ცხელი წყლის გამოყენებისას აღდგოი აქვს კოფეინის მაქსიმალურ გამოწვევლილვას.

THE STUDY OF THE EXTRACTION PROCESS OF CAFFEINE FROM
THE SHELL OF TEA SEEDS

Summary

The extraction of caffeine from the shell of tea seeds has been studied. The influence of the extragent nature, degree of the raw material reduction, S/L phase ratio and temperature regime on the main product yield has been studied. It has been ascertained that, when the unit size is less than 1 mm S:L phase ratio 1:10 and the extraction is carried out by hot water at $t=84-88^{\circ}$ the maximum extraction of caffeine can be reached.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Орехов А. П. Химия алкалоидов, М., 1955, 658.
 2. Enrigieta G., Chem. Abstr., 1953, V. 47, 1865.
 3. Некрасов В. И. Автореферат дисс. на соиск. ученой степени канд. фарм. наук, М., 1966.
 4. Пономарев В. О. Экстрагирование лекарственного сырья, М., изд. «Медицина», 1976, 6—23, 55—61.
 5. Государственная фармакопея СССР, X изд., М., изд. «Медицина», 1968, 198.
-



УДК 547.242

Р. Д. ГИГАУРИ, Л. И. ГОДЕРДЗИШВИЛИ, Н. И. ЧОЧИЯ,
 Т. Н. ШАТАКИШВИЛИ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ СЕРЕБРА НЕКОТОРЫХ МЫШЬЯКОСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Известно [1], что существуют карбоновые кислоты, кислотные свойства которых более или менее замаскированы. Поэтому при исследовании веществ неизвестного состава и строения нельзя довольствоваться только титрованием алкалиметрическим методом, а надо проводить и другие реакции, подтверждающие присутствие карбоксильной группы. Для этой цели наиболее пригодным является взаимодействие исследуемых соединений с водным раствором соли серебра, поскольку последние с органическими кислотами почти всегда образует средние соли, большей частью не содержащие кристаллизационную воду.

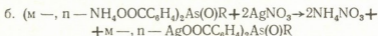
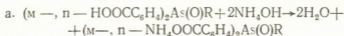
В предыдущих работах [2—4] нами было показано, что при взаимодействии о-, м- и п-алкилпроизводных диариларсина с водным раствором марганцевокислого калия вместе с мышьяком окисляются алкильные радикалы бензольного кольца, не затрагивая при этом As—С связи. Выяснилось и то, что окислением ди(о-толил)алкиларсинов получаются спироциклические соединения мышьяка, а именно, 5-алкил-2,7-диоксо-3,8-дибенз-1,6-диокса-5-арсапиро [4,4] нона-3,8-диены, состав и строение которых, кроме элементного анализа, подтверждены ИК-спектрами и определением молекулярного веса [2].

Более сложной оказалась идентификация продуктов превращения ди(м-толил)- и ди(п-этилфенил)алкиларсинов [3, 4]. В этих случаях, по-видимому, получаются мышьякосодержащие двухосновные карбоновые кислоты, а не продукты внутримолекулярной дегидратации последних, как это имеет место при окислении о-толилпроизводных арона. Однако синтезированные соединения химическими свойствами схожи с «замаскированными» органическими кислотами. Так, в отличие от других ароматических кислот они не растворяются в эфире, бензоле и в других неполярных растворителях; весьма медленно, почти незаметно взаимодействуют с иодистым метилмагнием (метод Цереветинова) с выделением метана. Подобно органическим кислотам исследуемые вещества легко растворяются в водных растворах карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов с выделением углекислого газа со вспениванием, что можно считать доказательством наличия в них карбоксильной группировки. Они также легко переходят в раствор при прибавлении к ним раствора едких щелочей.

Продолжая исследование в этой области и имея в наличии продукты окисления м- и п-алкилпроизводных диариларсина, синтез и некоторые свойства которых опубликованы в [3, 4], в настоящей работе мы задались целью далее изучить химические свойства синтезированных нами мышьякосодержащих соединений, а именно, взаимодействие с раствором азотнокислого серебра с целью установления их основности и, наконец, изучение полученных солей дериватографическим методом. Поскольку исследуемые соединения в воде не растворяются, мы постарались получить соответствующие соли серебра по ре-

акции обмена — взаимодействием водного раствора серебра с аммониевыми солями мышьякосодержащих кислот без выделения их в индивидуальном состоянии. Эти последние, как уже указывалось, легко получаются растворением исходных кислот в концентрированном растворе аммиака и с последующим выпариванием на водяной бане.

Выяснилось, что при смешивании водных растворов исходных соединений сразу же выпадают в осадок дисеребряные соли мышьякосодержащих карбоновых кислот с хорошим выходом, независимо от величины и природы алкильного радикала у атома мышьяка, а также от положения в ароматическом кольце. Этот факт указывает на то, что исходные мышьякосодержащие кислоты двухосновные, т. е. являются оксидами ди(м-, п-карбоксифенил)алкиларсинов. Исходя из этого, образование целевых продуктов объясняется протеканием следующих последовательных реакций:



Синтезированные дисеребряные соли оксидов, выход и некоторые физико-химические константы которых приведены в табл. 1, представляют собой кристаллические вещества серовато-желтого цвета, на дневном свете постепенно чернеют. Они не растворяются в воде и обычных органических растворителях, но растворяются в концентрированном растворе аммиака. Как и все соли карбоновых кислот, мышьякосодержащие соли серебра легко превращаются в соответствующие карбоновые кислоты при обработке их разбавленной минеральной кислотой и, особенно, соляной кислотой, но в отличие от своих аналогов [1] не взрываются не только при обычной, но и при высокой температуре.

Таблица 1

Дисеребряные соли оксидов ди(м-, п-карбоксифенил) алкиларсинов
(m-, p- AgOOC₆H₄)₂As(O)R

Положение в кольце	R	Выход, %	Т. разл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Ag	As		Ag	As
m —	CH ₃	79,0	168—205	37,94	13,47	C ₁₅ H ₁₁ Ag ₂ AsO ₅	38,43	13,34
p —	C ₂ H ₅	87,4	140—245	36,73	13,44	C ₁₆ H ₁₃ Ag ₂ AsO ₅	37,50	13,02
p —	n—C ₃ H ₇	85,1	165—243	36,06	13,37	C ₁₇ H ₁₅ Ag ₂ AsO ₅	36,61	12,71
p —	изо—C ₃ H ₇	80,0	135—240	35,96	12,88	C ₁₇ H ₁₅ Ag ₂ AsO ₅	36,61	12,71
p —	n—C ₄ H ₉	80,5	125—235	35,15	13,04	C ₁₈ H ₁₇ Ag ₂ AsO ₅	35,76	12,41
p —	n—C ₅ H ₁₁	83,8	213—243	34,71	12,40	C ₁₉ H ₁₉ Ag ₂ AsO ₅	34,95	12,13
p —	изо—C ₅ H ₁₁	75,7	163—225	34,05	12,48	C ₁₉ H ₁₉ Ag ₂ AsO ₅	34,95	12,13

Хотя состав исследуемых солей сильно не отличается от состава исходных кислот, их ИК-спектры отчетливо отличаются друг от друга, что указывает на то, что при образовании солей вместе с заменой водорода карбоксильной группы серебром протекает и заметное изменение в строении основной структуры молекулы. Это, в первую очередь, касается карбонильных групп, а затем связи As = O. Так, в исследуемых солях характерные полосы карбонильного поглощения при 1700 см⁻¹ полностью исчезают и вместо них появляются две полосы в области 1600⁻¹ и ~ 1400 см⁻¹, которые соответствуют антисимметричным и симметричным колебаниям группы COO⁻ [5]. Первая из этих полос весьма характерна, поскольку она имеет более постоянную частоту.

Изменяется и характер полосы поглощения ν As = O связи. Так, если в исходных оксидах ди(карбоксифенил)алкиларсинов частоты ν (As = O) проявляются при 835 см⁻¹ [3], то в соответствующих солях серебра эти полосы смещены в сторону высоких частот и прописываются при ~870 см⁻¹. Описанная картина и повышение значения ν (As = O) указывают на то, что атом кислорода арсинильной группы дисеребряных солей, в отличие от соответствующих мышьякосодежащих кислот, освобождается от водородной связи [6].

Особенно следует отметить поведение синтезированных солей при нагревании. Выяснилось, что, хотя синтезированные соединения не плавятся при определенной температуре, они без взрыва постепенно разлагаются. В таблице 1 приведены температурные интервалы их разложения в капиллярах. Для изучения термических свойств, т. е. для более детального исследования физико-химических процессов, протекающих при нагревании синтезированных солей серебра, был использован метод термического анализа, который позволяет получить данные о термостабильности исследуемых веществ.

Таблица 2

Результаты термографического анализа дисеребряных солей оксидов
ди (п = карбоксифенил)алкиларсинов
(п = AgOCC₆H₄)₂ As(O)R

R	Навеска, мг	Температурный интервал, °C	Характер эффекта	Найдена убыль массы			Отщепленный фрагмент	Вычислено, %
				Общая, мг	пересчитывая на фрагмент			
					мг	%		
изо-C ₆ H ₄	37	60—120	эндо	6	6	16,21	2CO ₂	14,91
		220—290	экзо	17	11	29,73	C ₁₃ H ₁₃	33,05
		380—480	экзо	21	4	10,81	2/3 As ₂ O ₃	11,19
		500—450	экзо	22	1	3,30	1/3 As	4,23
н - C ₆ H ₅	28	60—140	эндо	4	4	14,28	2CO ₂	14,56
		220—280	экзо	14	14	35,72	C ₁₆ H ₁₇	34,61
		360—420	экзо	7	7	10,71	3/3 As ₂ O ₃	11,0

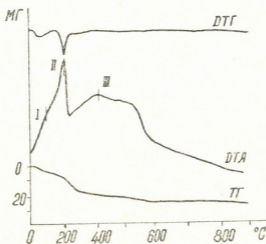


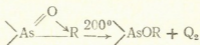
Рис. 1. Дериwаtограмма дисеребряной соли оксида (п — карбоксифенил)бутиларсина.

Следует подчеркнуть, что термоллиз всех исследуемых солей протекает почти однотипно. В качестве примера на рис. 1 приведена дери-

ватограмма дисеребряной соли оксида ди(п-карбоксифенил)бутиларсина, а в табл. 2 — результаты термографического анализа этого соединения и изо-пропилпроизводного.

Как видно из приведенной дериватограммы, термическое разложение исследуемых веществ носит многоступенчатый характер и включает не менее одного эндо- и двух экзотермических эффектов. Убыль массы начинается почти с самого начала нагревания образцов. Эндоэффект, например, бутилпроизводного соединения в температурном интервале 60°-140°, с максимумом на 100°, интерпретируется как результат потери двух молей двуоксида углерода. Декарбонизации подвергаются в первую очередь и другие образцы, о чем свидетельствуют данные анализа, приведенные в табл. 2. Упомянутый эндоэффект (I), по-видимому, вызван нарушением структуры молекул исследуемых веществ.

Появление экзоэффекта (II) объясняется так: в первую очередь, протекает перестройка структуры молекул вследствие декарбонизации полученного вещества. Процесс, очевидно, экзотермический (Q₁). Кроме того, вполне возможно, что при этой же температуре протекает и ретроарбузовская перегруппировка [7, 8] типа:

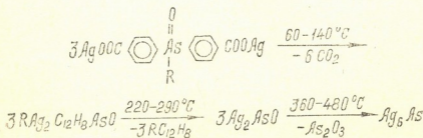


Сопоставление кривых ДТА, ДТГ и ТГ позволяет заключить, что в интервале упомянутого экзоэффекта протекает и отщепление всей органической части, что, естественно, должно быть эндотермическим процессом (Q₃). Поскольку II эффект в конечном счете является экзотермическим, следует заключить, что O₁+Q₂>Q₃.

Весьма сложно понять природу последних экзотермических процессов (III — бутилпроизводного и III и IV — изопропилпроизводного). III эффектам на кривых ДТА сопутствуют потери массы (см. ТГ). Совпадение экспериментальных данных с теоретическими не вызывает сомнения в том, что при этом удаляется мышьяковистый ангидрид (последний, как известно [9], сублимируется без плавления при температуре 275—315°), после чего образуется арсенид серебра. По-видимому, последним процессом объясняется экзотермический характер III-их эффектов.

И, наконец, о IV эффекте при термоллизе соли серебра оксида ди(п-карбоксифенил)изопропиларсина. Температурный интервал и убыль массы указывают на то, что из образующегося арсенида удаляется 1/3 часть мышьяка в пересчете на моль арсенида (из трех молей арсенида серебра 1 моль мышьяка). При этом экзотермический характер процесса остается непонятным.

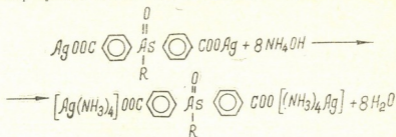
Принимая во внимание вышеизложенное, термическое разложение исследуемых солей можно представить по следующей схеме:



(брутто - формула)

(брутто - формула)

Тот факт, что синтезированные соли серебра легко растворялись в водном растворе аммиака, дал нам возможность синтезировать соответствующие аммиакаты. При осторожном выпаривании растворов продуктов взаимодействия аммиака с мышьякосодержащими солями серебра и дальнейшей обработке образующихся кристаллических веществ получают аммиакатсодержащие комплексные соединения серебра оксидов ди(карбоксифенил)алкиларсинов. Образование целых продуктов, по-видимому, объясняется следующей общей схемой:

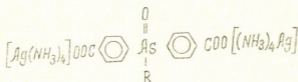


Координационное число серебра при этом равняется четырем. Синтезированные соединения, некоторые свойства которых приведены в табл. 3, как и соответствующие соли, не имеют определенную температуру плавления — при нагревании они постепенно разлагаются. Можно предположить, что они представляют собой дугадерные комплексы с тетраэдрическими конфигурациями. В настоящее время нами проводятся исследования их термических и других физико-химических свойств.

Дисеребряная соль оксида ди(п-карбоксифенил)пропиларсина. К насыщенному раствору 0,3 г оксида ди(п-карбоксифенил)пропиларсина в концентрированном растворе аммиака дополнительно добавляли 10 мл конц. NH_4OH и осторожно выпаривали на водяной бане до начала кристаллизации вещества, после чего сушили в эксикаторе над безводным KOH . Полученную соль аммония растворяли в 10—15 мл воды и фильтровали. К фильтрату добавляли водный раствор 0,3 г нитрата серебра. Образовавшийся бесцветный осадок отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом, эфиром и сушили в вакуумэксикаторе над пентоксидом фосфора и парафином в темноте. Выделили 0,4 г (85,1%) вещества сероватого цвета с т. разл. 165—243° (визуально). Найдено, %: As 13,37; Ag 36,06. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Ag}_2\text{AsO}_5$. Вычислено, %: As 12,71; Ag 36,61.

Таблица 3

Аммиакаты дисеребряных солей оксидов
ди(п-карбоксифенил) алкиларсинов



R	Выход, %	Т разл., °C	Найдено, %		Брутто - формула	Вычислено, %	
			As	N		As	N
C_4H_8	54,0	210—215	9,54	14,73	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Ag}_2\text{AsN}_8\text{O}_5$	10,13	15,13
C_5H_{11}	63,5	215—225	10,49	14,37	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Ag}_2\text{AsN}_8\text{O}_5$	9,94	14,85

Таким уже путем получены и другие соли серебра, приведенные в табл. 1.

Аммиакатсодержащее комплексное соединение серебра оксид ди(п-карбоксофенил)бутиларсина $0,3$ г дисеребряной соли оксида ди(п-карбоксофенил)бутиларсина растворяли в избытке концентрированной щелочи аммония и отфильтровывали. Фильтрат выпаривали в эксикаторе (в темноте) над безводным едким кали до постоянной массы. Выделили $0,2$ г ($54,0\%$) кристаллического вещества коричневого цвета с т. разл. $210-215^\circ$. Найдено, %: As $0,54$; N $14,73$. $C_{13}H_{41}Ag_2AsN_8O_5$. Вычислено, %: As $10,13$; N $15,13$.

Таким же путем получено и второе аммиакатсодержащее комплексное соединение, приведенное в табл. 3.

ИК-спектры исследуемых образцов изучали на спектрометре UR — 20 в области $400-3600$ cm^{-1} в виде эмульсии в вазелиновом масле между пластинками из KBr.

Термографические исследования проводились на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей, обеспечивающем одновременное получение четырех термических кривых, описывающих процессы, связанные с нагреванием изучаемых образцов. Запись дериватограмм проводилась в течение двух часов при чувствительности ДТГ—1/5, ДТА—1/10. Эталонном служила окись алюминия, а скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Тбилисский государственный университет

Поступило 22.04.1983

რ. გიგაური, ლ. გოდერძიშვილი, ნ. ჩოჩია, თ. შატაკიშვილი

დარიზხანოვანი ზოგირითი კარბონმჟავას პერცხლის
მარილის სინთეზი და გამოკვლევა

რ ე ზ ი მ ე

შრომში ნაჩვენებია, რომ დი(მ-, პ-კარბოქსიფენილ)არსონიუმის ოქსიდების ამონიუმის მარილებთან ვერცხლის ნიტრატის ურთიერთმოქმედების პროდუქტებს წარმოადგენს შესაბამისი ორვერცხლიანი მარილები, რაც საწყის მჟავათა ორფუძიანობის დამადასტურებელია. ჩატარებულია სინთეზირებულ მარილთა თერმოგრაფიული გამოკვლევა, მოწოდებულია მათი დაშლის საალბათო სქემა. დადგენილია, რომ დარიზხანოვანი კარბონმჟავათა ვერცხლის მარილების გახსნით კონც. ამონიუმის ტუტეში და ხსნარის ფრთხილი ამოშრობით მიიღება შესაბამისი ამიკატმემცველი კომპლექსური ნაერთები.

R. D. GIGAURI, L. I. GODERDZISHVILI, N. I. CHOCHIA, T. N. SHATAKISHVILI
THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SILVER SALTS OF SOME
ARSENIC-CONTAINING CARBOXYLIC ACIDES

S u m m a r y

The interaction between silver nitrate and products of reaction between di(m-, p-carboxyphenyl) alkylarsine oxides in aqueous medium has been studied. It is established, that under such circumstances corresponding di-silver salts are obtained. The scheme of probability of thermal decomposition of the latters is suggested on the basis of thermographical analysis. The corresponding ammoniates are shown to be products of interaction between di-silver salts of di(m-, p-carboxyphenyl) alkylarsine oxides and concentrated solution of ammonium alkali.



1. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа, М., изд. «Химия», 487, 501, 1967.
2. Гигаური Р. Д., Чернокальский Б. Д., Инджия М. А., Годердзишвили Л. И., Гвилава Э. Е., ЖОХ, 1978, 48, 1080.
3. Гигаური Р. Д., Годердзишвили Л. И., Халитов Ф. Г., Чернокальский Б. Д., Инджия М. А. ЖОХ, 1980, 50, 2721.
4. Гигаური Р. Д., Годердзишвили Л. И., Чернокальский Б. Д., Инджия М. А., Гургенидзе Н. И., Сообщ. АН ГССР, 1980, 97, № 2, 349.
5. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, М., изд. иностр. лит-ры, 1963, 250.
6. Беллами Л., Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, М., изд. «Мир», 1971, 23, 294.
7. Комиссаров Я. Ф., Сорокоумов А. С., Малеева А. Я., ДАН СССР, 1947, 56, 51.
8. Камай Г., Чернокальский Б. Д., ЖОХ, 1960, 30, 1176.
9. Справочник химика, М.—Л., изд. «Химия», 1965, 132.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15

Д. Н. АНЕЛИ, М. И. ТОПЧИАШВИЛИ

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ, СИНТЕЗИРОВАННОМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Известно, что на характер образования свободных радикалов при облучении синтетических полимеров значительно влияет способ их получения. Условия полимеризации обычно обуславливают не только количество возникших при облучении полимеров свободных радикалов, но и их структуру [1]. Это явление, как правило, объясняется структурными различиями полимеров, полученных в результате полимеризации одних и тех же мономеров в разных физических условиях (температура, тип растворителя, концентрация раствора и т. д.).

Ранее на примере акрилонитрила было показано, что полимеризация мономеров в условиях высоких давлений может привести к существенным изменениям некоторых физико-химических свойств (вязкость, растворимость) синтетических полимеров [2]. Так, полиакрилонитрил (ПАН), полученный при давлении 500 МПа, переходит в телеобразное состояние, тогда как при атмосферном давлении синтез полиакрилонитрила приводит к вполне растворимому полимеру. В [2] было высказано мнение о том, что высокое давление в процессе полимеризации акрилонитрила способствует сворачиванию макромолекул в клубки и образованию поперечных сшивок. При этом, чем больше давление, тем больше густота клубков.

Целью настоящей работы является исследование на примере ПАН влияния структурных различий между полимерами, синтезированными при различных гидростатических давлениях, на образование и свойства свободных радикалов в облученных полимерах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались образцы ПАН при давлениях 0,1; 100, 200 и 500 МПа. Синтез проходил в реакторе, обеспечивающем в рабочем объеме создание высоких гидростатических давлений [2]. Акрилонитрил перегоняли из колбы Фаворского, промывали последовательно 10%-ными растворами H_2SO_4 и KOH , затем водой до нейтральной реакции. Полученный продукт сушили хлористым кальцием и перегоняли на колонке со стеклянной насадкой с эффективностью ~ 40 теоретических тарелок в атмосфере сухого азота, очищенного от кислорода, собирали фракцию с т. кип. $76,5-76,6^\circ$ (749 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1,3924$. Полимеризация проходила в блоке в присутствии инициатора — динитрила азодимасляной кислоты. Температура полимеризации 50° .

Образцы в виде мелкозернистых порошков белого цвета облучались γ -лучами от источника Co^{60} (мощность дозы ~ 0,9 мрад/час при температурах 77 К и 300 К в вакуумированных (10 МПа) ампулах из стекла «Луч». Спектры ЭПР снимались на радиоспектрометре РЭ 1306 при сравнительно низких мощностях СВЧ-энергии во избе-

жание эффектов насыщения. В качестве эталонов g-фактора, ширины линий ЭПР и концентрации парамагнитных центров служили соответственно калиброванные образцы дифенилпикрилгидраза, MgO (содержащего ионы Mn^{2+}) и монокристалл $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе имеется мало сведений о парамагнитных центрах, возникающих вследствие облучения ПАН. В [3] спектр ЭПР в облученном ПАН приведен без интерпретации и идентификации парамагнитных центров.

Спектры ЭПР от γ -облученных образцов ПАН, синтезированных при гидростатических давлениях 0,1 (ПАН₀); 100 (ПАН₁) и 200 (ПАН₂) МПа, не зависят от температуры облучения и имеют одина-

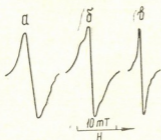
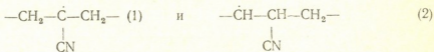


Рис. 1. Спектры ЭПР ПАН₀₋₂, облученных при 300 и 77 К и ПАН₅ — при 77 К (а), ПАН₀₋₂, облученных высокими дозами при 300 К (б), ПАН₅, облученного при 300 К (в)

ковый вид (рис. 1а). Плохая разрешенность спектров ЭПР затрудняет идентификацию парамагнитных центров. Однако наиболее вероятными могут быть свободные радикалы «срединного» типа



Взаимодействие неспаренного электрона с α - и β -протонами, также как и с ядром азота, значительное, что должно приводить к многокомпонентности сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР. Это является одной из причин неоднородного уширения компонентов СТС и их смазывания. Наличие других типов радикалов в облученном ПАН, отличающихся друг от друга местом локализации неспаренного электрона (концевые радикалы, радикалы с локализацией неспаренного электрона на атоме азота), маловероятно ввиду их низкой устойчивости вследствие клеточного эффекта.

По мере увеличения дозы облучения при комнатной температуре спектр ЭПР видоизменяется (рис. 1б). Появляется центральный синглет. Ширина синглета для образцов ПАН₀, ПАН₁ и ПАН₂ одинакова (24 гс), а в случае образца, синтезированного при давлении 500 МПа — (ПАН₅), она уже (8 гс) (рис. 1в). Синглетную линию в спектрах ЭПР можно приписать к радикалам полиенильного типа $-CH_2-\dot{C}H-(C\dot{H}\sim C\dot{H})-CH_2-$ (3), характерным продуктам радиолиза полимеров при высоких дозах облучения. Как известно, с увеличением значения n в радикале (3) уменьшается ширина синглета [4]. В образцах ПАН₀₋₂, по-видимому, стабилизируются радикалы с «коротким» сопряжением (например, радикалы аллильного типа, когда $n=1$), а в ПАН₅ — полиенильные радикалы с «длинным» сопряжением (n может составлять несколько единиц).

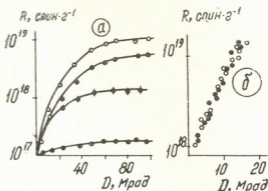


Все образцы ПАН, облученные при 77 К, дают одинаковые спектры ЭПР (рис. 1а).

Для выяснения характера зависимости концентрации радикалов, образованных в процессе радиолитического разложения ПАН, от структуры ПАН, были сняты т. н. кривые накопления радикалов при увеличении дозы облучения при температуре жидкого азота и комнатной температуре. Из рис. 2а видно, что рост концентрации радикалов зависит от давления, при ко-

Рис. 2. Зависимость концентрации радикалов от дозы облучения для ПАН₀ (○), ПАН₁ (●), ПАН₂ (—●—),

ПАН₃ (●) при 300 (а) и 77 К (б)



тором синтезирован ПАН, а именно, чем больше это давление, тем «слабее» идет накопление и тем ниже предельная концентрация радикалов $R_{пред}$. Такой характер имеет зависимость радиационного выхода радикалов G_R от давления при синтезе при облучении полимера при комнатной температуре (табл. 1).

Таблица 1

Значения параметров G_R и $R_{пред}$ для облученных образцов ПАН, синтезированных при различных давлениях

Образец	$G_R/100$ эв		$R_{пред}$
	77 К	300 К	300 К
ПАН ₀	2,9	1,66	$11 \cdot 10^{18}$
ПАН ₁	3,2	1,12	$9 \cdot 10^{18}$
ПАН ₂	3,1	0,72	$9 \cdot 10^{18}$
ПАН ₃	3,2	0,02	$3 \cdot 10^{17}$

Если же накопление радикалов проходит при 77 К, то, как видно из рис. 2б, G_R практически не зависит от давления при синтезе ПАН. Причину уменьшения радиационного выхода G_R и предельных концентраций свободных радикалов в ряду ПАН₀ > ПАН₁ > ПАН₂ > ПАН₃ в полимерах, облученных при комнатной температуре, вероятно нужно отнести к особенностям строения микроструктуры полимеров до и после радиолитического разложения. На основании мнения, высказанного в [3], об увеличении вероятности образования клубковых структур (беспорядочных сплетений макромолекул с поперечными сшивками) по мере возрастания давления, можно предположить, что при облучении ПАН, синтезированных при более высоких давлениях, равновесие процессов образования и исчезновения радикалов смещается в сторону последнего (усиление эффекта клетки).

При этом могут интенсивно протекать реакции рекомбинации (или диспропорционирования) радикалов (1) и (2), особенно в областях наиболее сближенных участков макромолекул в клубках. В результате таких реакций не исключена возможность образования систем двойных сопряженных связей, обеспечивающих делокализацию

неспаренного электрона по цепям макромолекул и узкий синглет в спектрах ЭПР.

Отсутствие различия в спектрах ЭПР, облученных при 77 К образцов ПАН, по-видимому, объясняется замораживанием подвижности полимерных звеньев и макромолекул в целом, вследствие которого затрудняются реакции исчезновения свободных радикалов (1) и (2). Таким образом, при 77 К стирается структурный эффект, который приводит к различию в значениях G_R и $R_{пред}$, а также строения радикалов в ПАН, облученном при комнатной температуре.

Грузинский научно-исследовательский институт энергетики и гидротехнических сооружений (ГрузНИИЭГС)

Поступило 07.12.1983

ჯ. ანელი, მ. თოჭიაშვილი

თავისუფალი რადიკალები მაღალ წნევაზე სინთეზირებულ დასხვივებულ პოლიაკრილონიტრილში

რეზიუმე

პოლიაკრილონიტრილის მაგალითზე ნაჩვენებია, რომ დასხვიებულ პოლიმერებში თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნა და მათი მედეგობა არსებითად არის დამოკიდებული პოლიმერიზაციის პირობებზე. თავისუფალი რადიკალები, რომლებიც წარმოიქმნება მაღალ წნევებზე (500 მპა-მდე) სინთეზირებულ და შემდეგ დასხვიებულ პოლიმერებში, მნიშვნელოვნად განსხვავდება (როგორც კონცენტრაციით, ისე მედეგობით) იმ რადიკალებთან შედარებით, რომლებიც ნორმალურ ატმოსფერულ წნევაზე მიღებულ პოლიმერში წარმოიქმნება. მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები პოლიმერიზაციის პროცესზე მაღალი წნევების ზეგავლენით აიხსნება.

D. N. ANELI, M. I. TOPCHIASHVILI

FREE RADICALS IN IRRADIATED POLYACRYLONITRILE SYNTHESIZED AT HIGH PRESSURE

Summary

It has been shown experimentally on the example of polyacrylonitrile (PAN) that the formation and stability of free radicals in irradiated polymers essentially depends on the conditions of polymerization of the starting monomers. Free radicals formed in PAN by γ -irradiation and synthesized at high pressures (to 500 MPa), considerably differ both by the appearance and by the concentration and stability from free radicals in PAN synthesized at atmospheric pressure. For example, the limiting concentration of radicals for samples synthesized in the pressure range from atmospheric to 500 MPa, is 30—40 times lower and the radiation yield of radicals drops almost by two orders of magnitude.

The obtained experimental results are explained by the influence of hydrostatic pressures on the polymerization process and PAN structural formation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Милинчук В. К., Дударев В. Я., ХЕЭ, 1969, 3, 133.
2. Байкова Р. И., Канд. диссертация, М., 1970.
3. Ohnishi S., Ikeda Y., Kashiwagi M., Polymer., 1961, 2, 119.
4. Милинчук В. К., Клишпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я., Макрорадиалы, М., изд. «Химия», 1981, с. 37.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.039.3

Г. Л. ПАРЦАХАШВИЛИ, О. А. ДЕВДАРИАНИ

КАСКАДЫ С МИНИМАЛЬНЫМ ВРЕМЕНЕМ УСТАНОВЛЕНИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

При разделении изотопов в небольших количествах возможны случаи, когда капитальные и эксплуатационные затраты не существенны, и одним из основных требований, предъявляемых к разделительным установкам, является минимальное время достижения заданной концентрации в отборе. Рассмотрению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Пусть заданы следующие параметры: ϵ — коэффициент обогащения; x_F и x_p — концентрация обогащаемого изотопа в исходной смеси и отборе; p — поток отбора; n — число секций каскада.

Время установления (ВУ) каскада прямопропорционально накоплению обогащаемого изотопа [1]:

$$T \cong kM_H, \quad (1)$$

где M_H — накопление в каскаде при рабочем стационарном режиме с отбором; T — время установления. Накопление в каскаде равно

$$M_H = \int_0^N \Omega h (x - x_F) ds = M - M_0 \quad (2a)$$

$$M_0 = x_F \int_0^N \Omega h ds \quad (2)$$

$$M = \int_0^N \Omega h x ds,$$

где Ω — задержка разделительной смеси на единицу длины; h — ВЭС (высота эквивалентной теоретической ступени), N — число ступеней в каскаде. В общем случае h и Ω есть функция от G — межступенчатого потока, т. е.

$$\Omega = \Omega(G) \quad (3)$$

$$h = h(G)$$

Уравнение переноса изотопа в стационарном режиме имеет вид [1]:

$$\frac{dx}{ds} = \epsilon x (1 - x) - \frac{p}{G} (x_p - x), \quad (4)$$

где x — текущая концентрация на s -ой ступени. Подставляя (3), (4) в (2), получим



$$M = \int_{x_F}^{x_p} \frac{\Omega h x dx}{x_F \epsilon x (1-x) - \frac{p}{G} (x_p - x)}$$

Очевидно, что каскад с минимальным M будет иметь минимальное ВУ.

КАСКАДЫ С НЕПРЕРЫВНЫМИ ПРОФИЛЯМИ

Среди каскадов с непрерывными профилями найдем такой, у которого время установления будет минимальным. Очевидно, это эквивалентно поиску экстремума функционала

$$M[G(x)] \int_{x_F}^{x_p} F(x, G) dx = \int_{x_F}^{x_p} \frac{1}{\epsilon(1-x)} \cdot \frac{\Omega(G)h(G) dx}{1 - \frac{B(x)}{G}}, \quad (6)$$

где $B(x) = \frac{p}{\epsilon} \frac{x_p - x}{x(1-x)}$. Предположим, что $G(x), \Omega(G), h(G) \in C^2[x_F, x_p]$.

Учитывая $G > B(x)$, $F(x, G)$ будет непрерывной функцией и, согласно теореме о необходимом условии экстремума [2], $G(x)$ должна быть экстремалью, т. е. удовлетворять уравнению Эйлера:

$$F_G - \frac{d}{dx} F_{G'} = F_G = 0 \quad (7)$$

$$\left[\Omega(G)h(G) \right]' \left[1 - \frac{B(x)}{G} \right] - \Omega(G)h(G) \frac{B'(x)}{G^2} = 0.$$

$$\text{Если } h = \text{const и } \Omega = kG, \quad (8)$$

что реализуется при каскадах, состоящих из одинаковых элементов, из (7) получаем

$$G = 2 G_{\min}, \quad (9)$$

где $G_{\min} = B(x)$. Но так как $2 G_{\min} = G_{id}$ (поток ИК), то получаем, что при выполнении (8) идеальный каскад будет экстремалью, если

$$G(x_p) = G_{\min}(x_p) = 0 \text{ и } G(x_F) = \frac{2p}{\epsilon} \frac{x_p - x_F}{x_F(1-x_F)} = 2 G_{\min}(x_F) \quad (10)$$

Функция $F(x, G)$ не зависит от G' , и поэтому легко убедиться, что найденная экстремаль удовлетворяет достаточным условиям достижения экстремума функционала (условия Лежандра).

Следовательно, решением поставленной вариационной задачи будет кривая

$$G = \frac{2p}{\epsilon} \frac{x_p - x}{x(1-x)} \quad (11)$$

ПРЯМОУГОЛЬНО-СЕКЦИОННЫЕ КАСКАДЫ (ПСК)

Поставим задачу: среди ПСК найти такой поток, у которого ВУ будет минимальным. Как известно, межступенчатый поток $G(x)$ в этом случае есть кусочно-постоянная функция концентрации. Из (5) можно записать

$$M = \sum_{k=1}^n \Omega_k h_k \int_0^{N_k} x ds, \quad (12)$$

где n — количество секций. В (12) принять, что $h_k(G_k)$ и $\Omega_k(G_k)$ кусочно-постоянные функции. Практически это реализуется в каскаде из колонн с одинаковыми диаметрами.

Принтегрируем (12) с учетом (4). После ряда преобразований окончательно получим:

$$M = \sum_{k=1}^n \frac{\Omega_k h_k}{2\varepsilon \Delta_k} \left[(1 + \Psi_k - \Delta_k) \ln_k \frac{2x_k - (1 + \Psi_k) + \Delta_k}{2x_{k-1} - (1 + \Psi_k) + \Delta_k} - (1 + \Psi_k + \Delta_k) \ln \frac{2x_k - (1 + \Psi_k) - \Delta_k}{2x_{k-1} - (1 + \Psi_k) - \Delta_k} \right];$$

$$\Psi_k = p/G_k \varepsilon, \quad \Delta_k^2 = (1 + \Psi_k)^2 - 4\Psi_k x_p.$$

Все величины, входящие в (13), можно выразить через x_k — концентрации на концах колонн и величины относительного отбора Θ_k . Известно, что

$$\Theta_k = p/p_{k \max};$$

$$p_{k \max} = G \varepsilon x_{k-1} (1 - x_{k-1}) / (x_p - x_{k-1});$$

$$\Psi_k = \Theta_k x_{k-1} (1 - x_{k-1}) / (x_p - x_{k-1}).$$

Следовательно, M является функцией этих параметров. Более того, она будет дважды дифференцируемой по независимым аргументам во всей области определения $x_k \in (x_p; 1)$ и $\Theta \in (0; 1)$. Для нахождения экстремальных значений x_k и Θ_k , очевидно, надо решить систему

$$\frac{\partial M}{\partial x_k} = 0 \quad \frac{\partial^2 M}{\partial x_k^2} > 0$$

$$\frac{\partial M}{\partial \Theta_k} = 0 \quad \frac{\partial^2 M}{\partial \Theta_k^2} > 0$$

$$k=1, 2, \dots, n.$$

Система (15) состоит из алгебраических трансцендентных уравнений, что затрудняет получение решений в виде аналитических выражений. Поэтому целесообразней представляются численные методы решения системы (15).

Сделаем одно замечание. Допустим, что во всех колоннах величина относительного отбора одинакова, т. е. $\Theta_k = \text{const}$. Тогда, при заданном Θ_k (13) принимает вид:

$$M = \frac{1}{2\varepsilon} \sum_{k=1}^n z_k(x_{k-1}, x_k);$$

$$z_k = \Omega_k h_k \left[\ln \frac{y_{1k} y_{2k}}{y_{3k} y_{4k}} + \frac{1 + \Psi_k}{\Delta_k} \ln \frac{y_{2k} y_{3k}}{y_{1k} y_{4k}} \right];$$

$$y_{1k} + 2x_{k-1} - (1 + \Psi_k) + \Delta_k; \quad y_{2k} = y_{1k} - 2\Delta_k;$$

$$y_{3k} = 2x_k - (1 + \Psi_k) + \Delta_k; \quad y_{4k} = y_{3k} - 2\Delta_k,$$

а система (15) переходит в

$$\frac{\partial z_k}{\partial x_k} + \frac{\partial z_{k+1}}{\partial x_k} = 0; \quad \frac{\partial^2 M}{\partial x_k^2} > 0;$$

$$k=1, 2, \dots, n-1.$$



Нами был составлен алгоритм и реализована программа на ЭВМ решения систем (15) и (17). По полученным параметрам рассчитывалось ВУ каскада согласно методике, описанной в работе [3].

В качестве примера были взяты следующие начальные условия: $\varepsilon = 0,034$; $p = 1$ моль/сутки; $x_p = 0,00204$; $x_p = 0,95$; $p = 2$; $G_k/h_k \Omega_k = 6000$.

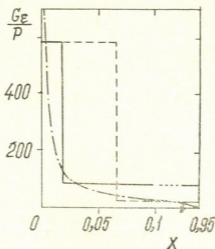


Рис. 1. Зависимость $G\varepsilon/p$ от концентрации

Рассчитывались ПСК с минимальным объемом и минимальным ВУ. На рис. 1 показана зависимость величины $G\varepsilon/p$ от концентрации идеального каскада (штрихпунктирная линия) ПСК с минимальным объемом (сплошная) и ПСК с минимальным ВУ (пунктирная линия). Как видно из рис. 1, профили этих каскадов не совпадают друг с другом, при этом $V_2/V_1 = 1,16$ (V_1 и V_2 — объемы ПСК с минималь-

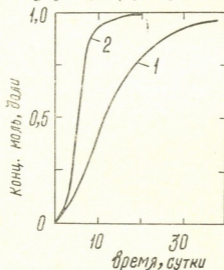


Рис. 2. Кинетические кривые каскадов. 1 — с минимальным объемом; 2 — с минимальным ВУ

ным объемом и ВУ соответственно). Объем каскада с минимальным ВУ на 16% больше каскада с минимальным объемом.

На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения концентрации. Здесь $\Theta=0,8$. Кривая 1 соответствует каскаду с минимальным объемом, а кривая 2 — с минимальным ВУ. Здесь $T_1/T_2 \approx 2,5$ (T_1 — ВУ для каскадов с минимальным объемом и минимальным ВУ), т. е. время установления каскада с минимальным объемом увеличилось на 150%.

При решении (15) было получено: $\Theta_1=\Theta_2=0,97$, $x_1=0,075$ (x_1 — концентрация на конце 1-ой секции). Время установления такого каскада уменьшалось всего на 2% по сравнению с каскадом $\theta=0,8$, а объем возрос на 13%. Это говорит о том, что при заданных начальных условиях $T(\Theta)$ монотонно растет при $\Theta_k > 0,8$.

Многочисленные расчеты показали, что с увеличением числа секций, каскады с минимальным ВУ и объемом профиля приближаются к идеальному каскаду. Это значит, что к. п. д. формы обоих каскадов приближаются к 1.

Таким образом, разработан метод определения параметров каскада с минимальным ВУ. При известных ограничениях (см. (8)) идеальный каскад имеет минимальное время установления среди каскадов с непрерывным профилем межступенчатого потока.

ПСК с минимальным объемом и временем установления не совпадают профилями.

НИИ стабильных изотопов,
г. Тбилиси

Поступило 26.08.1983

ბ. შარტახაშვილი, ო. დევიდარიანი

სამუშაო რეჟიმში გასვლის მინიმალური დროის მქონე
იზოტოპების გამყოფი კასკადი

რეზიუმე


განხილულია შემოსაზღვრული რაოდენობის მართკუთხა სექციების მქონე საფეხურებრივი კასკადის აგების საკითხი, რომელსაც ექნება სამუშაო რეჟიმში გასვლის მინიმალური დრო. მოცემულია ასეთი კასკადის პარამეტრების პოვნის მეთოდი. ორი სექციის მქონე კასკადის მგალითზე ნაჩვენებია, რომ მინიმალური გასვლის დროის მქონე კასკადის პარამეტრები არ ემთხვევა მინიმალური მოცულობის მქონე კასკადის პარამეტრებს. დამტკიცებულია, რომ თუ საფეხურის სიმაღლე მუდმივია და სვეტის ერთეულ სიგრძეზე არსებული გასაყოფი ნივთიერების რაოდენობა პროპორციულია სვეტში ცირკულირებადი სითხის ან გაზის ნაკადისა, იდეალურ კასკადს ექნება როგორც მინიმალური მოცულობა, ასევე მინიმალური გასვლის დრო.

G. L. PARTSAKHASHVILI, O. A. DEVDARIANI

CASCADES WITH MINIMUM SETTING TIME FOR ISOTOPE SEPARATION

Summary

The problem of building up a rectangular-sectional cascade with a limited number of sections, with a minimum setting time of operational (selecting) regime is considered. The method of determination parameters for the cascade with minimum setting time is developed. It has been shown for



the example of two section rectangular-sectional cascade that the parameters of cascades with minimum volume and minimum setting time do not coincide. With increasing number of sections, cascades with minimum volume and setting time approach the ideal cascade. It is proved that the ideal cascade has minimum volume and setting time at the constant height equivalent to equilibrium step and to a delay proportional to interstep flux.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах, М., Атомиздат, 1960.
 2. Гноенский Л. С., Каменский Г. А., Эльсгольц Л. Э. Математические основы теории управляемых систем, М., изд. «Наука», 1969.
 3. Вецко В. М., Девдариани О. А., Левин Е. В., Сулаберидзе Г. А., Парцахашвили Г. Л., Isotopenpraxis, 1982, Bd. 18, N. 8, 288.
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, С. П. ГОГИЧАЕВА

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ПРИ АНАЛИЗЕ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОБЪЕКТОВ

Анализ ренийсодержащих объектов (сплавы, концентраты и др.) обычно сопровождается предварительным отделением рения от сопутствующих элементов, из которых наиболее отрицательное влияние на определение рения оказывают молибден и вольфрам.

Несмотря на наличие ряда методов отделения рения [1—3], проблема разработки эффективных методов его выделения из анализируемых объектов, содержащих молибден и вольфрам, продолжает оставаться весьма актуальной.

Ранее нами на основании проведенных исследований [4, 5] были разработаны методы хроматографического разделения рения (VII), молибдена (VI) и вольфрама (VI) на анионите АВ-17, модифицированном фтор-ионами [6].

Ниже описываются способы анализа некоторых ренийсодержащих объектов, включающие указанные методы хроматографического разделения.

Анализ сплавов молибден—рений и вольфрам—рений и определение рения в молибденитовом концентрате

1. Приготовление растворов для анализа.

Растворение навесок сплавов молибден—рений и вольфрам—рений (по 1 г) производилось по методикам, описанным в [1].

Обработка навесок молибденитового концентрата (0,3—3,0 г) производилась по методикам, описанным в [1—3, 7].

2. Хроматографическое выделение молибдена, вольфрама и рения.

Аликвотная часть анализируемого раствора (10—25 мл) обрабатывается соляной кислотой или едким натром для установки величины рН 2, затем со скоростью фильтрации 1 мл/мин пропускается через колонку со фтор-формой анионита АВ-17 (диаметр колонки 1,6 см, высота слоя набухшего сорбента 6,5 см). После промывания этой колонки порцией дистиллированной воды (15 мл) через нее со скоростью фильтрации 5 мл/мин пропускаются 320 мл смеси 1М $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (1:1), десорбирующей молибден (VI) и вольфрам (VI). Получаемый при этом элюат собирается в отдельную мерную колбу емкостью 500 мл, которая далее заполняется до метки дистиллированной водой. Конечное количественное определение молибдена или вольфрама в указанном элюате производится одним из известных методов.

Затем, для десорбции рения через вышеуказанную колонку со скоростью фильтрации 5 мл/мин пропускаются 350 мл 7н раствора со-



ляной кислоты. Получаемый при этом элюат собирается в отдельную мерную колбу емкостью 500 мл и далее анализируется на содержание рения одним из известных методов.

При анализе указанных выше объектов конечные определения молибдена, вольфрама и рения производились нами фотометрическими роданидными методами [2, 8].

Результаты анализов образцов ренийсодержащих сплавов и молибденитового концентрата с использованием хроматографического разделения на фото-форме анионита АВ-17 приведены в таблице.

Для сравнения в этой же таблице приведены результаты определения молибдена, рения и вольфрама в тех же объектах без хроматографического разделения анализируемых металлов.

Таблица 1

Определение рения, молибдена и вольфрама в сплавах и молибденитовом концентрате с использованием хроматографического разделения на фтор-форме анионита АВ-17

Наименование объекта	Содержание элементов по паспорту, %			О п р е д е л е н о , %					
				без хроматографического отделения			после хроматографического отделения		
	Mo	W	Re	Mo	W	Re	Mo	W	Re
Сплав Mo—Re	97,5	—	2,5	95,0	—	2,0	97,5	—	2,4
Сплав W—Re	—	95,0	5,0	—	75,0	3,1	—	95,0	4,9
Молибденитовый концентрат	—	—	0,02	—	—	0,015	—	—	0,018

Как видно из представленных в таблице 1 результатов, использование хроматографического разделения позволяет с достаточно высокой точностью производить определение молибдена, вольфрама и рения из одной навески в двойных сплавах, а также определение малых количеств рения в молибденитовых концентратах.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Юго-Осетинский государственный педагогический институт им. К. Хетагурова

Поступило 18.05.1984

ფ. ბოლუჩაძე, ს. გოზიჩაძე

რეზიუმის, მოლიბდენის და ვოლფრამის ქრომატოგრაფიული დაცილება რენიუმის მარილის მარილის ანალიზის დროს

რეზიუმე

აღწერილია მოლიბდენ-რენიუმის, ვოლფრამ-რენიუმის და მოლიბდენიტის კონცენტრატის ანალიზის მეთოდის ანიონიტ AV-17-ის ფტორ-ფორმზე განსასაზღვრავი ლითონების ქრომატოგრაფიული დაცილების გამოყენებით.

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF RENIUM, MOLYBDEN AND WOLFRAM IN THE PROCESS OF ANALYSIS OF RENIUM-CONTAINING ALLOYS

Summary

The method of analysis of wolfram-renium, molybden-renium alloys and molybdenous concentrate was described.

Chromatographic extraction was used for the determination of metals with the help of fluorine-form of AB—17 anionites.

ՆՈՅՈՒՆՆԵՐԸ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рябчиков Д. И., Герлит Ю. Б. В сб. Методы определения и анализа элементов. Изд. АН СССР, 1961, с. 628.
 2. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов, М.: «Химия», 1966, с. 245.
 3. Тараян В. М. Аналитическая химия рения. Изд. Ереванского государственного университета, 1966 г.
 4. Броучек Ф. И., Гогичаева С. П. Груз. НИИНТИ. Техническ. информация Хим. пром., 1972, № 6.
 5. Броучек Ф. И., Гогичаева С. П. Груз. НИИНТИ. Техническ. информация. Хим. пром. 1972, № 7.
 6. Броучек Ф. И., Гогичаева С. П. Труды педагогических институтов ГССР, серия естественных наук, 1975, т. 1, стр. 13.
 7. Цывина Б. С., Давидович Н. К. Заводская лаборатория. 1958, 24, 798.
-



УДК 547.425

М. К. ГАДЖИЕВ, Н. М. НЕБИЕРИДZE, З. С. АМИРИДZE,
Т. В. ШАРАШЕНИДZE

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕРКАПТАНОВ С 1-ХЛОРЦИКЛОГЕКСЕНОМ

Алкилциклогексенилсульфиды из-за наличия С=С связи представляют интерес как промежуточное и основное сырье в органическом и нефтехимическом синтезах.

Алкилциклогексенилсульфиды синтезированы кипячением алкилциклических кетонов с меркаптанами в бензоле в присутствии $AlCl_3$ [1], а также действием электрофильных реагентов на циклогексен-1-илмеркаптан [2].

В работе [3] приводятся данные о действии нуклеофильных реагентов в ТГФ в присутствии трет-BuONa и $NaNH_2$ на 1-хлорциклогексен при 30—35° с выходом этилтиоциклогексена до 20 масс. %.

В развитие наших исследований по синтезу диорганилсульфидов с активными функциональными группами [4, 5], в настоящей работе представлены результаты синтеза алкилциклогексенилсульфидов взаимодействием 1-хлорциклогексена с меркаптанами состава ($C_2 - C_5$) в присутствии оснований.

Установлено, что взаимодействие тиолов с 1-хлорциклогексеном в присутствии 15%-го раствора NaOH протекает нуклеофильным замещением хлора в 1-хлорциклогексене тиолят-ионом аналогично реакции Вильямсона.

Используемые в реакции меркаптаны и 1-хлорциклогексен, полученные по известной методике [6], после перегонки являлись хроматографически чистыми. Реагенты брались в эквимолярных количествах.

Опыты проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой.

Предварительно в колбу вносили щелочь, потом соответствующий меркаптан, а затем при интенсивном перемешивании в течение 15 мин добавляли 1-хлорциклогексен.

После соответствующей обработки и сушки над сульфатом натрия, синтезированные соединения перегоняли под вакуумом.

Результаты опытов приведены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что выход этил-, пропил-, н-бутил- и н-амилциклогексенилсульфидов составляет соответственно 66,5; 62,9; 58,9 и 54,3%, достигая наибольшего значения при температурах кипения исходных меркаптанов.

ИК-спектры синтезированных соединений снимались на спектрофотометре UR—20 в области частот от 400 до 3200 cm^{-1} в кювете из KBr, толщиной 0,04 мм. Во всех случаях проявляются полосы поглощения, принадлежащие циклогексеновому кольцу.

Известно, что увеличение цепи алифатической части молекулы должно сильно влиять на частоту двойной связи циклогексенового кольца, однако присутствие атома серы, по-видимому, ослабляет такое

Константы, выходы, данные элементного анализа синтезированных алкилциклогексенасульфидов

Формула соединения	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кип., °C (Па)	Выход целового продукта, масс. %	Молекулярная рефракция, M_{RD}		Элементарный состав, масс. %					
							Найдено			Вычислено		
					Найдено	Вычислено	C	H	S	C	H	S
<chem>C1CCCCC1SC2H5</chem>	1,5085	0,9607	63—65 (532)	66,5	44,30	44,56	67,50	9,87	22,50	67,54	9,92	22,54
<chem>C1CCCCC1SC3H7</chem>	1,5070	0,9439	90—92 (200)	62,9	49,05	49,18	69,12	10,30	20,47	69,17	10,33	20,50
<chem>C1CCCCC1SC4H9</chem>	1,5035	0,9385	103—105 (400)	58,9	53,60	53,80	70,49	10,60	18,75	70,53	10,65	18,82
<chem>C1CCCCC1SC5H11</chem>	1,5010	0,9306	100—102 (133)	54,3	58,25	58,42	71,60	10,89	17,36	71,67	10,93	17,40

влияние, ибо максимум поглощения полос для группы $C\equiv C$ при 1680 см^{-1} изменяется незначительно. Полоса поглощения при 2875 см^{-1} обусловлена колебаниями $C-H$ групп [7].

При частоте 655 см^{-1} проявляется очень слабая полоса, которая должна принадлежать колебаниям $C-S$ связи, что не противоречит литературным данным.

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

Поступило 05.03.1984

ა. გაჯიევი, ნ. ნებიერიძე, ზ. ამირიძე, თ. შარაშენიძე

მერკაპტანების ურთიერთქმედება 1-ქლორციკლოჰექსენთან

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია 1-ქლორციკლოჰექსენის ურთიერთქმედება ალიფატური რიგის (C_2-C_6) მერკაპტანებთან 15% შვევე ნატრის თანაობისას.

დადგენილია სამიზნო პროდუქტების გამოსავალი შესაბამისი საწყისი მერკაპტანების დუდილის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით.

სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით დადგენილია მიღებული ორგანული სულფიდების აღნაგობა და შედგენილობა.

M. K. GAJIEV, N. M. NEBIERIDZE, Z. S. AMIRIDZE, T. V. SHARASHENIDZE

INTERACTION OF MERCAPTANS WITH 1-CHLOROCYCLOHEXENE

Summary

By interaction of 1-chlorocyclohexene with mercaptans of the composition (C_2-C_6) corresponding alkylcyclohexenylsulphids have been synthesized in the presence of 15% NaOH.

The yield of ethyl-, propyl-, n-butyl- and n-amylcyclohexenylsulphides is 66,5; 62,9; 58,9 and 54,3% respectively, reaching the greatest meanings at initial b. p. of mercaptans.

Elementary analysis of these compounds are made and their structure is determined by IR-spectra.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Akiyama Fuminori. Bull. Chem. Soc. Jap. 1977, 50, 4, 936.
2. Morgenstern J., Mayer R. J. Pract. Chem., 1966, 34, 1-4, 116.
3. Caubere P., Brunet J. Tetrahedron Letters, 1969, 39, 33, 27.
4. Гаджиев М. К., Небиеридзе Н. М., Арешидзе Х. И. Нефтехимия, 1980, 20, 1, 127.
5. Гаджиев М. К., Небиеридзе Н. М., Арешидзе Х. И., Амиридзе З. С. Сообщения АН ГССР, 1981, 102, 3, 397.
6. Фаворский А. Е., Божковский В. Н. ЖРХО, 1912, 44, 5, 1054.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., изд. ИЛ, 1963.



УДК 541.128

Т. Р. ДЗИГВАШВИЛИ, М. С. ХАРСОН, А. В. ДОЛИДЗЕ, С. Л. КИПЕРМАН

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И АРОМАТИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА

Нами обнаружен кинетический изотопный эффект в реакциях изомеризации и ароматизации н-гексана на промышленном алюмоплатиновом катализаторе ИП-62. Участие водорода в этих реакциях удалось доказать с помощью ряда опытов при замене H_2 на D_2 и измерении скоростей реакций r_{H_2} и r_{D_2} в проточно-циркуляционной установке.

В избранных условиях (400 и 420°, атмосферное давление, начальное парциальное давление исходного н-гексана 8,1 кПа) при одной и той же степени превращения н-гексана в изо-продукты (0,43) и в бензол (0,03) скорости реакций изомеризации и ароматизации составляли величины, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Изотопный эффект в реакциях изомеризации и ароматизации н-гексана

Реакция	Т, °С	r_{H_2}	r_{D_2}	Кинетический изотопный эффект
		ммоль/ г. ч		
Изомеризация	400	8,4	3,8	2,2
	420	10	5,3	1,9
Ароматизация	400	0,4	0,12	3,4
	420	0,98	0,30	3,3

Описанный изотопный эффект может быть следствием непосредственного участия водорода в переходном состоянии при каталитических превращениях н-гексана.

Институт органической химии
 им. Н. Д. Зелинского АН СССР
 Институт физической и органической
 химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 18.05.1984

იზოტოპური ეფექტი ნ-ჰექსანის იზომერიზაციისა და
არომატიზაციის რეაქციებში

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ნ-ჰექსანის იზომერიზაციისა და არომატიზაციის რეაქციებში სამრეწველო ალუმინპლატინის კატალიზატორზე ИП—62 ადგილი აქვს კინეტიკურ იზოტოპურ ეფექტს. რიგი ცდებით დამტკიცებულია წყალბადის მონაწილეობა ამ რეაქციებში. აღნიშნული იზოტოპური ეფექტი შესაძლოა იყოს ნ-ჰექსანის კატალიზურ გარდაქმნების დროს გარდამავალ მდგომარეობაში წყალბადის უშუალო მონაწილეობის შედეგი.

T. R. DZIGVASHVILI, M. S. HARSON, A. V. DOLIDZE, S. L. KIPERMAN

ISOTOPIC EFFECT IN ISOMERIZATION AND AROMATIZATION
OF n-HEXANE

Summary

It's shown that a kinetic isotopic effect takes place in isomerization and aromatization of n-hexane on the industrial alumino-platinum catalyst IP—62. Participation of hydrogen in these reactions has been proved by a number of investigations. Isotopic effect may be a result of the immediate participation of hydrogen in transitional state at catalytic conversion of n-hexane.



УДК 547.623

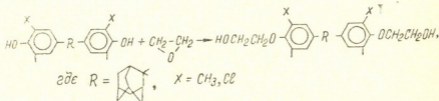
З. Л. ЗАРКУА, Н. А. МАЙСУРАДЗЕ, Н. С. ДОХТУРИШВИЛИ, И. И. АБХАЗАВА,
 Г. Ш. ПАПАВА, Н. С. ГЕЛАШВИЛИ

ОКСИЭТИЛИРОВАНИЕ БИСФЕНОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АДАМАНТАНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ КАРДОВОГО ТИПА

Для синтеза термопластичных полимеров-полиарилатов и поликарбонатов успешно используются бисфенолы, содержащие в качестве заместителей у центрального углеродного атома бисфенола адамантановые группировки кардового типа. Наличие в полимерной цепи симметричной адамантановой кардовой группировки придает этим полимерам повышенную тепло- и термостойкость [1, 2].

Перспективным представляется введение в полимерную цепь полиуретанов бисфенольных фрагментов адамантанового типа. При этом повышается их теплостойкость и растворимость.

Поскольку уретановые группы, образующиеся при взаимодействии изоцианатов с фенолами, термически не стойки, то нами была предпринята попытка блокирования фенольных гидроксиллов и введения в качестве активных функциональных групп спиртовых гидроксиллов путем оксиэтилирования бисфенолов. Реакция при этом протекает по следующей схеме:



Наличие в бисфенольном фрагменте в орто-положении по отношению к фенольному гидроксилу в качестве заместителя метильных групп может оказать пластифицирующее действие на полимеры, а наличие атомов хлора повысит негорючесть полимеров, что также является их столь важной характеристикой.

Оксиэтилирование адамантаносодержащих бисфенолов осуществляют по видоизмененной методике [3] следующим образом: в круглодонную трехгорловую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и барботером для подачи окиси этилена, загружают 1 моль бисфенола, 750 мл воды и 10 г хлористого кальция. Реакционную смесь перемешивают и пропускают 3 моля газообразной окиси этилена. Затем температуру повышают до 40° и продолжают реакцию 10 часов. По истечении указанного времени температуру повышают до 80—90° и реакцию продолжают 5 часов. Затем реакционную смесь охлаждают, отделяют воду и сушат. Высушенный осадок растворяют в бензоле при кипячении. Раствор охлаждают, фильтруют и фильтрат осаждают в *n*-гексане. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают *n*-гексаном и сушат при 60°.

2,2-бис(4-β-оксиэтоксифенил)адамантан. Т. пл. 285—286°. Выход/ 60%. ИК-спектр (КВг, см⁻¹): 1230—1270 (-с-о-, валентное колебание) Найдено, %: С 76,50, 76,56; Н 7,80, 7,90; (M⁺) 408. С₂₆Н₃₂О₄; ОН 8,36; М 436.

2,2-бис(3-метил-4-β-оксиэтоксифенил)адамантан. Т. пл. 104—105°. Выход 55%. ИК-спектр (КВг, см⁻¹): 1230—1270 (-с-о-, валентное колебание). Найдено, %: С 77,10, 77,14; Н 8,20, 8,18; (M⁺) 436. С₂₈Н₃₆О₄; ОН 7,78; 7,85. Вычислено %: С 77,06; Н 8,25; ОН 7,78; М 436.

2,2-бис(3-хлор-4-β-оксиэтоксифенил)адамантан · Т. пл. 229—230°. Выход 60%. ИК-спектр (КВг, см⁻¹): 1230—1270 (-с-о-, валентное колебание). Найдено, %: С 65,35, 65,45; Н 6,24, 6,20; Cl 14,86, 14,80; (M⁺) 477. С₂₆Н₃₀Cl₂О₄; ОН 6,86, 6,94. Вычислено, %: С 65,40; Н 6,28; ОН 7,12; Cl 14,88; М 477.

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

Поступило 31.01.1984

ზ. ზარკუა, ნ. მაისურაძე, ნ. დოქტურიშვილი, ი. აბხაზავა, გ. პაპავა, ნ. გელაშვილი

კარდული ტიპის ადამანტანის დაჯგუფებების უმცირესი ბისფენოლების
ოქსიეთილირება

რეზიუმე

ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი პოლიურეთანების მისაღებად სინთეზირებულია ახალი კარდული ტიპის ადამანტანის დაჯგუფებების შემცველი დიოლები — მონომერები სპირტული ჰიდროქსილის ფუნქციონალური ჯგუფებით: 2,2-ბის(4-β-ოქსიეთოქსიფენილ)ადამანტანი, 2,2-ბის(3-მეთილ-4-β-ოქსიეთოქსიფენილ)ადამანტანი და 2,2-ბის(3-ქლორ-4-β-ოქსიეთოქსიფენილ)ადამანტანი.

განსაზღვრულია მიღებული დიოლების ლღობის ტემპერატურა და გამოსავალი, ელემენტური ანალიზი და მოლეკულური მასა, რაც თეორიულთან კარგ თანამთხვევაშია. ინფრაწითელი სპექტრული ანალიზის მეთოდის გამოყენებით დადგენილია დიოლებში მარტივი ეთერული ბმის არსებობა (1230—1270 სმ⁻¹ უბანში).

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

OXYETHYLATION OF BISPHENOLS CONTAINING ADAMANTANE
GROUPS OF THE CARD TYPE

Summary

With a purpose of obtaining soluble polyurethanes with high resistance to heat, the synthesis of new diols with card adamantane groups: 2,2-bis(4-β-oxyethoxy-phenyl) adamantane, 2,2-bis(3-methyl-4-β-oxyethoxy-phenyl) adamantane, 2,2-bis(3-chlorine-4-β-oxyethoxy-phenyl) adamantane.

The presence of methyl groups in ortho-position in phenol hydroxyl in bisphenol fragment can produce plastisizing effect on polymers, while the presence of chlorine atoms increases fire-resistance of polymers.

Melting points, yield, element compositions, molecular weights were determined for diols. The presence of ether bonds in diols was shown by means of IR-spectra.



1. Папава Г. Ш., Беридзе Л. А., Гелашвили Н. С., Цискаришвили П. Д., Виноградова С. В., Коршак В. В., Авторское свидет. СССР. № 553824, 1976.
2. Папава Г. Ш., Беридзе Л. А., Гелашвили Н. С., Цискаришвили П. Д. Изв. АН ГССР, сер. химическая, 1975, 1, 3, 105.
3. Виноградова С. В., Коршак В. В., Корзенева Ю. И., Алымова Л. А., Высокомолек. соед., 1967, 9, 10, 2152.





УДК 546.667.185

Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, М. В. ЛАНДИЯ, Н. А. ДЖАБИШВИЛИ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛЫХ ФОСФАТОВ ТУЛИЯ

В настоящей статье методом Скрейнемакера [1] при температуре 25° изучен процесс образования, состав и свойства кислых фосфатных соединений тулия, относительно которых в литературе сведений не имеется.

Исходными веществами служили Tm_2O_3 , полученный прокаливанием оксалата тулия при 1000°, и кристаллическая ортофосфорная кислота. Равновесие в исследованной системе устанавливалось пере-

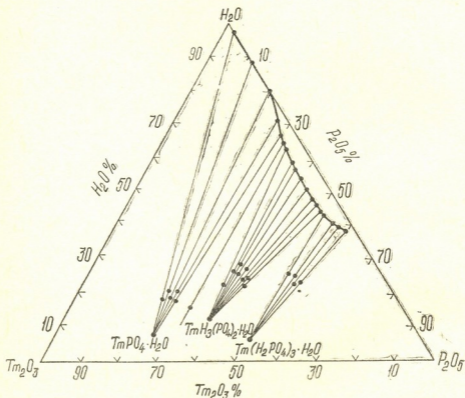
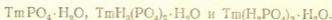


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $Tm_2O_3-H_3PO_4-H_2O$ при 25°.

мешиванием смесей в течение 3 месяцев. При изучении системы проводили химический анализ твердых и жидких фаз на содержание Тм и фосфата (в пересчете на Tm_2O_3 и P_2O_5) методами [2, 3]. Результаты исследования приведены в таблице и на рис. 1.

Изотерма растворимости (рис. 1) Tm_2O_3 в ортофосфорной кислоте при 25° состоит из трех ветвей, которые подтверждают образование трех соединений разных составов. Количественный анализ на содержание Tm^{3+} и PO_4^{3-} показал их соответствие эмпирическим формулам:



На первом участке (до 31,70% P_2O_5) изотермы растворимости тулия постепенно возрастает от 0,45 до 5,37 Tm_2O_3 . В интервале от 5,37 до 50,45% P_2O_5 растворимость повышается (от 5,40 до 7,15% Tm_2O_3), а дальше в области 69,56 до 82,34% P_2O_5 содержание тулия в растворе уменьшается до 2,4% Tm_2O_3 .

Таблица 1

Результаты исследования растворимости в системе $Tm_2O_3-H_3PO_4-H_2O$ при 25°C

Состав жидкой фазы, масс. %			Состав твердой фазы, масс. %		Формула выделенных соединений
Tm_2O_3	P_2O_5	H_3PO_4	Tm_2O_3	P_2O_5	
0,45	3,61	4,97	61,12	22,13	} $TmPO_4 \cdot H_2O$
0,45	11,99	16,53	56,73	22,15	
0,45	20,55	28,33	57,46	24,01	
2,97	26,20	36,12	54,04	31,61	
4,52	29,12	40,15	56,88	26,63	
4,50	31,70	43,70	54,04	36,61	} $TmH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$
5,37	33,33	45,45	42,07	31,01	
5,40	36,40	50,18	32,13	36,21	
6,09	37,01	51,85	34,71	38,05	
6,58	40,47	56,48	36,43	38,17	
6,29	43,77	60,35	33,18	40,22	} $Tm(H_2PO_4)_3 \cdot H_2O$
6,63	46,00	63,42	33,84	40,15	
6,25	48,10	66,32	34,29	41,11	
7,15	50,45	69,56	34,11	42,42	
6,41	51,00	70,31	24,81	51,12	
4,39	55,75	76,86	22,27	53,32	} $Tm(H_2PO_4)_3 \cdot H_2O$
4,01	57,43	79,18	23,67	54,81	
2,40	59,72	82,34	22,13	55,49	

Эвтоники характеризуются следующими средними составами (масс. %):

Tm_2O_3 —5,37, P_2O_5 —33,33 и Tm_2O_3 —7,15, P_2O_5 —50,45.

Термогравиметрическое изучение среднего и кислых фосфатов тулия показало, что при нагревании $TmPO_4 \cdot H_2O$ основная часть гид-

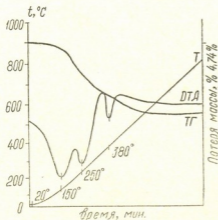


Рис. 2. Термограммa $TmH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$

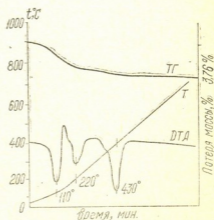


Рис. 3. Термограммa $Tm(H_2PO_4)_3 \cdot H_2O$

ратной воды теряется в интервале температур 60—350°, которой на термограмме соответствует глубокий эндотермический эффект. Полная потеря воды происходит нагреванием образца до ~ 600°. Даль-



ნეიხეე პოვუიენე ტემპერატურა დო 1000° ნე ვიკოვანე იჰენიენე სოე-
ტავა ოსადკა დო სოფთვეთერნო იჰენიენე ეგო მასუ.

დეჰიდრატაციი $TmH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (რის. 2) ოთხეატ რედ პოსლედოვან
თელენი ენდოთერმისკის ეფექტის (პრი 150°, 250° დო 380°) ნა თერმო-
გრამე. მეთოდო ბუჰაჰნიოი ხრომატოგრაფიი ვ პროდუქტის ნაგრევიანი
ობნარუჰენი ორთოფოსფატ-იონი (250°), ორთო-, პირო- დო პოლიფოსფატ-იონი
ს დლინიი ცეპუო (900°).

ნა კრივიი ნაგრევიანი $Tm(H_2PO_4)_3 \cdot H_2O$ (რის. 3) ზაფიქსიროვანი
თრი ენდოთერმისკის ეფექტა (პრი 110°, 220° დო 430°). პოტერა მასუ,
სოფთვეთერნო იჰენიენე ვოდო, პრი 110° სოფთვეთერნო იჰენიენე 1,5%, პრი
220° — 0,5% დო პრი 430° თერეჰეა ოსთალეო კოლიკოვო კრისტალიზაცი-
ონიი ვოდო დო ხიმიკისკი სვიჰანიი ვოდა.

მეთოდო ბუჰაჰნიოი ხრომატოგრაფიი ოსთანოვლენო, ცო უდალენი
ხიმიკისკი სვიჰანიი ვოდო პრი ნაგრევიანი სოპროვოჰეატეა პოლიმე-
რიზაციი ფოსფატ-იონის, დო ვ პროდუქტის, ნაგრეჰენი დო 400°, ობნარუჰი-
ვანეა პრისუტევიე ორთო-, პირო-, თრი- დო ბოლეე ვიხოკონდენსიროვანი
ფოსფატის. კონეჩნიი პროდუქტო ნაგრევიანი (900°) იჰენიენე პოლიფოს-
ფატ თულია.

ინსტიტუტო ფიზიკისკი დო ორგანიკისკი
ხიმიი იმ. პ. გ. მელიკიშვილი ან გსსრ

პოსტუპილო 16.11.1983

ბ. დავითაშვილი, მ. ლანდია, ნ. ჯაბიშვილი

თულიუმის მჰაჰა ფოსფატების სინთეზი დო კვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია თულიუმის ოქსიდის ურთიერთქმედება ფოსფორმჟავასთან
25°C-ის ტემპერატურაზე. წარმოქმნილი ნაერთების შედგენილობის განსაზ-
ღერა ხდებოდა სკრინინგ-მეთოდით.

კვლევათა მონაცემების განზოგადოების საფუძველზე დადგენილია, რომ
წარმოქმნება შემდეგი ტიპის ნაერთები:



მიღებული ნაერთების ინდივიდუალურობა დადასტურებულია ქიმიური,
თერმოგრავიმეტრიული და ქალაღის ქრომატოგრაფიის მეთოდებით.

E. G. DAVITASHVILI, M. V. LANDIA, N. A. JABISHVILI

INVESTIGATION AND SYNTHESIS OF THULIUM PHOSPHATES

Summary

The system $Tm_2O_3-H_3PO_4-H_2O$ has been studied by Schreinemakers
method, at 25°C.

The investigations resulted in extraction of $TmPO_4 \cdot H_2O$ and
 $TmH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O, Tm(H_2PO_4)_3 \cdot H_2O$.

The obtained complexes were studied by chemical, thermogravimetric
and paper chromatographic methods.

The anion composition of heating products was determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

- Schreinemakers F. A. N. L. Physic. chem, 1893, 11, 75.
- Василенко Н. А., Чепелевецкий М. Л. Ж. неорган. химии, 1957, 2, 2486.
- Тананаев И. В., Джабишвили Н. А. Ж. аналит. химии, 1965, 20, 1019.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

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

10. К статье должен был приложен реферат в двух экземплярах, составленный во форме ВИНИТИ.

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

616/37

Цена 90 коп.

Индекс



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐԱԿԱՆ ԳՐԱԴԱՐԱՆ