

784-J
1988

ISSN—0132—6074



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

ნ ა ნ ნ ს

ს ა რ ი ა
ს ე რ ი ა

მ ი ჩ ე ს კ ა я

1988 N4

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

ტომი
ТОМ
VOL.

14

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 14, № 4
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1988

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 Н. Ахобадзе

Сдано в набор 30.07.1988; подписано к печати 05.12.1988; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1 ; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,86;
УЭ 14125; тираж 1100; заказ 2536; цена 90 коп

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

საქართველოს სსრ მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Типография АН Грузинской 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. Shublazed

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

ბ რ ო უ ნ ე კ ი ფ., გ ო გ უ ა ძ ე მ., ქ ო ჩ ი ა შ ვ ი ლ ი ლ., კ ა ლ მ ა ხ ე ლ ი ძ ე ს., შ ვ ე დ ლ ი შ ვ ი ლ ი ხ., შ ა რ ა ბ ი ძ ე ც. რ ი ნ ის (III) ს ო რ ბ ც ი ა ა ნ ი ო ნ ი ტ AB-16-ის ოქსალატურ ფორმაზე	249
ა კ ი მ ო ვ ი ე., ტ ო რ ო ნ ჯ ა ძ ე დ., ა ნ ჯ ა ფ ა რ ი ძ ე დ. თ ი ო პ ი რ ა ზ ო ლ ო ნ ის ზ ო გ ი ე რ-თ ი ნ ა წ ა რ მ ის ქ ი მ ი უ რ-ს პ ე კ ტ რ ა ლ უ რ ი მ ა ხ ს ი ა თ ე ბ ლ ე ბ ი	252
ო ზ ი ა შ ვ ი ლ ი ე., ე ს ა კ ი ა კ., ს ა რ ა ჯ ი შ ვ ი ლ ი ლ. გ ა დ ო ლ ნ ი უ მ ის ს პ ე კ ტ რ ო ფ ო-ტ ო მ ე ტ რ ი უ ლ ი გ ა ნ ს ა ზ ღ რ ა 4-(2-პ ი რ ი დ ი ლ ა ზ ო) რ ე ზ ო რ ც ი ნ ი თ კ ო მ პ ლ ე ქ ს ო ნ (III) თ ა ნ ო ბ ის ა ს	257

ორგანული ქიმია

ს ა მ ს ო ნ ი ა შ., კ ო ზ ლ ო ვ ი გ., ბ ა ლ კ ა რ ო ვ ი ა., მ ი კ ი ტ ა ე ვ ი ა. გ ო კ ი რ ლ შ ე მ-ც ე ვ ე ლ ი ე ბ ო ქ ს ი დ ე ბ ის პ ლ ა ს ტ ი კ უ რ ო ბ ა ზ ე კ რ ი ტ ი კ უ ლ ი დ ე ფ ე კ ტ ის წ ა რ მ ო ქ მ ნ ის მ ე-ქ ა ნ ი ზ მ ის გ ა ვ ლ ე ნ ა	261
ფ ა რ ჯ ი კ ი ა დ., ჯ ი ბ ლ ა ძ ე ლ., ქ ა ნ ტ უ რ ი ა მ. ფ ე ნ ო ლ ის ა და ო-კ რ ე ზ ო ლ ის მ ე-თ ი ლ ბ უ თ ი ლ ა ლ ი ლ კ ა რ ბ ი ნ ო ლ ი თ ა ლ კ ი ლ ი რ ე ბ ა ფ ო ს ფ ო რ მ ე ჯ ე ა ვ ა ს თ ა ნ დ ა ს წ რ ე ბ ი თ .	266
დ ა ლ ა ქ ი შ ვ ი ლ ი ც., ქ ე მ ე რ ტ ე ლ ი ძ ე ე. Digitalis purpurea L. თ ე ს ლ ე ბ ის ლ ა ბ ი დ ე ბ ის ქ ი მ ი უ რ ი შ ე დ გ ე ნ ი ლ ო ბ ა	269

ფიზიკური ქიმია

ბ ა რ ა თ ა შ ვ ი ლ ი ი., ც ა გ ა რ ე ი შ ვ ი ლ ი დ., ა ბ ა შ ი ძ ე თ. ი ო ნ უ რ ი ა რ ო რ გ ა-ნ უ ლ ი კ რ ის ტ ა ლ ე ბ ის დ ე ბ ა ის ტ ე მ პ ე რ ა ტ უ რ ის გ ა ნ გ ა რ ი შ ე ბ ა მ ა თ ი შ ე კ ი დ უ ლ ო ბ ის ე ნ ე რ გ ი ის მ ი ხ ე დ ვ ი თ	274
ა ნ დ რ ო ნ ი კ ა შ ვ ი ლ ი თ., კ ა კ რ ი ა შ ვ ი ლ ი ნ., გ ო გ ი ტ ი ძ ე ნ. მ ა კ რ ო ფ ო რ ი ა ნ ი პ ო ლ ი მ ე რ უ ლ ი ს ო რ ბ ე ნ ტ ე ბ ის კ ა ტ ი ო ნ ე ბ ის ბ უ ნ ე ბ ის გ ა ვ ლ ე ნ ა მ ა თ ს ე ლ ე კ ტ ი უ რ-და-ყ ო ფ ი თ ო ვ ის ე ბ ე ბ ზ ე	279
ვ რ უ პ ე ნ ი კ ო ვ ა ა., ც ი ც ი შ ვ ი ლ ი გ., ქ ი ქ ო ძ ე ქ., ზ ა რ დ ა ლ ი შ ვ ი ლ ი ო. ს ის ტ ე მ ე ბ ის ნ ა ი დ ა ვ ი — ც ე ლ ი თ ი — მ ი ნ ე რ ა ლ უ რ ი ს ა ს უ ქ ე ბ ის ა დ ს ო რ ბ ც ი უ ლ ო ო ვ ი-ს ე ბ ე ბ ი	281

ტიქნოლოგია

ჯ ა ფ ა რ ი ძ ე ლ., ჩ ა ხ უ ნ ა შ ვ ი ლ ი თ., გ ო გ ი რ ი ა შ ვ ი ლ ი თ. ფ ხ ე ნ ი ლ ო ვ ა ნ ი მ ა ნ გ ა ნ უ მ ის ე ლ ე მ ტ რ ო ლ ი ზ უ რ ი დ ი ო ქ ს ი დ ის მ ი ლ ბ ა	285
მ ო დ ე ბ ა ძ ე ო., ე ს ა ი ა შ ვ ი ლ ი ლ. ნ ა რ ი ზ ჯ ის ფ ე რ ი მ ი ნ ა შ უ ქ ე ლ ტ რ ე ბ ის ა თ ე ის	293
ი ო ს ა ვ ა ი., ჯ ა ფ ა რ ი ძ ე კ., ც ი ს კ ა რ ი შ ვ ი ლ ი პ. ლ ი ფ ტ ო ბ ი ო ლ ი თ უ რ ი ნ ა ზ შ ი-რ ის თ ე რ მ უ ლ ი პ ლ ა ს ტ ი ფ ე ა ც ი ის ფ ის ის კ ვ ლ ე ვ ა	296

მოკლე წერილები

ც ი ც ი შ ვ ი ლ ი გ., მ უ ზ ა ი ძ ე ნ., ს ე რ პ ი ნ ს კ ი ვ., კ ა ლ ი ნ ი კ ო ვ ა ი., პ რ ი ბ ი ლ ო ვ ი ა. ფ ა ნ გ ბ ა დ ის კ ა პ ს უ ლ ი რ ე ბ ა CsNaA და NaA ც ე ლ ი თ ე ბ ი თ .	299
ბ რ ო უ ნ ე კ ი ფ., ქ ო ჩ ი ა შ ვ ი ლ ი ლ., კ ა ც ა ძ ე ნ., ც ხ ა დ ა ი ა დ. ე ლ უ ე ნ ე ის ქ ი მ ი უ რ ბ უ ნ ე ბ ის გ ა ვ ლ ე ნ ა ა ნ ი ო ნ ი ტ AB-17-ის ოქსალატურ ფორმიდან ტიტანის (IV) დესორბციის ეფექტურობაზე	302
ა ნ დ რ ო ნ ი კ ა შ ვ ი ლ ი თ., ს ა კ ო დ ი ნ ს კ ი კ., ო ს ი პ ო ვ ა ნ., ბ უ რ კ ი ა შ ვ ი-ლი ნ. მ ო ძ რ ა ვ ი ფ ა ზ ის შ ე დ გ ე ნ ი ლ ო ბ ის გ ა ვ ლ ე ნ ა ო, პ-ნიტროანილინის ბინალური ნარევის დაყოფის ხასიათზე	306
ა ს ლ ა მ ბ ე კ ო ვ ი ვ., ბ ა გ რ ა ტ ი შ ვ ი ლ ი გ., მ ე ნ თ ე შ ა შ ვ ი ლ ი ხ., მ ო ს ი-ძ ე ლ., ნ ა ხ უ ც რ ი შ ვ ი ლ ი ი. გ ე რ მ ა ნ ი უ მ ის უ რ თ ი ე რ თ ქ მ ე დ ე ბ ა ნ ე ს ტ ა ს ი პ ი დ რ ა ზ ი ნ ის ო რ თ ქ ლ ა ნ	308
შ ა ვ ო შ ვ ი ლ ი ი., კ ა ტ რ ა ნ ო ვ ა ზ. ე ლ ე მ ტ რ ო ლ ი ტ ის შ ე დ გ ე ნ ი ლ ო ბ ის ა და ტ ე მ პ ე რ ა-ტ უ რ ის გ ა ვ ლ ე ნ ა მ ა ნ გ ა ნ უ მ ის კ ო მ პ ო ზ ი ც ი უ რ ი დ ა ნ ა ფ ა რ ე ბ ის ე ლ ე მ ტ რ ო გ ა მ ო ლ ე ქ ე ვ ე ზ	311
გ ვ ე რ დ წ ი თ ე ლ ი მ. ც ა კ ლ უ რ-ჯ ა ჭ ვ უ რ ი ტ ა უ ტ ო მ ე რ ი ს ა ლ გ ე ბ რ უ ლ ი დ ა ხ ს ა ა თ ე ბ ა	314
გ ა ხ ო კ ი ძ ე რ., ი ტ რ ი ა შ ვ ი ლ ი ნ., ლ ა ბ ა რ ტ ყ ა ვ ა მ. 2,3-ეპოქსი-4,5-ნი-პროპილიდენ-D-რიბონის მქავეს ეთილის ეთერის სინთეზი	316

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И., Гогуадзе М. И., Кочиашвили Л. Ш., Калмахелидзе Х. Б., Мчедlishvili X. Г., Шарабидзе Ц. Т. Сорбция железа (III) на оксалатной форме аннионита	247
Акимов В. К., Торонджадзе Д. Д., Анджапаридзе Д. И. Некоторые химико-спектральные характеристики производных тиопиризолана	251
Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Сараджишвили Л. А. Спектрофотометрическое определение гадолиния 4-(2-пиридилазо) резорцином в присутствии комплексона III	254

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Самсония Ш. А., Козлов Г. В., Балкаров А. М., Микитаев А. К. Влияние механизма образования критического дефекта на пластичность серусодержащих оксидов	259
Парджикия Д. С., Джибладзе Л. И., Чантурия М. Д. Алкилирование фенола и орто-крезола метилбутилаллилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты	263
Далакишвили Ц. М., Кемертелидзе Э. П. Химический состав липидов семян <i>Digitalis purpurea</i> L.	267

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Бараташвили И. Б., Цагарейшвили Д. Ш., Абашидзе Т. Д. Расчет температуры Дебая ионных неорганических кристаллов по их энергии сцепления	272
Андроникашвили Т. Г., Какриашвили Н. Д., Гогитидзе Н. М. Влияние природы катиона макропористых полимерных сорбентов на их селективно-разделительные свойства	276
Крупенникова А. Ю., Цицишвили Г. В., Кикодзе К. О., Зардалишвили О. Ю. Адсорбционные свойства систем «почва—цеолит—минеральные удобрения»	280

ТЕХНОЛОГИЯ

Джапаридзе Л. Н., Чахунашвили Т. А., Гогичаишвили Т. Н. Получение электролитического порошкового диоксида марганца	283
Модебадзе О. Е., Эсайашвили Л. Н. Оранжевое стекло для сфето-фильтров	287
Иосава И. Г., Джапаридзе К. К., Цискаришвили П. Д. Исследование смолы термопластификации концентрата липтобиолитового угля	294

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цицишвили Г. В., Мучаидзе Н. Н., Серпинский В. В., Калининкова И. А., Прибылов А. А. Капсулирование кислорода цеолитами CsNaA и NaA	297
Броучек Ф. И., Кочиашвили Л. Ш., Кацадзе Н. В., Цхадая Д. О. Влияние химической природы элюента на эффективность десорбции титана (IV) из оксалатной формы аннионита АВ-17	300
Андроникашвили Т. Г., Сакодынский К. И., Осипова Н. А., Буркиашвили Н. О. Влияние состава подвижной фазы на характер разделения бинарной смеси о-,п-нитроанилинов	304
Асламбеков В. А., Багратишвили Г. Д., Ментешашвили З. Р., Мосидзе Л. Н., Нахуцришвили И. Г. Взаимодействие германия с парами влажного гидрозина	307
Шавошвили И. Г., Катранова З. Г. Влияние состава электролита и температуры на электроосаждение композиционных марганцевых покрытий	310
Гвердцители М. И. Алгебраическая характеристика кольчато-цепной таутомерии	313
Гахокидзе Р. А., Итриашвили Н. С., Лабарткава М. О. Синтез этилового эфира 2,3-эпокси-4,5-о-изопропилиден-D-рибоневой кислоты	315

ХРОНИКА

Авторский указатель	318
---------------------	-----



CONTENTS

INORGANIC AND ANALITICAL CHEMISTRY

Broucek F. I., Goguadze M. I., Kochiashvili L. Sh., Kalmakhelidze Kh. B., Mchedlishvili Kh. G., Sharabidze Ts. T. Sorption of ferrum (III) on oxalate form of anionite AB-16	250
Akimov V. K., Toronjadze D. D., Anjaparidze D. I. Some chemical-spectral characteristics of thiopyrasolone derivatives	253
Oziashvili E. D., Esakia K. E., Sarajishvili L. A. Spectrophotometric determination of gadolinium 4-(2-pyridilazo) by resorcinol in the presence of complexon	258

ORGANIC CHEMISTRY

Samsoniya Sh. A., Kozlov G. V., Balcarov A. M., Mikitaev A. K. Effect of crytical defect formation mechanism upon plasticity of sulphurcontaining epoxides	261
Parjikia D. S., Jibladze L. I., Chanturia M. D. Alkilation of phenol and orthocresol by methylbutylalylcarbinol in the presence of phosphoric acid	266
Dalakishvili Ts. M., Kemertelidze E. P. The chemical structure of the lipids from the seeds of <i>Digitalis purpurea</i> L.	271

PHYSICAL CHEMISTRY

Baratashvili I. B., Tsagareishvili D. Sh., Abashidze T. D. Debye temperature calculation for ionic inorganic crystals by their cohesive energies	275
Andronikashvili T. G., Kakriashvili N. D., Gogitidze N. M. The influence of cation nature of macroporous polymer sorbent on their selective separation	279
Krapennikova A. Yu., Tsitsishvili G. V., Kikodze K. O., Zardalishvili O. Yu. Adsorptional properties of soil—zeolite—mineral fertilizers systems	282

TECHNOLOGY

Japaridze L. N., Chakhunashvili T. A., Gogichaishvili T. N. Production of powder electrolytic manganese dioxide	286
Modebadze O. E., Esaiashvili L. N. Orange glass for light filters	293
Iosava I. G., Japaridze K. K., Tsiskarishvili P. D. Study of the tar of liptobiolitic coal concentrate thermoplasticisation	296

SHORT COMMUNICATIONS

Tsitsishvili G. V., Muchaidze N. N., Serpinsky V. V., Kalinikova I. A., Pribilov A. A. Encapsulation of oxygen by zeolites CsNaA, NaA	299
Broucek F. I., Kochiashvili L. Sh., Katsadze N. V., Tskhadaya D. O. The effect of eluent chemical nature on effectiveness of titanium (IV) desorption from the oxalate form of AB-17 anyonite	302
Andronikashvili T. C., Sakodynskiy K. I., Osipova N. A., Burkiashvili N. O. The influence mobile phase composition on a character of binary mixture separation of o- and p-nitroanilines	306
Arslambekov V. A., Bagratishvili G. D., Menteshashvili Z. R., Mosidze L. N., Nakhutsrishvili I. G. The interaction of germanium and the vapours of the humid hydrazine	309
Shavoshvili I. G., Katranova Z. G. The effect of electrolyte composition and temperature on electroprecipitation of manganese composite coating	312
Gverdtsiteli M. I. Algebraic characteristics of ring-chain tautomerism	314
Gakhokidze R. A., Itriashvili N. S., Labartkava M. O. Synthesis of ethyl ester of 2,3-epoxy-4,5-0-isopropylidene-D-ribonic acid	316

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, М. И. ГОГУАДЗЕ, Л. Ш. КОЧИАШВИЛИ,
Х. Б. ҚАЛМАХЕЛИДЗЕ, Х. Г. МЧЕДЛИШВИЛИ; Ц. Т. ШАРАБИДЗЕ

СОРБЦИЯ ЖЕЛЕЗА (III) НА ОКСАЛАТНОЙ ФОРМЕ АНИОНА АВ-16

Полученные ранее данные о сорбции ванадия (IV) на оксалатной форме анионита АВ-17 [1] свидетельствуют о целесообразности проведения дальнейших исследований сорбционного поведения ионов других металлов в хроматографических системах «ион металла — анионит, модифицированный оксалат-ионами».

С целью выявления возможностей использования указанной хроматографической системы для извлечения и концентрирования ионов железа (III) из разбавленных растворов, а также отделения этих ионов от некоторых сопутствующих ионов, нами изучен процесс сорбции железа (III) на оксалатной форме анионита АВ-16.

Модифицирование анионита оксалат-ионами производилось путем многократной обработки его гидроксильной формы 5%-ным раствором щавелевой кислоты.

Исходный железосодержащий раствор готовился из сульфата железа (III) квалификации ч.д.а. и содержал 0,2 мг Fe^{3+} в мл. Количе-

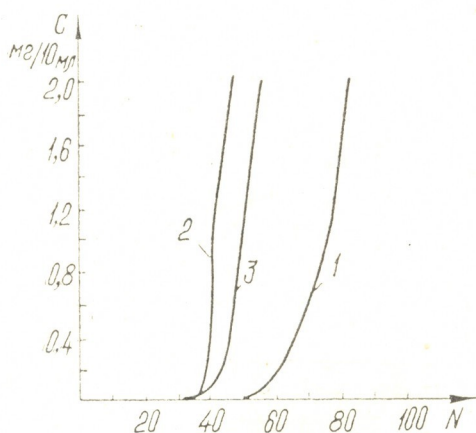


Рис. 1. Выходные кривые сорбции железа (III) на оксалатной форме анионита АВ-16 при различных скоростях фильтрации хроматографируемого раствора (V , мл/мин). C — содержание железа (III) во фракциях фильтрата, мг/10 мл; N — номера фракций фильтрата (по 10 мл); 1 — $V=1$ мл/мин; 2 — $V=5$ мл/мин; 3 — $V=10$ мл/мин

ственные определения железа (III) в ходе проведения экспериментов производились фотометрическим роданидным методом.

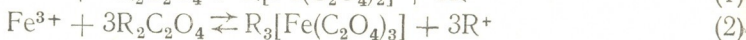
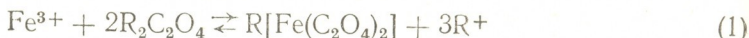
Эксперименты проводились в динамических условиях путем фильтрации железосодержащих растворов (рН 2) через хроматографиче-

საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნო
სსრ სსრ რედაქცია
247

ские колонки с внутренним диаметром 1,6 см и высотой слоя сорбента 9,0 см. Фильтраты непрерывно отбирались фракциями по 10 мл, которые анализировались на содержание железа (III).

На рис. 1 в виде выходных кривых сорбции приведены результаты серий экспериментов по изучению влияния скорости фильтрации хроматографируемого раствора на величину динамической сорбционной емкости исследуемого анионита до начала проскока железа (III) в фильтрат (ДСЕ), характеризующей эффективность сорбции и возможность применения данной хроматографической системы для разработки аналитических методов концентрирования и отделения железа (III).

Как видно из этого рисунка, можно считать установленным факт сорбции железа (III) на оксалатной форме анионита АВ-16. Механизм этой сорбции в свете развитых представлений о механизме сорбции и десорбции ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах [2, 3] может быть представлен уравнениями:



В уравнениях (1) и (2) R^+ — условный макрокатион матрицы анионита, компенсирующий в фазе сорбента один отрицательный заряд.

Рассчитанные по приведенным на рис. 1 выходным кривым величины ДСЕ анионита АВ-16 по ионам Fe^{3+} , равные при скоростях фильтрации 1; 5 и 10 мл соответственно 0,143; 0,209 и 0,292 мг-экв/мл, вполне достаточны для извлечения миллиграммовых количеств железа (III) из разбавленных растворов с целью его концентрирования или хроматографического отделения от сопутствующих ионов.

Характер выходных кривых на рис. 1 и зависимости ДСЕ = $f(V)$, приведенной на рис. 2, свидетельствуют о достаточно высоких кине-

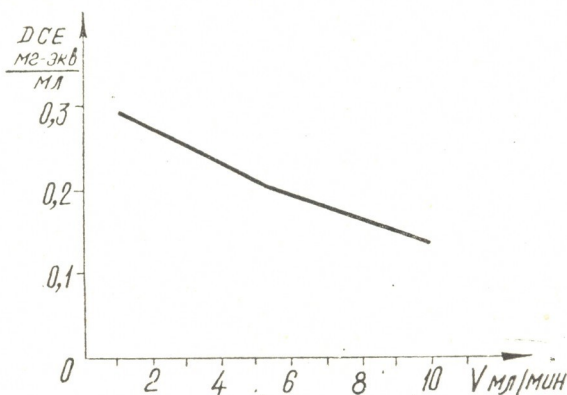


Рис. 2. Зависимость ДСЕ оксалатной формы анионита АВ-16 по железу (III) от скорости фильтрации хроматографируемого раствора (V, мл/мин)

тических свойствах изученного сорбента по отношению к ионам железа (III).

Для определения лимитирующего механизма кинетики сорбции железа (III) в изученной хроматографической системе нами была проведена серия экспериментов с использованием метода прерывания процесса сорбции.

Как видно из рис. 3, на выходной кривой сорбции при этом наблюдается разрыв непрерывности, что свидетельствует о том, что в

изученной хроматографической системе при указанных выше условиях проведения экспериментов кинетика сорбции ионов железа (III) лимитируется диффузией внутри зерна сорбента.

Приведенные выше результаты позволяют сделать заключение о целесообразности использования оксалатной формы анионита АВ-16.

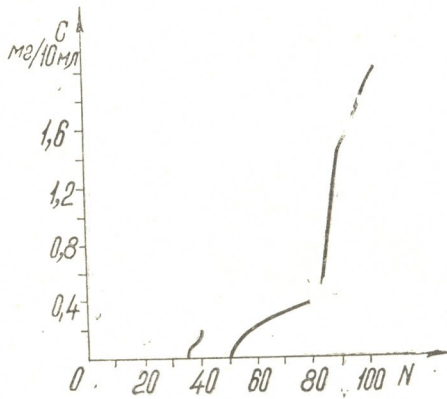


Рис. 3. Выходная кривая сорбции железа (III) на оксалатной форме анионита АВ-16 с прерыванием процесса сорбции на 24 часа ($V=5$ мл/мин, $pH=2$, содержание Fe^{3+} в исходном растворе $0,2$ мг/мл). С—содержание железа (III) во фракциях фильтрата, мг/10 мл; N—номера фракций фильтрата (по 10 мл)

для разработки хроматографических методов концентрирования и отделения железа (III).

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 05.05.1987

ფ. ბროშვილი, ა. გომეზაძე, ლ. ჟორჯიაშვილი, ხ. კალმახაშვილი,
ხ. გვილაშვილი, ც. შარაბიძე

რკინის (III) სორბცია ანიონიტ AV-16-ის ოქსალატურ ფორმაზე

რ ე ზ ი მ ე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია რკინის (III) იონების სორბცია ოქსალატ-იონებით მოდიფიცირებულ ანიონიტ AV-16-ზე. დადგენილია, რომ ექსპერიმენტების ჩატარების პირობებში კინეტიკის მექანიზმი ლიმიტირებულია შიგა დიფუზიით. განხილულია სორბციის მექანიზმი. ექსპერიმენტულად მიღებული სორბციის გამოსავალი მრუდების საშუალებით გამოანგარიშებულია შესწავლილი სორბენტის დინამიკური სორბციული ტევადობის სიდიდეები (0,14—0,29 მგ-ეკვ/მლ), რომლებიც საკმარისია რკინის (III) ამოსაწობად განზავებულ ხსნარებიდან მისი ქრომატოგრაფიული კონცენტრირებისა და დაცილებისათვის.

SORPTION OF FERRUM (III) ON OXALATE FORM OF ANIONITE
AB-16

S u m m a r y

The process of ferrum (III) ions sorption on anionites AB-16, modified by oxalate-ions has been studied in dynamical conditions.

It has been detected that in experiment conditions the limiting mechanism of sorption kinetics is the inner diffusion.

The mechanism of sorption was discussed.

The values of dynamical sorption capacities of the studied sorbent have been calculated by experimentally obtained yielding curves of sorption at different flow rates.

These values are in the limits 0,14 — 0,29 mg-equiv./ml. enough for extraction of ferrum (III) from the weakened solutions with a view to concentration or chromatographic separation of attendant ions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И., Кочиашвили Л. Ш. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1979, т. 5, № 1, 89.
2. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1976, т. 2, № 4, 295.
3. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1984, т. 10, № 1, 20.

УДК 547.77 : 543.42

В. К. АКИМОВ, Д. Д. ТОРОНДЖАДЗЕ, Д. И. АНДЖАПАРИДЗЕ

НЕКОТОРЫЕ ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОПИРАЗОЛОНА

За последние десять лет широко исследуются и нашли практическое применение новые органические реагенты: 1-фенил-2,3-диметилтиопиразолон-5 (тиопирин)*, дитиопирилметан и пропилдитиопирилметан.

Предложены фотометрические, экстракционно-фотометрические методы определения металлов и экстракционные методы разделения металлов с использованием тиопирина и дитиопирилметана. Опубликовано около 40 работ.

Нами предложены простые и доступные методы синтеза реагентов, позволяющие получать реагенты высокой степени чистоты. Методы синтеза реагентов опубликованы и другими исследователями. Однако имеются резкие расхождения по такой важнейшей характеристике реагентов, как температура плавления (таблица 1).

Таблица 1

Температура плавления (°С) некоторых производных тиопиразолонна

Название	Наши данные	Данные других авторов
Тиопирин	169 — 170 [1,2]	166 [3] 165 — 166 [4] 142 [5]
Дитиопирилметан	272 — 274 [1,2]	255 [6] 237,5 [8] 235—237 [5]
Пропилдитиопирилметан	249 — 250 [1,2]	272 [5] 222 [7]

* Название тиопирин было предложено Михаэлисом, впервые синтезировавшим его.

Вызывают недоумение резкие расхождения в температурах плавления этих реагентов у одних и тех же авторов и в разных работах, хотя принципиальная схема синтеза реагентов одна и та же [6—8]. У этих же авторов в разных работах приведены разные данные о внешнем виде реагентов и свойствах. Так, в работе [9] отмечено, что осмий и платина не образуют окрашенных соединений с дитиопирилметаном, что опровергнуто в других работах [2, 10].

Поскольку чистота реагентов имеет важнейшее значение в аналитической химии, то мы считаем, ввиду создавшегося положения, необходимым, чтобы авторы приводили в работах данные, характеризующие чистоту полученных реагентов. В настоящей работе мы приводим такие данные для реагентов, полученных по разработанным нами методикам [1, 2].

Результаты элементного анализа соединений

Соединения	Вычислено, %				Найдено, %			
	C	H	N	S	C	H	N	S
$C_{11}H_{12}N_2S$ — тиопирин, бесцветные призмы	64,7	5,92	13,17	15,67	64,21 64,42	6,14 5,90	13,59 13,63	15,49 15,90
$C_{23}H_{24}N_4S_2$ — дитиопирилметан, бесцветные призмы	65,68	5,75	13,32	15,25	65,41 65,63	5,71 5,95	13,77 13,94	15,28 15,33
$C_{26}H_{30}N_4S_2$ — пропилдитиопирилметан, бесцветные призмы	67,49	6,54	12,11	13,86	66,95 67,37	6,40 6,29	12,17 11,94	13,67 13,42

УФ-спектры. (Раствор в этаноле). Тиопирин ($\lambda_{\text{макс}} = 300$ нм; $\bar{\epsilon} = 1,16 \cdot 10^4$); дитиопирилметан ($\lambda_{\text{макс}} = 305$ нм; $\bar{\epsilon} = 1,90 \cdot 10^4$).

ИК-спектры. ИК-спектры соответствующих соединений пиразолона (антипирин, диантипирилметан, пропилдиантиперилметан) имеют характеристическую полосу поглощения с частотой валентного колебания группы $=C=O$ 1660—1770 $^{-1}$. В ИК-спектрах тиопирина, дитиопирилметана, пропилдитиопирилметана полосы поглощения с частотой 1660—1770 $см^{-1}$ отсутствуют. Появляются полосы поглощения с частотами 1128 $см^{-1}$ и 576 $см^{-1}$, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям $=C=S$ -группы.

Масс-спектрометрически нами определены молярная масса производных тиопиразолона: тиопирин-204; дитиопирилметан-420; пропилдитиопирилметан-462.

Тбилисский государственный университет

Поступило 09.02.1987.

ვ. აკიმოვი, ლ. ტორონჯაძე, ლ. ანჯაფარიძე

თიოპირაზოლონის ზოგირითი ნაწარმის ქიმიურ-სპექტრალური მახასიათებლები

რეზიუმე

უკანასკნელ წლებში პირაზოლონის გოგირდმემცველმა ანალოგებმა თიოპირინმა, დითიოპირილმეთანმა და პროპილდითიოპირილმეთანმა ფართო გამოყენება პპოვა ანალიზურ ქიმიაში. ნაშრომში მოცემულია აღნიშნული რეაგენტების მნიშვნელოვანი მახასიათებლები: ლობის ტემპერატურა, ელემენტური ანალიზის, იწ- და უი- სპექტროსკოპიის შედეგები. მას-სპექტრომეტრული მეთოდით განსაზღვრულია აღნიშნული რეაგენტების მოლეკულური მასები.

SOME CHEMICAL-SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THIOPYRASOLONE DERIVATIVES

Summary

New organic reagents — thiopyrine, dithiopyrilmethane and propyldithiopyrilmethane found wide practical application in analytical chemistry.

In the work the [most important chemical-spectral characteristics of reagents, i. e. melting point, ultraviolet and infrared factors are given. The molecular mass of thiopyrasolone derivatives with the mass-spectrometry method is determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Абрадушкин Ю. С., Акимов В. К., Анджапаридзе Д. И., Бусев А. И. Сообщ. АН ГССР, 1975, 79, I, с. 97.
2. Акимов В. К., Бусев А. И., Клиот Л. Я. Ж. аналит. хим., 1977, 32, 5, с. 1004.
3. Michaelis A. Liecl. Ann., 1902, 1, с. 320.
4. Такака Томоо, J. Pharm. Soc., Japan, 1971, 91, с. 311
5. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Зибарова Ю. Ф. В сб.: Применение производных пиразолона в аналитической химии, Пермь, 1977, с. 8.
6. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Лукоянов А. П. Заводск. лаб., 1974, 40, 2, с. 247.
7. Долгорев А. В., Зибарова Ю. Ф. В сб.: Новые методы инструментального анализа материалов, М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1979, с. 153.
8. Долгорев А. В., Лысак Я. Г. Ж. аналит. хим., 1974, 29, 9, с. 1766.
9. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Зибарова Ю. Ф. В сб.: Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси, М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1975, с. 65.
10. Акимов В. К., Бусев А. И., Кодуа К. В. Ж. аналит. хим., 1978, 33,12, с. 2407.

УДК 542.42.062 : 546.662

Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, К. Е. ЭСАКИЯ Л. А. САРАДЖИШВИЛИ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАДОЛИНИЯ 4-(2-ПИРАДИЛАЗО) РЕЗОРЦИНОМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОНА III

Использование гадолинийсодержащих соединений в системе компенсации реактивности реактора ВГ-400 ставит задачу определения гадолиния, нанесенного на поверхность графитовых оболочек шаровых тепловыделяющих элементов. Количество гадолиния колеблется в пределах 0,1 мкг и ниже. Кроме того, в пробах присутствуют примеси железа.

Известны фотометрические методы определения РЗЭ с применением различных реагентов: арсеназо I, арсеназо III, арсеназо М, кислородного оранжевого (КО), 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) и др. [1—4].

Также известны определения РЗЭ с применением арсеназо III и КО в присутствии комплексона III [5, 6].

Среди других методов обращает на себя внимание спектрофотометрический метод с применением ПАР, который позволяет определить 0,1—1,4 мкг/мл [4]. Однако недостатком метода является то, что определению мешает ряд элементов, в том числе и Fe (III), мешающее влияние которого устраняется добавлением цианистого калия.

Целью данной работы являлась разработка спектрофотометрической методики определения гадолиния в присутствии Fe (III), исключаяющей использование цианистого калия. В настоящей работе изучено комплексобразование в системах Gd — ПАР — комплексон III, Fe — Gd — ПАР — комплексон III.

В работе использован спектрофотометр СФ-18. Оптическую плотность измеряли в кварцевых кюветах (l=20 мм), кислотность контролировали рН-метром марки рН-673 М. Ионную силу раствора создавали 0,1 М раствором хлорида калия, приготовленного из реагента марки ос. ч.

Исходные растворы 10^{-3} М ПАР готовили из реагента марки «Хемапол» (ЧССР), 10^{-3} М растворы азотнокислого гадолиния и комплексона III готовили растворением реактивов марки х.ч. Раствор железа (III) готовили растворением навески особо чистого железа в разбавленной азотной кислоте.

Рабочие растворы этих реагентов с концентрацией 10^{-5} М готовили разбавлением исходных растворов бидистиллированной водой.

Требуемую величину рН 6÷13 поддерживали с помощью буферного раствора, приготовленного из уксусной и борной кислот и гидрокиси натрия марки ос.ч.

При изучении зависимости комплексобразования от рН, времени и концентрации лиганда исследуемые растворы готовились в следующей последовательности: в мерную колбу вместимостью 25 мл помещали нитрат гадолиния, нитрат железа или смесь железа (III) и гадолиния (III), добавляли раствор ПАР, комплексон III и буферным раствором доводили до метки. рН системы изменяли в пределах

6—13. При измерении оптических плотностей в качестве раствора сравнения использовали смесь растворов ПАР и комплексона III.

На рис. 1 представлены кривые светопоглощения в системе гадолиний—ПАР—комплексон III при различных значениях pH, а также кривая светопоглощения смеси растворов ПАР и комплексона III. В последнем случае в качестве раствора сравнения был использован бидистиллят, полученный в кварцевом аппарате. Как видно на рис. 1,

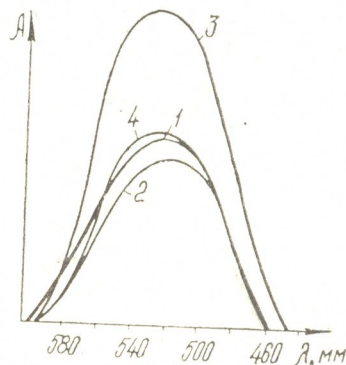
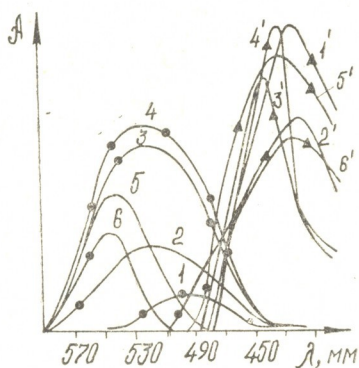


Рис. 1. Светопоглощение растворов при различном pH — — — Gd—комплексон III—ПАР; —▲— ПАР — комплексон III; pH: 1—6; 2—8; 3—10; 4—11; 5—12; 6—13.

Рис. 2. Светопоглощение систем: 1. Gd—ПАР — комплексон III; 2. Fe — ПАР; 3. Fe — ПАР — Gd; 4. Fe — Gd — ПАР — комплексон III.

оптимальной средой является pH 11, максимум светопоглощения находится при длине волны, равной 528 нм, а максимум светопоглощения чистого реактива находится при длине волны, равной 440 нм.

Дальнейшие исследования были проведены при базовой длине $\lambda_{\max} = 528$ нм.

Для выяснения влияния Fe (III) на комплексообразование гадолиния с ПАР нами была изучена система Fe (III)—ПАР при pH=11. Результаты (рис. 2) показывают, что Fe (III) с ПАР образуют комплекс при pH=11, максимум светопоглощения которого $\lambda_{\max} = 515$ нм, т. е. находится вблизи λ_{\max} комплекса Gd—ПАР (кривая 2, рис. 2); этим объясняется мешающее влияние Fe (III) на определение Gd (III) (кривая 3, рис. 2).

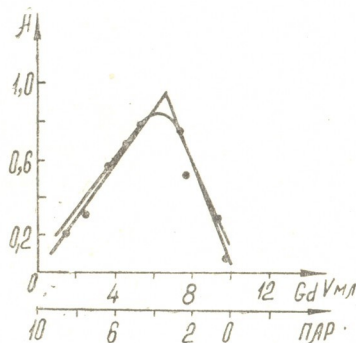
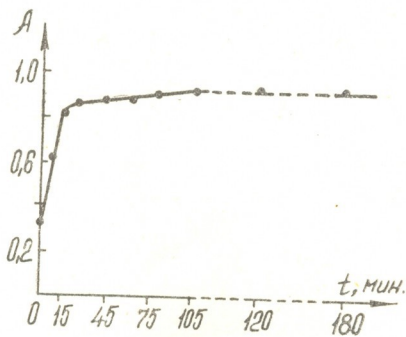


Рис. 3. Зависимость стабильности окраски системы ПАР — Gd — комплексон III от времени; A—оптическая плотность, t—время, мин

Рис. 4. Изомольярные серии системы Gd—ПАР—комплексон III. $C_{\text{Gd}+\text{ПАР}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $C_{\text{комплексон III}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$; pH = 11, $\lambda_{\max} = 520$ нм, l=20 мм

Для определения возможности использования комплексона III в качестве маскирующего реагента Fe (III) при определении гадолиния нами была изучена система Fe—Gd—комплексон III—ПАР.

Результаты, приведенные на рис. 2 (кривая 4), показывают, что мешающее влияние Fe (III) можно устранить прибавлением раствора комплексона III к раствору гадолиния.

Результаты изучения зависимости стабильности окраски от времени, показывают, что комплекс образуется сразу после смешивания растворов, а равновесие наступает через 15 мин, и окраска стабильна в течение 180 мин и более (рис. 3).

Методами изомолярных серий и молярных отношений нами был изучен состав образующегося комплекса в системе Gd—ПАР—комплексон III. Из рис. 4, 5 следует, что соотношение Gd : ПАР в комплексе равно 1,5 : 1.

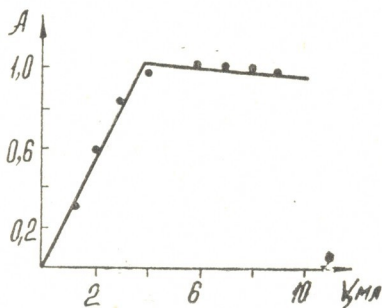


Рис. 5 Метод молярных отношений системы Gd—ПАР. $C_{\text{ПАР}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Gd}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 11$. $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ нм}$, $l = 20 \text{ мм}$

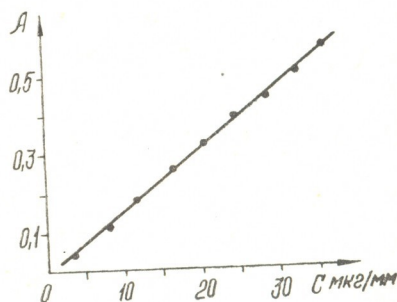


Рис. 6. Калибровочный график для определения гадолиния. A—оптическая плотность, C—концентрация гадолиния в 25 мл

Определением концентрации гадолиния в модельном растворе в присутствии комплексона III и при pH 11 ($\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ нм}$) показано, что комплекс подчиняется основному закону светопоглощения в пределах концентрации гадолиния 0,1—10 мкг/см³ (рис. 6).

Таким образом, использование комплексона III в качестве маскирующего реагента позволяет определить гадолиний в присутствии Fe (III) спектрофотометрическим методом и исключает необходимость использования цианистого калия.

Разработанный нами метод был использован для анализа гадолинийсодержащих соединений, применяемых в системе компенсации реактивности реактора ВГ-400.

Пробу массой 1 г взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,00015 г, помещают в кварцевый тигель и сжигают при температуре 700° в течение одного часа. К остатку прибавляют азотную кислоту в объеме 1 мл и выпаривают. Такую обработку повторяют дважды.

Затем к сухому остатку добавляют 25 мл дистиллированной воды и снова выпаривают досуха (для удаления избытка кислоты). Сухой остаток растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 0,013%-ный раствор комплексообразователя—ПАР в объеме 5 мл, оставляют на 15 мин, затем доводят буферным раствором (pH=11) до метки и измеряют оптическую плотность полученной смеси при $\lambda = 528 \text{ нм}$ в кювете с рабочей длиной—2 см.

Содержание гадолиния находят по калибровочному графику. Калибровочный график строят в координатах концентрация—оптическая плотность.

Методика была проверена на модельных растворах. Было также проанализировано несколько производственных образцов. Результаты определения гадолиния приведены в таблице 1. Они показывают достаточную точность ($S_r=0,01-0,02$) разработанной методики.

Таблица 1

Результаты определения гадолиния в модельных растворах и производственных образцах
($n=5, P=0,95$)

Введено, мкг		Найдено Gd, мкг \bar{x}
Fe	Gd	
2,5	2,5	2,45±0,20
3	0,1	0,12±0,01
10	1,5	2,6 ±0,2
образец I		0,42±0,01
1		0,11±0,02
III		1,05±0,03

Научно-исследовательский институт стабильных изотопов,
г. Тбилиси

Поступило 03.03.1987

მ. ოზიანაშვილი, პ. მსახიბ, ლ. სარაჯიშვილი

გადოლინიუმის სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრა
4-(2-პირიდინაზო) რეზორცინით კომპლექსონ III თანაობისას

რეზიუმე

სისტემაში: Gd-4-(2-პირიდინაზო) — რეზორცინი(პარ)-კომპლექსონი III, Fe-Gd-პარ-კომპლექსონ III, სპექტროფოტომეტრული მეთოდით გამოკვლეულია კომპლექსის წარმოქმნის პირობები.

დადგენილია, რომ გადოლინიუმის განსაზღვრაზე Fe (III)-იონის ხელისშემშლელი მოქმედება შეიძლება ავიცილოთ საკვლევ ხსნარში კომპლექსონ III შეტანით.

შემუშავებულია გადოლინიუმის სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრის პირობები რკინის თანაობისას გადოლინიუმის შემცველ ნაერთებში, რომლებიც გამოყენებულია მაღალი ტემპერატურის აირ რეაქტორებში. 1 გ მასის მქონე სინჯს, რომელიც აწონილია ანალიზურ სასწორზე $\pm 0,00015$ გ სიზუსტით, ვათავსებთ კვარცის ტიგელში, ვახურებთ 700°C 1 საათის განმავლობაში. მშრალ ნაშთს ვამუშავებთ 1 მლ აზოტმქავეით 2-ჯერ. მიღებულ ნაშთს ვამატებთ 25 მლ გამობდილ წყალს და ვაორთქლებთ. მშრალი ნაშთი გამოხდილი წყლით გადავავაქვს 25 მლ საზომ კოლბაში, ვუმატებთ 5 მლ 0,013% პარ, ვაყოვნებთ 5 წუთს, შემდეგ ბუფერული ხსნარით ($\text{pH}=11$), ვავსებთ ჭედმედ და ვზომავთ ოპტიკურ სიმკვრივეს.

გადოლინიუმის შეცულობას ვაოულობთ საკალიბრო მრუდის მეშვეობით.

დამუშავებული მეთოდი იძლევა საშუალებას განისაზღვროს 0,1—2,5 მკგ გადოლინიუმის რაოდენობა 0,01—0,02 მკგ სიზუსტით.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF GADOLINIUM-4(2-PYRIDILAZO) BY RESORCINOL IN THE PRESENCE OF COMPLEXON III

Summary

The use of gadolinium-containing complexes in the reactivity compensative system of VG—400 reactor, puts the task of determination gadolinium laid on the surface of graphite covers of heat-releasing elements.

The quantity of gadolinium fluctuates in the range of 0,1 mkg. and lower. Besides that, there is ferrum admixture in the sample. Spectrophotometric method with PAR application makes possible determination of 0,1—1,4 mkg/ml gadolinium.

The working out spectrophotometric methodic of gadolinium determination in the presence of Fe (III) without potassium cyanide, was the end in view of this investigation.

The composition of the obtained complex was investigated by methods of isomolar series and molar relations.

The obtained complex turned out to subject the main light-absorption law in the concentration range from 0,1—10 mkg/cm³.

Gadolinium content was determined from the calibration curve.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Саввин С. Б., Арсеназо III, М.: Атомиздат, 1966, 172.
2. Budesinsky B., Bezdekoва A, Z. Anal. Chem, 1963, 196, 172.
3. Munschi K. N., Dey A. K., Chemist Analyst, 1964, 53, 105.
4. Joichi Ueda J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1971, 92, № 10, 849—852.
5. Вдовенко М. Е. Заводская лаборатория, 1966, 32, 7, 785.
6. Вдовенко М. Е., Лисиченко С. Л. Заводская лаборатория, 1967, 33, II, 1372.

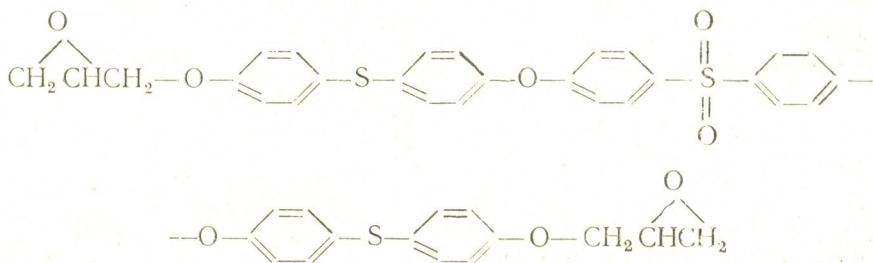
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:539.3

Ш. А. САМСОНИЯ, Г. В. КОЗЛОВ, А. М. БАЛКАРОВ, А. К. МИКИТАЕВ

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КРИТИЧЕСКОГО
 ДЕФЕКТА НА ПЛАСТИЧНОСТЬ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ
 ЭПОКСИДОВ**

В настоящей работе исследованы эпоксиполимеры, полученные на основе сульфид-сульфонового эпоксиполимера следующего строения:



Эпоксиолигомер имел молекулярную массу $M_{13} = 764,76$ и содержание эпоксидных групп 11,24%. В качестве отвердителей использованы ароматические диамины 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС), 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ) и ангидрид изометилтетрагидрофталевой кислоты (ИМТГФА). Изучены составы с эквимольным количеством отвердителя и с избытком его 10, 20, 30 и 40 вес.%. Условные обозначения эпоксиполимеров включают сокращенные наименования отвердителя и цифру, указывающую избыток отвердителя в вес.%. Методики ударных испытаний и травления для обнаружения надмолекулярных структур приведены в [1].

Во всех исследованных эпоксиполимерах обнаружена надмолекулярная (флоккулярная) структура с размерами флоккул d порядка нескольких десятков или сот микрон в зависимости от типа и содержания отвердителя [1, 2]. На рис. 1 показаны зависимости напряжения разрушения σ_p от величины $d^{\frac{1}{2}}$, которые можно описать уравнением, хорошо известным в механике разрушения металлов и керамики [3, 4]:

$$\sigma_p = \sigma_0 + k_f (d)^{\frac{1}{2}},$$

где σ_0 и k — постоянные.

Отсутствие члена σ_0 для эпоксиполимеров ИМТГФА и ДАДФМ указывает на их квазихрупкое разрушение. Это означает, что критический структурный дефект (КСД) инициирует катастрофическое разрушение без подрастания. И наоборот, наличие члена $\sigma_0 \neq 0$ для эпоксиполимера ДАДФС говорит о подрастании КСД перед распространением катастрофической трещины. На первый взгляд кажется, что подрастание КСД перед катастрофическим разрушением, уменьшая σ_p по сравнению с его величиной в случае квазихрупкого разрушения,

отрицательно сказывается на сопротивляемости эпоксиполимеров ударным нагрузкам. Однако из трех исследуемых систем наиболее высокую ударную вязкость A_p показали именно эпоксиполимеры ДАДФС. Более того, два из них (ДАДФС-20 и ДАДФС-30) обнаружили макроскопическую вынужденную эластичность. Поэтому этот вопрос требует более подробного рассмотрения.

Ударная вязкость является комплексной характеристикой, которую определяют и прочность, и деформируемость материала. В слу-

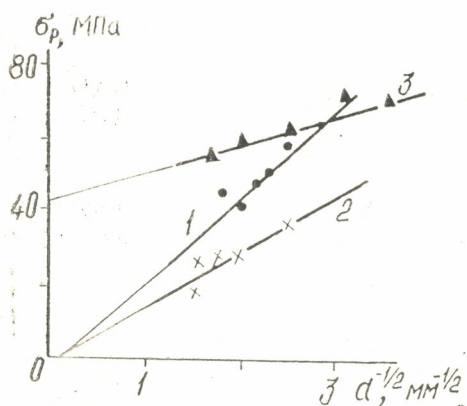


Рис. 1. Зависимость напряжения разрушения σ_p от величины $d^{-\frac{1}{2}}$ для эпоксиполимеров ИМТГФА (1), ДАДФС (2) и ДАДФМ (3).

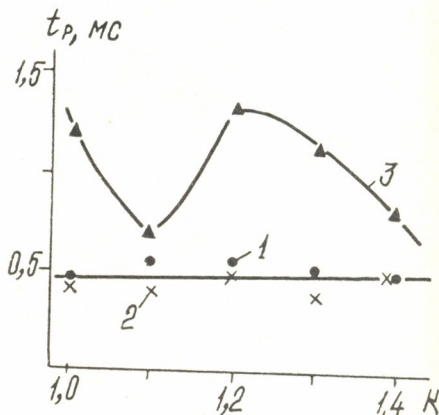


Рис. 2. Зависимость времени до разрушения t_p от избытка отвердителя k для эпоксиполимеров ИМТГФА (1), ДАДФС (2) и ДАДФМ (3).

чае ударных испытаний деформируемость можно охарактеризовать временем до разрушения t_p при неизменной геометрии образцов. На рис. 2 показана зависимость t_p от избытка отвердителя k для трех исследуемых эпоксиполимеров. Характерно, что для эпоксиполимеров ИМТГФА и ДАДФМ, показавших квазихрупкое разрушение, величина t_p практически постоянна, а для ДАДФС изменяется и, в общем, существенно выше, чем для ИМТГФА и ДАДФМ. Увеличение t_p не обязательно должно быть обусловлено только подрастанием КСД. Альтернативно, причинами роста t_p могут быть и увеличение радиуса затупления ρ КСД локальной пластической деформацией, и увеличение пластичности, характеризуемой критической скоростью освобождения энергии деформации G_{Ic} . Однако оценка величин ρ и G_{Ic} согласно известным уравнениям линейной упругой механики разрушения [5] показала, что они имеют минимальные величины именно для образцов с наибольшими значениями t_p . Таким образом, есть все основания отнести увеличение t_p в эпоксиполимерах ДАДФС за счет подрастания КСД перед катастрофическим разрушением.

Отметим, что для эпоксиполимеров ДАДФМ, показавших пластичное разрушение и, соответственно, наибольшие значения A_p и t_p , величина макроскопического предела вынужденной эластичности σ оказалась наименьшей из всех исследуемых систем (51–77 МПа). Уменьшение σ_b должно вызвать рост длины зоны локальной пластической деформации r_p [5]. Если построить зависимость $\sigma_b = f(d+r_p)^{-\frac{1}{2}}$ для эпоксиполимеров ДАДФМ, то окажется, что точки ложатся на зависимость $\sigma_p = f(d)^{-\frac{1}{2}}$ для ДАДФС, т. е., подчиняются уравнению (1)

с $\sigma_0 = 0$. Таким образом, перед началом катастрофического распространения трещины критический дефект является суммой длин КСД, размер которого связан с диаметром флоккул, и трещины, размер которой вследствие подрастания связан с величиной r_p . Кроме того, довольно высокая величина σ_0 для ДАДФС предполагает существенное деформационное упрочнение при подрастании КСД, что соответствует значительной локальной деформации в этих эпоксиполимерах, а небольшой наклон зависимости $\sigma_p = f(d)^{-\frac{1}{4}}$ для ДАДФС указывает на меньшее напряжение сдвига, необходимое для зарождения трещины, что согласуется с относительно низкими величинами σ_b этих эпоксиполимеров.

Вышеизложенные результаты позволяют сделать следующий вывод. Для получения эпоксиполимеров, обладающих макроскопической вынужденной эластичностью, необходимо выполнение по крайней мере двух условий: относительно небольшого диаметра флоккул (и, следовательно, размера КСД) и относительно низкой величины σ_b . Это сочетание определяет значительный размер зоны локальной пластической деформации у вершины КСД и значительное время до разрушения t_p , благодаря медленному подрастанию КСД через эту зону до критических размеров. Если величина деформации ϵ , контролируемая t_p , достигает деформации вынужденной эластичности ϵ_b , то образец разрушается пластично. Это, в свою очередь, приводит к существенному росту ударной вязкости. Так, пластично разрушившиеся образцы эпоксиполимера ДАДФС показали величины A_p 33,9 и 25,2 кДж/м² для k 20 и 30 вес.%, соответственно.

Тбилисский государственный
университет

Поступило 23.07.1986

Кабардино-Балкарский государственный
университет, г. Нальчик.

შ. სამსონია, გ. კოზლოვი, ა. ბალკაროვი, ა. მიკიტაევი

გოგირდშემცველი ეპოქსიდების კლასტიურობაზე კრიტიკული
დეფექტის წარმოქმნის მექანიზმის გავლენა

რეზიუმე

ნახევნებია, რომ გოგირდშემცველი ეპოქსიდები მომზადების განსაზღვრული პირობების შემთხვევაში ამჟღავნებენ ბლანტ დაშლას დარტყმითი გამოცდის პირობებში. ასეთი ნიმუშების მომზადებისათვის საჭიროა მინიმუმ ორი პირობის დაცვა: ფლოკულის შედარებით მცირე დიამეტრი (კრიტიკული სტრუქტურული დეფექტის ზომა) და იძულებითი ელასტიურობის მაკროსკოპული ზღვარის შედარებით დაბალი მნიშვნელობა.

Sh. A. SAMSONIYA, G. V. KOZLOV, A. M. BALKAROV, A. K. MIKITAEV

EFFECT OF CRITICAL DEFECT FORMATION MECHANISM UPON
PLASTICITY OF SULPHURCONTAINING EPOXIDES

Summary

It has been found that under specific conditions of specimens preparation, sulphur containing epoxides showed a ductile fracture at impact tests. To obtain such specimens it is necessary to realize at least two conditions: relatively small diameter of floccules (size of critical structural defect) and relatively low value of macroscopic yield stress.

1. Мильман Л. Д., Балкаров А. М., Козлов Г. В., Микитаев А. К. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры (под ред. В. В. Коршака). Нальчик, КГБУ, 1985, с. 160—172.
2. Мильман Л. Д., Балкаров А. М., Микитаев А. К. В сб.: Тезисы докладов научно-технической региональной конференции «Полимеры в сельском хозяйстве», Нальчик, КГБУ, 1985, с. 75.
3. Cagniglia S. C. Mater. Sci. Res., 1966, v. 3, No 2, p. 425.
4. Sinha M., Lloyd D. J., Tangri K., J. Mater. Sci., 1973, v. 8, 1, p. 116
5. Баквелл К. Б. Ударопрочные пластики, Л.: Химия, 1981, 412 с.

საქართველოს
ლიბრერი

УДК 631.811.98

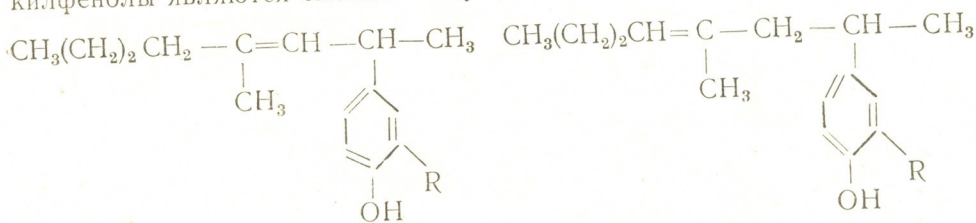
Д. С. ПАРДЖИКИЯ, Л. И. ДЖИБЛАДЗЕ, М. Д. ЧАНТУРИЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА И ОРТО-КРЕЗОЛА МЕТИЛБУТИЛАЛЛИЛКАРБИНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

18847
 Нами изучены реакции взаимодействия третичных аллилкарбинолов с фенолами в присутствии фосфорной кислоты [1—3]. Показано, что алкилирование фенолов третичными аллилкарбинолами, в отличие от взаимодействия других непредельных спиртов (виниловых, ацетиленовых, винилацетиленовых и т. д.) с фенолами, протекает через присоединение фенола к двойной связи карбинола с последующей дегидратацией полученного соединения.

Исследованием взаимодействия метилбутилаллилкарбинола с фенолом и о-крезолом установлено, что основными продуктами реакции являются пара-алкилфенолы, но в случае фенола выделен также продукт циклизации орто-изомера.

Физико-химическими исследованиями установлено, что пара-алкилфенолы являются смесью следующих изомеров:



где I — R — H; 5 — R — CH₃

При рассмотрении спектров ПМР отчетливо видно, что интенсивность протонов при двойной связи в области 5,7 м.д. соответствует только одному протону, и не наблюдаются характерные сигналы концевой винильной группы — CH=CH₂.

В ПМР спектрах самыми интересными являются сложные мультиплеты метинных протонов. Один из них в области 3,35 м.д. соответствует метинной группе, одновременно связанной с ароматическим ядром и двойной связью — C=CH—Ar (А изомер), а другой в области 2,8 м.д. — метинному протону, соответствующему группировке Ar—CH—R (Б изомер).

Сравнением интегральных интенсивностей сигнала метинных протонов (3,35 м.д. и 2,8 м.д.) с интегральной интенсивностью протонов ароматического ядра (6,6 м.д.) установлено, что изомеры А и Б присутствуют в смеси примерно в соотношении 1 : 4.

Отсутствие в смеси изомера с концевой винильной группой подтверждается также и тем, что в ИК спектрах не наблюдаются полосы поглощения в области 3090—3080, 910, 990 см⁻¹.

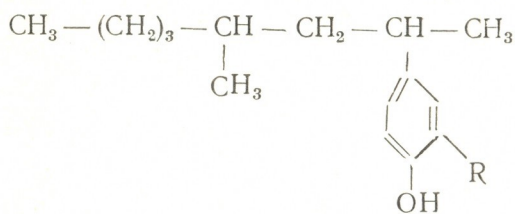
საქ. სსრ კ. მეცნიერებათა
 სსრ. სსრ. ნიგაზებ.
 ბიბლიოთეკა

Таблица 1

Характеристика полученных соединений

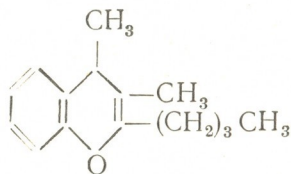
№	Соединения	Выход, %	Т кип., Р (мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Найдено, %		Форму- ла	Вычислено, %	
						найд.	вычисл.	С	Н		С	Н
1а 1б	4-метил-2 (4-оксифенил) октен-3 4-метил-2 (4-оксифенил) октен-4	52	140—112 (3)	0,9568	1,5110	70,90	70,56	82,82	10,32	$C_{15}H_{22}O$	82,56	10,08
2а, б	4-метил-2 (4-оксифенил) октан	72	160—162° (5)	0,9116	1,6060	72,30	71,03	80,60	10,48	$C_{15}H_{24}O$	80,18	10,80
3а 3б	4-метил-2 (4-метоксифенил) октен-3 4-метил-2 (4-метоксифенил) октен-4	80	135° (2)	1,8995	1,5000	75,85	75,29	82,96	10,45	$C_{16}H_{24}O$	82,75	10,03
4	3, 4-диметил-2-бутилхроман	20	123—125°(3)	0,8735	1,4984	68,24	67,92	82,92	10,49	$C_{15}H_{22}O$	82,56	10,08
5а	4-метил-2 (3-метил, 4-оксифенил) октен-3	55	153—155° (2)	0,9404	1,5201	75,00	75,18	82,99	10,62	$C_{16}H_{24}O$	82,75	10,38
5б	4-метил-2-(3-метил, 4-оксифенил) октен-4	92	140—142° (2)	0,9305	1,5160	75,95	75,64	82,25	11,44	$C_{16}H_{26}O$	82,50	11,00
6а, б	4-метил-2 (3-метил, 4-оксифенил) октан	85	148—149°(2)	0,9358	1,5110	79,65	79,90	83,12	10,98	$C_{17}H_{26}O$	82,90	10,61
7а	4-метил-2-(3-метил, 4-метоксифенил) октен-3											
7б	4-метил-2-(3-метил, 4-метоксифенил) октен-4											

Строение пара-алкилфенолов установлено также химическим путем. Гидрированием выделен алкилфенол следующего строения:



Метилированием пара-алкилфенолов диметилсульфатом выделены соответствующие метиловые эфиры, окислением которых выделены метилбутилкетон, пропионовая кислота и 4-метоксибензойная кислота (в случае фенола) и 3-метил-4-метоксибензойная кислота (в случае о-крезола).

Из нейтральной части конденсата в случае фенола выделен продукт циклизации о-замещенного изомера — 3,4-диметил-2-бутил-хроман:



В ИК спектре этого продукта отсутствует полоса поглощения, соответствующая гидроксильной группе в области $3200-3000 \text{ см}^{-1}$, а в отличие от ИК спектра пара-алкилфенола в данном спектре наблюдается усиление поглощения в области 1250 см^{-1} , характерное для группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ циклической системы.

Алкилирование фенола и о-крезола метилбутилаллилкарбинолом. Реакции проводились в ранее описанных условиях [1—3]. Хроматографированием на тонком слое окиси алюминия выделены соответствующие пара-замещенные алкилфенолы (1а, 1б) и (5а, 5б).

Из нейтральной части в случае фенола выделен продукт циклизации орто-изомера (4).

Гидрирование пара-продуктов (1а, 1б) и (5а, 5б). Гидрирование проводили в аналогичных условиях [1—3]. Выделены соответствующие предельные продукты (2а, б) и (6а, б).

Метилирование пара-продуктов (1а, 1б) и (5а, 5б). Метилирование проводилось в условиях, описанных ранее [1—3]. Выделены соответствующие метиловые эфиры (3а, 3б) и (7а, 7б).

Окисление эфиров (3а, 3б) и (7а, 7б) перманганатом калия. Реакция проводилась в условиях, описанных ранее [1—3]. В результате анализа продуктов реакции выделены: 4-метоксибензойная кислота с темп. пл. $176-180^\circ$, 3-метил-4-метоксибензойная кислота (т. пл. $192-194^\circ$). Проба смешения с известными образцами депрессии температуры плавления не дала.

После осаждения кристаллических кислот в фильтрате не обнаружены ни муравьиная [4], ни уксусная [5] кислоты.

ფენოლის და ო-კრეზოლის მეთილბუტილალკარბინოლით ალკილირება
ფოსფორმჟავას თანდასწრებით

რეზიუმე

შესწავლილია იზობუტილალკარბინოლის კონდენსაცია ფენოლთან და ო-კრეზოლთან ფოსფორმჟავას თანდასწრებით. დადგენილია, რომ კონდენსაციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს პარა-ჩანაცვლებული იზომერები.

ჩატარებულია პარა-ჩანაცვლებული იზომერის ჰიდრირება, მეთილირება, მეთილის ეთერის დაქანგვა.

მიღებულ ნაერთების აგებულება დადგენილია იწ- და ბმრ-სპექტრების საშუალებით.

D. S. PARJIKIA, L. I. JIBLADZE, M. D. CHANTURIA

ALKYLATION OF PHENOL AND ORTHOCRESOL BY METHYLBUTYL-
ALLYLCARBINOL IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID

Summary

Interaction of methylbutylallylcarbinol with phenol and o-cresol in the presence of phosphoric acid has been studied. Paraalkylphenol was ascertained to be the main product of the reaction.

Hydration, methylation and oxidation of methylesters have been carried out. The structure of the resultant compound was established by physico-chemical methods.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кахниашвили А. И., Джибладзе Л. И., Иорамашвили Д. Ш., Со-
общ. АН ГССР, 1971, 61, 65.
2. Кахниашвили А. И., Джибладзе Л. И., Иорамашвили Д. Ш.,
ЖОрХ, 1971, XI, 2247.
3. Кахниашвили А. И., Парджикия Д. С., Джибладзе Л. И., Буги-
аниашвили Д. Я., Труды ТГУ, 1983, т. 240, 58.
4. Файгль Ф. Капельный анализ органических веществ, М.: ГХИ, 1962, 464.
5. Бауер К. Анализ органических соединений, М.: ИЛ, 1953, 285.

УДК 547.915.665.3

Ц. М. ДАЛАКИШВИЛИ, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛИПИДОВ СЕМЯН *Digitalis purpurea* L.

При выделении стероидного сапонина дигитонина из семян *Digitalis purpurea* L. — наперстянки красной растительное сырье предварительно экстрагируется петролейным эфиром. После сгущения эфирного извлечения получается 32—35% маслянистая жидкость зеленовато-желтого цвета, представляющая собой сумму липидов. В эксперименте на животных эти липиды проявляют явно выраженное антивирусное действие [1]. В связи с этим, стало необходимым изучение их химического состава.

Липиды имеют следующие физико-химические константы: n_D^{20} — 1,4750, d_4^{20} — 0,9171 г/см³; кислотное число 11,2 мг/КОН; йодное число 140,9% J₂, влажность и летучие вещества 8,5% [2].

При предварительной тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силифоне в системе гептан-метилэтилкетон-уксусная кислота (43:7:0,5) обнаружили: углеводороды (УГ), эфиры стеринов (ЭС), триацилглицерин (ТАГ), свободные жирные кислоты (СЖК), 1,3- и 1,2 (2,3)-диацилглицерин (ДАГ), свободные стерин (СС) и следы неидентифицированной фракции с R_f 0,93; 0,52; 0,14; 0,12; 0,09; 0,00.

Для выделения отдельных классов сумму липидов хроматографировали на колонке с силикагелем L 100/160 с использованием в качестве подвижной фазы гексана и смеси гексан-этиловый эфир возрастающей полярности [3]. Выделенные при этом грубые фракции подвергали двухкратной препаративной ТСХ на силикагеле L 5/40 с добавкой 15% CaSO₄ в системе гептан-метилэтилкетон-уксусная кислота (43:7:0,5), гексан-диэтиловый эфир (7:3). В результате получили (% от массы липидов) УГ-4,2; ЭС-1,1; ТАГ-79,9; СЖК-0,2; ДАГ-5,8 (сумма 1,2- и 1,3-изомеров); СС-4,8, неидентифицированные соединения 3,0.

ТСХ во фракции ДАГ по площади и по интенсивности окраски пятен преобладает 1,3-изомер. Отнесение фракции к классу ДАГ подтвердили и ИК-спектральным анализом [4].

Вышеизложенные данные позволяют заключить, что липиды семян *Digitalis purpurea* почти идентичны таковым *Digitalis ciliata* [5,6].

Для исследования общих жирных кислот и стеролов провели гидролиз суммы липидов [3]. После выделения стерина очищали препаративной ТСХ на силикагеле в системе гексан-диэтиловый эфир (6:4) и анализировали на газожидкостном хроматографе (ГЖХ) Varian с пламенно-ионизационным детектором на колонке 2м×0,4 см, заполненной 3% SE-30 на Хромосорбе W, при t-200°, скорости газ-носителя He 50 мл/мин, H₂ — 50 мл/мин. При этом установили, что фракция стерина состоит из холестерина (9%), капмастерина (22%), β-ситостерина (52%), стигмастерина (3,5%) и неидентифицированного соединения (13%).

Выделенные жирные кислоты метилировали и анализировали на полярной фазе хроматографа (Chrom-4) с пламенно-ионизационным

Таблица 1

Общий жирно-кислотный состав липидов семян
Digitalis purpurea L
 (% ГЖХ)

Кислоты Фазы ГЖХ	Пределъные								Непределъные				Σ насыщенных	Σ ненасыщенных
	8:0	9:0	10:0	12:0	13:0	14:0	16:0	18:0	16:1	18:1	18:2	18:3		
ЭГС*	—	—	—	—	—	сл	6,2	2,2	1,6	19,9	68,1	2,0	8,5	91,6
OV - 101	0,5	0,1	0,3	2,1	1,8	0,3	9,0	2,1	сл	20,6	63,2	—	16,2	83,8

* — этиленгликольсукцинат

Таблица 2

Жирно-кислотный состав некоторых классов липидов семян
Digitalis purpurea L
 (% ГЖХ)

Кислоты Классы	Пределъные								Непределъные			Σ насыщенных	Σ ненасыщенных
	8:0	8:0	10:0	12:0	13:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3		
ЭС	—	—	сл	—	—	—	2,2	—	19,2	78,6	—	2,2	97,8
ДАГ	0,2	0,3	сл	1,2	0,8	сл	3,2	—	42,2	52,1	сл	5,7	94,3
СЖК	0,4	—	0,3	1,0	1,1	0,5	15,5	—	31,2	50,0	—	18,8	81,2

детектором на колонке 2 м×0,4 см, заполненной 17% этиленгликольсукцината, при $t = -192^\circ$, скорость газа-носителя He 80 мл/мин. ГЖХ анализ проводили также на среднеполярной фазе хроматографа «Руче 105» с пламенно-ионизационным детектором, стеклянной капиллярной колонкой 60 м с фазой OV-101, при $t = -200^\circ$ и скорости газа-носителя He 40 мл/мин. Результаты приведены в таблице 1.

Как видно из этой таблицы, липиды семян наперстянки красной имеют несложный жирнокислый состав. На полярной фазе — этиленгликольсукцинате хорошо разделяются 18:2 и 18:3, а на среднеполярной фазе OV-101 дополнительно появляются кислоты 8:0, 9:0, 10:0, 12:0, 13:0.

В ИК-спектре общих жирных кислот отсутствуют полосы трансдвойных связей и каких-либо необычных для жирных кислот функциональных групп. Этот же образец не дает поглощение в УФ-спектре.

В общих метиловых эфирах жирных кислот (МЭЖК) при анализе их ТСХ на силикагеле импрегированном AgNO_3 , в системе бензол обнаруживаются пятна, соответствующие по подвижности эфирам насыщенных ($R_f = 0,82$), моноеновых ($R_f = 0,70$), диеновых ($R_f = 0,58$) и триеновых ($R_f = 0,41$) кислот.

Для получения кислот одинаковой степени ненасыщенности сумму МЭЖК разделяли препаративной Ag^+ -ТСХ (система бензол).

Выделенные фракции МЭЖК анализировали ГЖХ на полярной фазе. Получили (% ГЖХ) метиловые эфиры следующих кислот: насыщенных 12:0 (2,4); 13:0 (1,2); 14:0 (3,1); 16:0 (73,8); 18:0 (19,5); моноеновых 16:0 (0,3); 16:1 (0,4); 18:1 (94,8); 18:2 (4,5); диеновых 18:1 (1,8); 18:2 (98,2) и триеновых 18:3 (88,8); 18:2 (11,2).

С целью определения расположения двойных связей выделенные МЭЖК окисляли периодат-перманганатным реагентом. Продукты окислительной деструкции анализировали ТСХ на целлюлозе в системе н-бутанол — аммиак — вода (20:1:4) [7] и на ГЖХ. Низшие монокарбоновые и дикарбоновые кислоты анализировали на хроматографе «Chrom-4» с пламенно-ионизационным детектором, колонкой 2,5М×0,3 см, заполненной хроматоном N—AW—DMCS с 15% Reoplex-400 (Chemapol) при $t = -130^\circ$ и скорости газа-носителя He 62 мл/мин, H_2 — 60 мл/мин. Кислоты идентифицировали по эквиваленту длины цепи (ЭДЦ) [8]. Обнаружили следующие моно- и дикарбоновые кислоты (% ГЖХ): моноеновая фракция — 7,0 (1,1%); 9:0 (98,9%) 9ди (92,8%); 11ди (7,2%); диеновая фракция 6:0 (93,3%); 9:0 (6,7%); 9ди (98,1%); триеновая фракция — 6:0 (100%); 3:0 (ТСХ); 9ди (97,6%); 8ди (0,4%).

На ГЖХ фракции насыщенных кислот после окисления сохраняются все пики, обнаруженные и до окисления, что указывает на отсутствие в ней непредельных соединений.

Приведенные результаты дают основание считать, что ненасыщенные кислоты в липидах семян наперстянки красной представлены 16:1 (9); 18:1 (9); 18:1 (11); 18:2 (9,12); 18:3 (9,12,15).

Природные СЖК очищали ТСХ; из ЭС, ДАГ жирные кислоты выделяли гидролизом, переводили в метиловые эфиры жирных кислот и подвергали ГЖХ анализу на среднеполярной фазе, как указано выше. Из таблицы 2 видно, что основным компонентом этих классов являются 18:1, 18:2 и 16:0. Наиболее разнообразен по составу кислот ДАГ, где дополнительно обнаруживаются 9:0, 18:3. Обращает на себя внимание факт обогащения ЭС ненасыщенными жирными кислотами 18:2.

Исследованием состава нейтральных липидов семян *Digitalis purpurea* L. — наперстянки красной показано, что основным в них является триацилглицерины, доминирующими кислотами — 18:1, 18:2. Набор стеролов включает в качестве одного компонента β -ситостерин; кроме того, присутствуют холестерин, кампестерин и стигмастерин.

Институт фармакохимии
им. И. Т. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 19.05.1987

ც. დალაკიშვილი, ე. კემერელიძე

Digitalis purpurea L. თესლეზის ლიპიდების ქიმიური შედგენილობა

რეზიუმე

Digitalis purpurea — წითელი სათითურას თესლებიდან მიღებულია ლიპიდების ჯამი 32—35%-ის ოდენობით, შემდეგი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტების მაჩვენებლებით; n_D^{20} — 1,4750, d_4^{20} — 0,9171, მჟავიანობის რიცხვი 11,2; იოდის რიცხვი 140,9. ლიპიდების ჯამიდან გამოყოფილია ნახშირწყალბადები — 4,2%; სტერინების ეთერები — 1,1%; ტრიაცილგლიცერინები — 79,9%; თავისუფალი ცხიმოვანი მჟავები — 0,2%; დიაცილგლიცერინები — 5,8%; სტერინები — 4,8%.

შესწავლილია ხსენებული ლიპიდების საერთო ცხიმოვანი მჟავების, სტერინების ეთერების და დიაცილგლიცერინების ცხიმოვანი მჟავების თვისობრივი და რაოდენობრივი შედგენილობა, საერთო ცხიმოვანი მჟავების სტრუქტურა, მასში დადგენილია 16:1(9); 18:1(9); 18:1(11); 18:2(9, 12); 18:3(9, 12, 15).

სტერინების ჯამი წარმოდგენილია β -სიტოსტერინით, ქოლესტერინით, კამპასტერინით, სტიგმასტერინით; მათგან ძირითადი კომპონენტია β -სიტოსტერინი.

Ts. M. DALAKISHVILI, E. P. KEMERTELIDZE

THE CHEMICAL STRUCTURE OF THE LIPIDS FROM THE SEEDS OF *DIGITALIS PURPUREA* L.

Summary

The seeds of *Digitalis Purpurea* contain about 35% of neutral lipids. Hydrocarbon—4,2%, sterine ethers—1,1%; triacylglycerines—79,9%; free fatty acids—0,2%; diacylglycerines—5,8%; sterines—4,8% have been isolated from the sum of lipids.

The qualitative and quantitative compositions of the total fatty acids, of diacylglycerines have been investigated.

The structure of the total fatty acids has been studied and the presence of 16:1(9); 18:1(9); 18:1(11); 18:2(9,12); 18:3(9, 12, 15) has been established.

β -sitosterine as a main component has been detected in the sum of sterines, cholesterol, campasterine and stigmasterine have been present in the sum of lipids.

1. Кемертелидзе Э. П., Далакишвили Ц. М., Пулузашвили Н. И., Вичканова С. А., Шипулина Л. Д., Лютикова Л. И. Авт. свид. № 679212, 1979, Б. И. № 30, 1979.
2. Руководство по методам исследования, техническому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Ленинград, т. 1, кн. 2, 1967.
3. Далакишвили Ц. М. Химия природн. соедин., М., 1, 9—13.
4. Панекина Т. В., Гусакова С. Д., Табак М. Я., Умаров А. У. Химия природн. соедин., 1978, 1, 44.
5. Кемертелидзе Э. П., Далакишвили Ц. М. Сообщения АН ГССР, 1969, 3, 53—56.
6. Кемертелидзе Э. П., Далакишвили Ц. М. Биологически активные вещества флоры Грузии, Тбилиси, сборник, 1976, 13, 3.
7. Гусакова С. Д., Маркман А. Л., Умаров А. У. Масло-жировая пром., 1969, 4, 21.
8. Головня Р. В., Уралец В. П., Кузьменко Т. Е. Ж. аналит. химии, 1977, 32, 340.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:206.1

И. Б. БАРАТАШВИЛИ, Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Т. Д. АБАШИДЗЕ

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ ИОННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПО ИХ ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ

Связь характеристической температуры Дебая Θ ионных неорганических кристаллов с их энергией сцепления E исследована в [1—3]. Полученные в этих работах уравнения $\Theta=f(E)$ содержат коэффициент, значение которого зависит от кристаллической структуры соединения и типа химической связи.

В настоящей работе задались целью найти полуэмпирическим путем новое уравнение для расчета Θ твердых тел по их энергиям сцепления. При этом ограничились рассмотрением неорганических кристаллов, содержащих анионы H^- , F^- , Cl^- , Br^- , J^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , и спектр частот которых может быть аппроксимирован с одной характеристической температурой Дебая.

Связь Θ кристаллов с их адиабатическим модулем объемной упругости B_s выражается известным уравнением [4]:

$$\Theta = (h/k) (3N/4\pi)^{1/3} f(\sigma) V_{ат}^{1/6} B_s^{1/2} M_{ат}^{-1/2}, \quad (1)$$

где h и k — постоянные Планка и Больцмана; N — число Авогадро; $V_{ат} = V/n$, где V молекулярный объем, а n — число атомов в молекуле соединения; $M_{ат} = M/n$, где M молярная масса вещества; $f(\sigma)$ — функция, зависящая от коэффициента Пуассона σ (протабулирована в [4]).

Воспользуемся найденным в [5] методом потенциалов следующим квазитермодинамическим соотношением:

$$\gamma = (3B_s V_{ат} |E_{ат})^{1/2}, \quad (2)$$

где γ — параметр Грюнайзена [6], а $E_{ат} = E/n$, где E — молярная энергия сцепления.

Определяя B_s из (2) и подставляя полученное выражение в (1), будем иметь:

$$\Theta = (h/\sqrt{3}k) (3N/4\pi)^{1/3} \gamma f(\sigma) E_{ат}^{1/2} M_{ат}^{-1/2} V_{ат}^{-1/3}. \quad (3)$$

Запишем уравнение (3) в следующей форме:

$$\Theta = K_1 E_{ат}^{1/4} M_{ат}^{-1/2} V_{ат}^{-1/3}, \quad (4)$$

где через K_1 обозначено выражение

$$K_1 = (h/\sqrt{3}k) (3N/4\pi)^{1/3} \gamma f(\sigma) E_{ат}^{1/4} \quad (5)$$

Исследование уравнения (5) показало, что K_1 является функцией заряда аниона η_a и электроотрицательности катиона x_k . Функциональная связь $K_1 = f(\eta_a, x_k)$ имеет вид

$$K_1 = K_2 \eta_a^{1/8} |x_k|^{1/3}, \quad (6)$$

где K_2 — коэффициент.

Комбинируя уравнения (4) и (6), получаем

$$\Theta = K_2 \eta_a^{1/8} E_{ат}^{1/4} \bar{x}_k^{1/3} M_{ат}^{-1/2} V_{ат}^{-1/3} \quad (7)$$

С использованием известных значений Θ некоторых ионных неорганических кристаллов было подобрано на основании выражения (7) усредненное значение коэффициента K_2 , вследствие чего уравнению (7) окончательно можно придать следующий вид

$$\Theta = 1240 \eta_a^{1/8} E_{ат}^{1/4} x_k^{-1/3} M_{ат}^{-1/2} V_{ат}^{-1/3} \quad (8)$$

где $E_{ат}$ подставляется в ккал/г-атом, $V_{ат}$ — в $\text{см}^3/\text{г-атом}$, $M_{ат}$ — в г, а значения электроотрицательностей катионов x_k — по шкале, рекомендуемой в [7], так как она учитывает заряд катионов в ионных кристаллах.

В таблице сопоставлены рассчитанные по формуле (8) и экспериментальные величины температуры Дебая $\Theta_{эк}$ некоторых ионных неорганических кристаллов. Под $\Theta_{эк}$ подразумеваются значения Θ , вычисленные по теплоемкости кристалла на основании закона T^3 Дебая или рассчитанные по их упругим характеристикам с помощью описанных в [8, 9] различных методов. Используемые при расчете Θ значения величин $M_{ат}$ и $V_{ат}$ для рассмотренных веществ приведены в [10]. Энергия сцепления оксидов Fe_2O_3 , V_2O_3 , Ti_2O_3 , NbO_2 и ThO_2 вычислена на основании термохимического цикла Борна-Бабера [11]. Для расчета энергии сцепления двойных оксидов использовано правило П. В. Грущевицкого [11], т. е. она принималась равной сумме энергий сцепления оксидов-компонентов. При расчете Θ двойных оксидов в формулу (8) подставляется усредненное по всем катионам значение x_k .

Таблица 1

Сопоставление вычисленных по уравнению (8) и экспериментальных величин $\Theta_{эк}$ для некоторых ионных неорганических кристаллов

Кристалл	$E_{ат}$, ккал/г-атом	x_k	Θ , К (8)	$\Theta_{эк}$, К [10]	Δ , %
1	2	3	4	5	6
LiH	110 [12]	0,95	1215	1156	+ 5,1
LiF	122,2[12]	0,95	685	735	- 6,8
LiCl	100,7[12]	0,95	401	391	+ 2,6
LiBr	95,9[12]	0,95	258	248	+ 4,0
LiI	89,3[12]	0,95	186	176	+ 5,7
NaF	108,6[12]	0,9	462	472	- 2,1
NaCl	92,5[12]	0,9	309	321	- 3,7
NaBr	88,6[12]	0,9	217	208	+ 4,3
NaI	82,9[12]	0,9	148	157	- 5,7
KF	96,4[12]	0,8	344	314	+ 9,6
KCl	84 [12]	0,8	249	224	+ 11,2
KBr	80,9[12]	0,8	186	172	+ 8,1
KI	76,2[12]	0,8	145	124	+ 16,9
RbF	92,4[12]	0,8	218	224	- 2,7
RbCl	81 [12]	0,8	185	162	+ 14,2
RbBr	78,2[12]	0,8	150	129	+ 16,3
RbI	73,9[12]	0,8	123	103	+ 19,4
CsF	87,4[12]	0,75	173	158	+ 9,5
CsCl	77,2[12]	0,75	159	159	0
CsBr	74,8[12]	0,75	135	136	- 0,7
CsI	70,7[12]	0,75	113	114	- 0,9
TlCl	88 [13]	1,4	120	125	- 4,0
TeBr	86 [13]	1,4	106	115	- 7,8

1	2	3	4	5	6
AgCl	93,5[12]	1,9	156	162	- 3,7
AgBr	90,5[12]	1,9	131	136	- 3,7
AgI	104 [13]	1,9	107	116	- 7,8
CuBr	99 [12]	1,8	153	183	-16,4
CaF ₂	208 [12]	1,0	457	515	-11,3
SrF ₂	194 [13]	1,0	334	380	-12,1
BaF ₂	184 [12]	0,9	270	282	- 4,3
CdF ₂	218 [13]	1,7	284	337	-15,7
PbF ₂	199 [14]	1,6	205	221	- 7,2
PbI ₂	169 [12]	1,6	106	99	+ 7,1
Mg	472 [12]	1,2	742	913	-18,7
Zn	492 [12]	1,6	442	415	+ 6,5
Be	540 [14]	1,5	999	1280	-22,0
CaO	422 [12]	1,0	567	605	- 6,3
NiO	483 [14]	1,8	454	577	-21,3
SrO	397 [12]	1,0	385	401	- 4,0
BaO	375 [12]	0,9	296	291	+ 1,7
MnO	464 [14]	1,4	495	533	- 7,1
CoO	483 [14]	1,7	482	513	- 6,0
PbS	379 [14]	1,6	185	230	-19,6
ZnS	411 [12]	1,6	327	334	- 2,1
ZnSe	432 [14]	1,6	259	284	- 8,8
CdSe	396 [14]	1,7	202	181	-11,6
Al ₂ O ₃	742 [14]	1,5	793	1020	-22,2
Fe ₂ O ₃	722	1,8	554	646	-14,2
V ₂ O ₃	713	1,4	623	634	- 1,7
Ti ₂ O ₃	697	1,3	646	715	- 9,7
TiO ₂	968 [14]	1,6	679	772	-12,0
NbO ₂	924	1,7	507	565	-10,3
ThO ₂	835	1,4	274	290	- 5,5
SiO ₂	1046 [14]	1,9	707	585	+20,9
FeO·Fe ₂ O ₃	654	1,75	534	632	-15,5
MgO·Al ₂ O ₃	638	1,35	767	874	-12,2
2MgO·SiO ₂	718	1,55	743	736	+ 1,0
BaO·TiO ₂	731	1,25	469	477	- 1,7

Согласно данным таблицы, среднее отклонение $\bar{\Delta}$ расчетных величин Θ от $\Theta_{эк}$, вычисленное по соотношению $\Delta = \sum \Delta/m$ (где m —число рассмотренных соединений), равно $\pm 9,0\%$, а максимальное — $\Delta_m = 22\%$. Следовательно, формула (8) позволяет предсказывать неизвестные значения Θ ионных неорганических кристаллов по их энергиям сцепления с точностью $\pm 10-15\%$, которая вполне достаточна для удовлетворительной оценки с их помощью величин различных термических и упругих свойств кристаллов в широком интервале температур на основании выведенных в [5] квазитермодинамических соотношений.

Институт металлургии им. 50-летия СССР
АН ГССР

Поступило 24.01.1986

ი. ბარათაშვილი, დ. ცაგარეიშვილი, თ. აბაშიძე

იონური არაორგანული კრისტალების დეზაის ტემპერატურის გაანგარიშება მათი უპიკიდლოზის ენერგიის მიხედვით

რეზიუმე

იონური არაორგანული კრისტალებისათვის დეზაის ტემპერატურის Θ გასანგარიშებლად მათი უპიკიდლოზის ენერგიის E გამოყენებით მიღებულია ნახევრადემპირიული ფორმულა

$$\Theta = 1240 \frac{\eta_a^{1/8} E_{at}^{1/4}}{x_K^{1/3} M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3}}$$

1	2	3	4	5	6
AgCl	93,5 [12]	1,9	156	162	- 3,7
AgBr	90,5 [12]	1,9	131	136	- 3,7
AgI	104 [13]	1,9	107	116	- 7,8
CuBr	99 [12]	1,8	153	183	-16,4
CaF ₂	208 [12]	1,0	457	515	-11,3
SrF ₂	194 [13]	1,0	334	380	-12,1
BaF ₂	184 [12]	0,9	270	282	- 4,3
CdF ₂	218 [13]	1,7	284	337	-15,7
PbF ₂	199 [14]	1,6	205	221	- 7,2
PbI ₂	169 [12]	1,6	106	99	+ 7,1
Mg	472 [12]	1,2	742	913	-18,7
Zn	492 [12]	1,6	442	415	+ 6,5
Be	540 [14]	1,5	999	1280	-22,0
CaO	422 [12]	1,0	567	605	- 6,3
NiO	483 [14]	1,8	454	577	-21,3
SrO	397 [12]	1,0	385	401	- 4,0
BaO	375 [12]	0,9	296	291	+ 1,7
MnO	464 [14]	1,4	495	533	- 7,1
CoO	483 [14]	1,7	482	513	- 6,0
PbS	379 [14]	1,6	185	230	-19,6
ZnS	411 [12]	1,6	327	334	- 2,1
ZnSe	432 [14]	1,6	259	284	- 8,8
CdSe	396 [14]	1,7	202	181	-11,6
Al ₂ O ₃	742 [14]	1,5	793	1020	-22,2
Fe ₂ O ₃	722	1,8	554	646	-14,2
V ₂ O ₃	713	1,4	623	634	- 1,7
Ti ₂ O ₃	697	1,3	646	715	- 9,7
TiO ₂	968 [14]	1,6	679	772	-12,0
NbO ₂	924	1,7	507	565	-10,3
ThO ₂	835	1,4	274	290	- 5,5
SiO ₂	1046 [14]	1,9	707	585	+20,9
FeO·Fe ₂ O ₃	654	1,75	534	632	-15,5
MgO·Al ₂ O ₃	638	1,35	767	874	-12,2
2MgO·SiO ₂	718	1,55	743	736	+ 1,0
BaO·TiO ₂	731	1,25	469	477	- 1,7

Согласно данным таблицы, среднее отклонение $\bar{\Delta}$ расчетных величин Θ от $\Theta_{\text{эк}}$, вычисленное по соотношению $\Delta = \sum \Delta/m$ (где m — число рассмотренных соединений), равно $\pm 9,0\%$, а максимальное — $\Delta_m = 22\%$. Следовательно, формула (8) позволяет предсказывать неизвестные значения Θ ионных неорганических кристаллов по их энергиям сцепления с точностью $\pm 10-15\%$, которая вполне достаточна для удовлетворительной оценки с их помощью величин различных термических и упругих свойств кристаллов в широком интервале температур на основании выведенных в [5] квазитермодинамических соотношений.

Институт металлургии им. 50-летия СССР
АН ГССР

Поступило 24.01.1986

ი. ბარათაშვილი, დ. ცაგარეიშვილი, თ. აბაშიძე

იონური არაორგანული კრისტალების დეზაის ტემპერატურის გაანგარიშება მათი უპიკიდულობის ენერჯის მიხედვით

რეზიუმე

იონური არაორგანული კრისტალებისათვის დეზაის ტემპერატურის Θ გაანგარიშებლად მათი უპიკიდულობის ენერჯის E გამოყენებით მიღებულია ნახევრადემპირიული ფორმულა

$$\Theta = 1240 \frac{\eta_{\text{ar}}^{1/8} E_{\text{ar}}^{1/4}}{X_{\text{R}}^{1/3} M_{\text{ar}}^{1/2} V_{\text{ar}}^{1/3}}$$

სადაც η_a — ანიონის მუხტია; E_{at} — გ-ატომური შეჭიდულობის ენერგია (კკალ/გ-ატომი); x_k — კატიონის ელექტროუარყოფითობა ს. ბაცანოვის სისტემის მიხედვით; M_{at} — ნივთიერების გ-ატომური მასა; V_{at} — მისი გ-ატომური მოცულობა (სმ³/გ-ატომი).

მოცემული ფორმულა საშუალებას გვაძლევს გავიანგარიშოთ იონური არაორგანული კრისტალებისათვის დეზაის ტემპერატურების უცნობი მნიშვნელობები $\pm 10-15\%$ -ის სიზუსტით.

I. B. BARATASHVILI, D. Sh. TSAGAREISHVILI, T. D. ABASHIDZE

DEBYE TEMPERATURE CALCULATION FOR IONIC INORGANIC CRYSTALS BY THEIR COHESIVE ENERGIES

Summary

Characteristic Debye temperature Θ of ionic inorganic crystals has been calculated by means of a semiempirical formula using the values of cohesive energies E :

$$\Theta = 1240 \frac{\eta_a^{1/8} E_{at}^{1/4}}{x_k^{1/3} M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3}}$$

where η_a is the anion charge, E_{at} is the atomic cohesive energy (in kkal/g-atom), x_k is the electronegative cation according to the system proposed by S. S. Batsanov, M_{at} is the atomic mass of the substance, and V_{at} is the atomic volume (in cm³/g-atom). The formula allows to calculate unknown values of Debye temperature of ionic inorganic crystals with an accuracy of $\pm 10 \div 15\%$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сирота Н. Н. Изв. СФХА ИОНХ АН СССР, 1952, 21, 91.
2. Немиллов С. В. Жур. физической химии, 1969, 43, № 10, 2516.
3. Mulimani B. G. Phys. stat. solidi. (b), 1972, 50, № 1, К 67.
4. Soga N., Anderson O. L. J. Am. Ceram. Soc. 1966, 49, № 6, 3.
5. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мещнереба, 1977, 264 с.
6. Grüneisen E. Ann. Phys., 1912, 39, № 12, 257.
7. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь, СО АН СССР, Новосибирск, 1962, 196 с.
8. Алере Дж. В кн.: Физическая акустика, т. 3, часть Б, Динамика решетки. М.; Мир, 1968, с. 13.
9. Федоров Ф. И., Быстрова Т. Г. Кристаллография, 1966, 11, № 3, 368.
10. Цагарейшвили Д. Ш., Абашидзе Т. Д. Изв. АН СССР, сер. химич., 1981, 7, № 4, 324.
11. Бокий Г. Б. Кристаллохимия, М.: Наука, 1971, 400 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин (под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя). Л.: Химия, 1967, 184 с.
13. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965, 404 с.
14. Самсонов Г. В., Шулишова О. И. В кн.: Высокотемпературные неорганические соединения, Киев: Наукова думка, 1965, с. 116.

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Н. Д. ҚАҚРИАШВИЛИ, Н. М. ГОГИТИДЗЕ

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА МАКРОПОРИСТЫХ
 ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ИХ СЕЛЕКТИВНО-
 РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Применение макропористых ионообменных смол в практике газовой хроматографии в качестве сорбентов представляет определенный интерес. Обладая всеми свойствами пористых полимерных сор-

Таблица 1

Критерий \bar{p} равномерности $\bar{\Delta}$, величины λ ; $L_{k=1}$; $t_{k=1}$; для смесей *n*-углеводородов на катионмодифицированных формах полимерных сорбентов

Ионная форма	Рассчитанные параметры	С м е с ь		
		н-алканы C ₅ -C ₁₀	н-алканы C ₅ -C ₁₀	н-алканы C ₅ -C ₁₀
		978 G-70-91 - Sp	978 G-60-91- Sp	895 G-15-91- Sp
		T-70 ⁰	T-70 ⁰	T-150 ⁰
H ⁺	$\bar{\Delta}$	0,315	0,211	0,11
	λ, c^{-1}	0,28. 10 ⁻²	0,26. 10 ⁻²	0,18. 10 ⁻²
	L, м	0,62	1,59	1,50
	t, с	765	878	1430
Co ²⁺	$\bar{\Delta}$	0,513	0,413	0,204
	λ, c^{-1}	0,45. 10 ⁻²	0,31. 10 ⁻²	0,2. 10 ⁻²
	L, м	0,50	0,58	1
	t, с	502	500	1020
Cd ²⁺	$\bar{\Delta}$	0,523	0,415	0,201
	λ, c^{-1}	0,46. 10 ⁻²	0,42. 10 ⁻²	0,18. 10 ⁻²
	L, м	0,49	1,20	0,98
	t, с	612	899	1119
Ni ²⁺	$\bar{\Delta}$	0,492	0,419	0,387
	λ, c^{-1}	0,42. 10 ⁻²	0,41. 10 ⁻²	0,29. 10 ⁻²
	L, м	0,50	1,20	0,46
	t, с	398	617	817
La ³⁺	$\bar{\Delta}$	0,21	0,317	0,102
	λ, c^{-1}	0,28. 10 ⁻²	0,28. 10 ⁻²	0,11. 10 ⁻²
	L, м	1,52	1,40	1,78
	t, с	602	889	2015
Fe ³⁺	$\bar{\Delta}$	0,512	0,492	0,209
	λ, c^{-1}	0,42. 10 ⁻²	0,40. 10 ⁻²	0,19. 10 ⁻²
	L, м	0,50	0,50	1,20
	t, с	899	801	987
Gr ³⁺	$\bar{\Delta}$	0,578	0,478	0,103
	λ, c^{-1}	0,41. 10 ⁻²	0,39. 10 ⁻³	0,10. 10 ⁻²
	L, м	0,49	0,56	1,92
	t, с	502	715	2119

бентов, они также могут быть переведены в ионные формы без существенного изменения полимерной матрицы в процессе модификации.

Нами исследованы хроматографические свойства пористых поли-

мерных сорбентов 978G-70-91-Sp(A), 978G-60-91-Sp(B) и 895G-15-91-Sp(C), синтезированных на основе глицидилметакрилата и этилендиметакрилата [1] с последующим сульфированием [2] для получения сильнокислотных катионнообменных полимеров.

Из исходных форм полимеров были получены H^+ ; Co^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{2+} Cr^{3+} ; La^{3+} ; Fe^{3+} катионнообменные формы путем обработки их динамических условиях 5% растворами солей, содержащих соответствующие катионы. Газо-хроматографические исследования проводились на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор—катарометр, длина хроматографической колонки 0,5 м; вн. диаметр 0,3 см; скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин; температура колонки 70° для катионитов А и В, 150° — для катионита С).

Таблица 2

Критерий равномерности $\bar{\Delta}$, величины λ , $L_{k=1}$, $t_{k=1}$, для смесей ароматических углеводородов на катионмодифицированных формах полимерных сорбентов

Ионная форма	Рассчитанные параметры	С м е с ь		
		бензол—толуол—этил—бензол — кумол—псевдокумол	бензол—толуол—этилбензол — кумол — псевдокумол	бензол—толуол—этилбензол — кумол — псевдокумол
		978G-70-91-Sp	978G-60-91-Sp	895 G-15-91-Sp
		$T-70^\circ$	$T-70^\circ$	$T-150^\circ$
H^+	$\bar{\Delta}$	0,201	0,205	0,219
	λ , c^{-1}	$0,22 \cdot 10^{-2}$	$0,24 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$
	L , м	1,68	1,62	1,50
	t , с	1240	1222	1492
Co^{2+}	$\bar{\Delta}$	0,487	0,315	0,118
	λ , c^{-1}	$0,41 \cdot 10^{-2}$	$0,31 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$
	L , м	1,00	1,50	1,20
	t , с	917	1136	1250
Cd^{2+}	$\bar{\Delta}$	0,492	0,319	0,115
	λ , c^{-1}	$0,38 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$0,17 \cdot 10^{-2}$
	L , м	0,58	1,62	1,56
	t , с	916	989	1719
Ni^{2+}	$\bar{\Delta}$	0,394	0,315	0,205
	λ , c^{-1}	$0,27 \cdot 10^{-2}$	$0,28 \cdot 10^{-2}$	$0,23 \cdot 10^{-2}$
	L , м	0,72	1,70	0,65
	t , с	899	800	1023
La^{3+}	$\bar{\Delta}$	0,189	0,370	0,201
	λ , c^{-1}	$0,27 \cdot 10^{-2}$	$0,41 \cdot 10^{-2}$	$0,18 \cdot 10^{-2}$
	L , м	1,73	1,05	0,42
	t , с	809	998	1015
Fe^{3+}	$\bar{\Delta}$	0,412	0,499	0,215
	λ , c^{-1}	$0,48 \cdot 10^{-2}$	$0,35 \cdot 10^{-2}$	$0,19 \cdot 10^{-2}$
	L , м	0,78	0,50	1,25
	t , с	506	540	1017
Cr^{3+}	$\bar{\Delta}$	0,557	0,492	0,119
	λ , c^{-1}	$0,45 \cdot 10^{-2}$	$0,34 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$
	L , м	0,50	0,60	0,201
	t , с	636	717	2415

Для оценки равномерности разделения многокомпонентных модельных смесей отдельных гомологических рядов (n-алканы C_5-C_{10} , ароматические углеводороды—бензол, толуол, этилбензол, кумол, псевдокумол, одноатомные алифатические спирты C_5-C_{10}) были вы-

числены критерий равномерности $\bar{\Delta}$, характеризующие разделение пиков на хроматограмме, коэффициенты быстродействия λ , позволяющие получать представление о качестве и скорости хроматографического разделения многокомпонентной смеси, а также данные о длине колонки $t_{k=1}$, необходимой для полного разделения наихудшим образом разделяемой пары, и о времени анализа соответствующей смеси в указанных условиях эксперимента $t_{k=1}$ [3].

Таблица 3
Критерии равномерности $\bar{\Delta}$, величины λ , $L_{k=1}$, $t_{k=1}$, спиртов C_1-C_5 на катионмодифицированных формах полимерного сорбента 895 G-15-91-Sp, $T=150^\circ$

Ионная форма	Рассчитанные параметры	С м е с ь	
		спирты C_5-C_{10}	
H ⁺	$\bar{\Delta}$	0,542	
	λ, c^{-1}	$0,38 \cdot 10^{-2}$	
	L, м	0,56	
Co ²⁺	t, с	489	
	$\bar{\Delta}$	0,427	
	λ, c^{-1}	$0,32 \cdot 10^{-2}$	
Cd ²⁺	L, м	0,601	
	t, с	516	
	$\bar{\Delta}$	0,219	
Ni ²⁺	λ, c^{-1}	$0,27 \cdot 10^{-2}$	
	L, м	1,30	
	t, с	2005	
La ³⁺	$\bar{\Delta}$	0,419	
	λ, c^{-1}	$0,31 \cdot 10^{-2}$	
	L, м	0,92	
Cr ³⁺	t, с	1192	
	$\bar{\Delta}$	0,327	
	λ, c^{-1}	$0,28 \cdot 10^{-2}$	
Cr ³⁺	L, м	1,00	
	t, с	2115	
	$\bar{\Delta}$	0,479	
Cr ³⁺	λ, c^{-1}	$0,38 \cdot 10^{-2}$	
	L, м	0,56	
	t, с	816	

Значения $\bar{\Delta}$ изменяются в пределах от 0 до 1, и когда $\bar{\Delta}=1$ между пиками отсутствуют «лишние» участки нулевой линии, ширина пиков одинакова, а время элюирования первого компонента очень мало. Для случая разделения многокомпонентной смеси величины $\bar{\Delta}$ являются аналогом коэффициента селективности.

Исходя из данных, приведенных в табл. 1, 2, явствует, что в случае разделения предельных и ароматических углеводов критерий равномерности больше на катионитах А и В, чем на катионите С. Полное разделение шестикомпонентной смеси предельных углеводов и пятикомпонентной смеси ароматических углеводов на катионитах А и В осуществляется на более коротких колонках и за меньший промежуток времени, чем на полимере С. На последнем за счет дисперсионных сил взаимодействия значительно возрастает время удерживания нонана, декана, кумола и псевдодумола, что, в свою очередь, вызывает уменьшение значений критерия равномерности.

Следует отметить, что на полимере С значения критерия равномерности мало зависят от катионной формы полимера, а в случае катионитов А и В выделяются соответственно Fe^{3+} и Cr^{3+} -катионные формы.



Разделение смеси спиртов C_1-C_5 на катионитах А, В и С указывает на преимущество последнего как в отношении разделения, так и в отношении симметричности хроматографических зон. Из колонки, заполненной катионитом С, спирты элюируются в порядке возрастания их температур кипения (табл. 3), что определяется Ван-дер-Ваальсовыми силами взаимодействия. Исключением является метанол, который на Fe^{3+} -форме элюируется после этанола [4]. Последовательность выхода спиртов из колонок, заполненных катионитами А и В, существенно отличается от указанного выше порядка. Значительное специфическое взаимодействие поверхностей полимерных сорбентов с полярными молекулами спиртов нарушает обычный порядок их элюирования из колонки. В результате происходит перекрывание пиков отдельных компонентов на хроматограммах, что делает возможным расчет указанных величин для модельных смесей спиртов на катионитах А и В. Наибольшей разделительной способностью по отношению к смеси спиртов характеризуется водородная форма катионита С.

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

Поступило 15.03.1987

თ. ანდრონიკაშვილი, ნ. კაკრიაშვილი, ნ. გოგიტიძე

მაკროპორიანი პოლიმერული სორბენტების კატიონების გუნების გავლენა
მათ სელექციურ-დაყოფით თვისებებზე

რეზიუმე

გამოკვლეულია გლიციდილმეტაკრილატისა და ეთილენდიმეტაკრილატის საფუძველზე სინთეზირებული ფორიანი პოლიმერული სორბენტების 978G-70-91-Sp (A), 978G-60-91-Sp (B) და 895G-15-91-Sp (C) ქრომატოგრაფიული თვისებები.

თანაბრობის კოეფიციენტების გათვლამ სხვადასხვა მოდელური ნარეგებისათვის გვიჩვენა, რომ, A და B პოლიმერებზე ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადების ნარეგების დაყოფა ხორციელდება უფრო მოკლე სვეტებზე, დროის შედარებით მცირე მონაკვეთში. სპირტების ნარეგისათვის საუკეთესო შედეგს იძლევა C პოლიმერის წყალბადური ფორმა.

T. G. ANDRONIKASHVILI, N. D. KAKRIASHVILI, N. M. GOGITIDZE
THE INFLUENCE OF CATION NATURE OF MACROPOROUS POLYMER
SORBENT ON THEIR SELECTIVE SEPARATION

Summary

Chromatographic properties of the porous polymer sorbents 978G-70-91-Sp(A), 987G-60-91-Sp(B) and 895G-15-91-Sp(C), based on glycidylmetacrylate and ethylendimetacrylate have been studied.

Calculation of uniformity factor for various model mixtures has showed, that separation of saturated and aromatic hydrocarbon mixtures on A and B polymers had been carried out on shorter columns and at rather short period than on C polymer. The best results are obtained by hydrogen form of C polymer for alcohols.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ribeiro C. M. A. et. al. Angew. Macromol. Chem., 1980, 87, 119.
2. Hradil J., Sveč F., Polymer Bulletin. 1982, 6, 556—570.
3. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии, М.: Химия, 1978, с. 10—11.
4. Сальникова Г. М., Яшин Я. И. Сб.: Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, вып. 9, М.: 1969, 35.



УДК 541.183.03

А. Ю. КРУПЕННИКОВА, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, К. О. КИКОДЗЕ,
 О. Ю. ЗАРДАЛИШВИЛИ

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ
 «ПОЧВА—ЦЕОЛИТ—МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ»**

В актуальных вопросах проблемы эффективного, экологически чистого землепользования в настоящее время уделяется настоятельное внимание применению минерального и органоминерального сырья.

Использование природных цеолитов связано с повышением плодородия и экономией расхода удобрений, улучшением водно-физических характеристик почв.

Так, в широко проведенных опытах с пшеницей на богарных и орошаемых землях убедительно показано увеличение урожайности при совместном внесении клиноптилолита с минеральными удобрениями как в год действия, так и в годы последующие в течение 4-х лет. Одновременно установлено повышение влажности почвы в прямой зависимости от доз вносимого клиноптилолита [1].

Выяснение возможностей применения цеолитов, определение специфичности их физико-химических свойств, установление механизма взаимодействия с компонентами сложносоставных систем — составляют предмет многочисленных, но все еще недостаточных исследований, проводимых и в Советском Союзе и за рубежом.

Изучение адсорбционных и рентгеноструктурных свойств природных и синтетических цеолитов [2] позволило выяснить природу их молекулярно-ситового действия. Установлено, что цеолиты являются пористыми кристаллами, причем при данной температуре входы (или «окна») в пористую структуру лимитируют попадание молекул во внутреннее адсорбционное пространство [3]. Внутреннее адсорбционное пространство определяется первичной пористостью, обремененной своеобразному кристаллическому строению цеолитов. Пористость, возникающая между кристалликами цеолитов (вторичная пористость), не имеет решающего значения для сорбции маленьких молекул.

Основными геометрическими параметрами цеолитов являются адсорбционный объем, эффективный диаметр входного окна, характер микропустот и каналов. Ярко выраженная микропустотность природных цеолитов определяет специфику адсорбционного процесса на этих системах.

Специфической характеристикой цеолитов является адсорбция воды.

Значительный практический интерес для промышленности и сельского хозяйства представляет использование природного цеолита — клиноптилолита различных разведанных месторождений (Грузинская ССР, Закарпатье, Азерб. ССР, Сибирь, Дальний Восток).

С целью оценки адсорбционной способности почв и систем «почва—цеолит—удобрения» проводились опыты на 1 кг почвы по следующей схеме: 1. Абсолютный фон, 2. Контроль—почва+ $N_{90}P_{90}K_{120}$, 3. Контроль+3 г цеолита, 4. Контроль+5 г цеолита, 5. Контроль+7 г цеолита, 6. Контроль+10 г цеолита, 7. Цеолит+ $N_{90}P_{90}K_{120}$.

Наблюдения проводились как на серо-коричневой, так и на черноземной почвах, в двух повторностях. Адсорбционная емкость определялась на дегидратированных образцах. Дегидратация осуществлялась термической обработкой при 250° в течение 3 ч. Затем пробы помещались в эксикатор, содержащий раствор серной кислоты с плотностью, приводящей к созданию равновесного давления $P/P_s=0.40$. Адсорбция молекул воды проходила при комнатной температуре за время, необходимое для установления равновесного состояния между твердой фазой и водяными парами. Равновесие определялось по достижению постоянства массы адсорбента.

Прибавка массы относительно дегидратированного состояния характеризует адсорбционную способность и может быть выражена в ммоль/г, см³/г или в %-ах.

Таблица 1

Адсорбция водяных паров на почвосодержащих системах ($P/P_s=0,40$;
температура 18°)

Сорбент	Адсорбция ммоль/г	
	серо-коричневая почва	черноземная почва
Абсолютный фон	1,23±0,01	1,90±0,03
Контроль—почва + N ₉₀ P ₉₀ K ₁₂₀	1,30±0,01	2,0±0,04
Контроль + 3 г цеолит	1,41±0,01	2,46±0,04
Контроль + 5 г цеолит	1,45±0,02	2,48±0,03
Контроль + 7 г цеолит	1,67±0,03	2,49±0,03
Контроль + 10 г цеолит	1,80±0,03	2,51±0,04
Цеолит + N ₉₀ P ₉₀ K ₁₂₀	4,60±0,05	

Результаты определения адсорбции водяных паров приведены в таблице 1. Как следует из приведенных данных, адсорбция (развитость пористой структуры) в избранных объектах исследования изменяется в интервале 1,23—4,60 ммоль/г. При этом сравнительно с величиной, определенной для собственно клиноптилолита, показатель адсорбции занижен, что не является неожиданным ввиду особенностей других компонентов сложных систем, практически не обладающих развитыми адсорбционными свойствами.

Путем математической обработки серий измерений [4] устанавливалась погрешность измерений, которая не превышала для всех опытов значения +0,05.

Институт физической и
органической химии

им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 21.04.1987

ა. კრუპენიძე, ბ. ციციშვილი, ჯ. ჭიჭიძე, თ. ზარდალიძე

სისტემების ნიადაგი — ცეოლითი — მინერალური სასუქების
აღსორბციული თვისებები

რეზიუმე

შესწავლილია სისტემების ნიადაგი — ცეოლითი — მინერალური სასუქების აღსორბციული თვისებები. დაკვირვება ხდებოდა, როგორც ყველაფერ ასევე შევნიშა ნიადაგებზე. აღსორბცია განისაზღვრა დეჰიდრატირებულ ნიმუშებზე. მოცემულ ნიმუშებში აღსორბცია მერყეობდა 1,23—4,60 მმოლი/გ ინტერვალში.

ADSORPTIONAL PROPERTIES OF SOIL—ZEOLITE—MINERAL FERTILIZERS SYSTEMS

Summary

Adsorptional properties of soil—zeolite—mineral fertilizers systems have been studied.

The observation was carried out on a grey-brown and on a black earth as well.

Adsorptional capacity was determined on dehydrated samples.

Adsorption in the selected samples of investigation changed in the range 1,23—4,60 m. mol/g.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мамедова С. Н., Искендеров И. Ш. Использование природных цеолитов для повышения урожая зерновых. В кн.: Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси: «Мецниереба», 1984, с. 121—122.
2. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филизова Л. Д. Природные цеолиты. М.: «Химия», 1985, 224 с.
3. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита, М.: «Мир», 1976, 779 с.
4. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике, Л.: Химия, 1971, с. 636—639.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.183.6.543.544

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Т. А. ЧАХУНАШВИЛИ, Т. Н. ГОГИЧАИШВИЛИ

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОРОШКОВОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Переработка анодного осадка компактной электролитической двуокиси марганца (ЭДМ) включает несколько трудоемких стадий, в частности, отбивку ЭДМ с анодов, дробление, промывку и сушку. Сам процесс электролиза проводится при высокой температуре (90—95°), что связано с определенными трудностями. Процесс малопродуктивен: для получения качественного продукта плотность анодного тока не должна превышать 100—120 А/м².

Указанных недостатков лишен процесс получения электролитической двуокиси марганца в объеме раствора, который заключается в электролизе кислого раствора MnSO₄, содержащего 10—40 г/л Mn²⁺ и 400—600 г/л свободной серной кислоты, при температуре 30—50° и плотности анодного тока 3000—7500 А/м² [1—4].

В зависимости от условий электролиза (кислотность, плотность анодного тока, температура) возможно получение двуокиси марганца от высокодисперсного порошка до крупных агрегатов толщиной в десятки мм [5].

Первичным продуктом окисления при анодном окислении сернокислого марганца является трехвалентный марганец, который далее окисляется до четырехвалентного. В слабокислом растворе окисление происходит непосредственно на аноде. В сильнокислом электролите (100—150 г/л H₂SO₄) ионы Mn³⁺ достаточно стабильны, успевают диффундировать в глубь раствора, где происходит диспропорционирование Mn³⁺ по реакции $2 \text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ [1].

Недостатком вышеуказанного процесса получения порошковой ЭДМ является низкое содержание диоксида марганца в продукте (не более 86—87%), необходимость обработки (нагрева) в течение 2—3 ч суспензии после электролиза для образования MnO₂ нужного качества.

Целью работы являлась интенсификация процесса: получение качественного продукта в виде порошка при высокой плотности анодного тока. Проведенные в последние годы исследования показали перспективность рассматриваемого способа получения диоксида марганца. Важным условием в осуществлении процесса электролиза является выбор анодного материала и плотности анодного тока.

В ранее проведенных работах было изучено несколько анодных материалов: свинец, графит, титан, электрохимически осажденный диоксид марганца, платина. Из всех перечисленных материалов наиболее приемлемым оказалась платиновый анод.

Для экономии платины в лабораторных опытах по электролизу использовались платино-титановые аноды (ПТА) — титановые аноды с наваренной на них платиновой фольгой толщиной 0,1 мм, покрывающей титановую основу на 40—45% поверхности. Катодным материалом был выбран свинец. Для снижения катодного восстановления использовались свинцовые перфорированные катоды, заключенные в диафрагменную ткань.

Для замедления реакции разложения и образования крупных частиц поддерживали низкую температуру электролиза (20—25°).

Для установления оптимальной концентрации кислоты и ее влияния на активность конечного продукта опыты велись при концентрации H_2SO_4 — 100 г/л, 150 г/л, 200 г/л. При C_{MnSO_4} ниже 100 г/л осадок получается коричневым, в нем преобладали низшие окислы марганца. Стабильность и концентрация Mn^{3+} -ионов должна быть до-

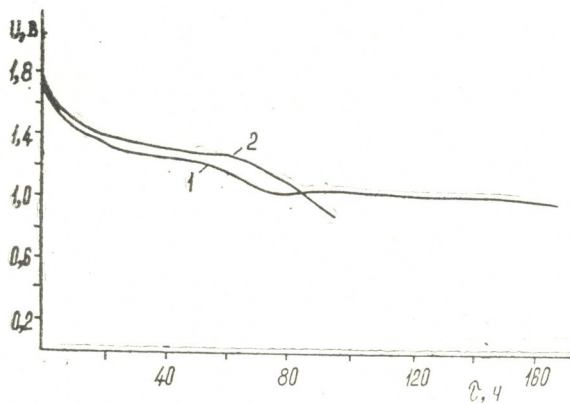


Рис. 1. Кривые разряда элементов № 336 при сопротивлении 117 Ом. 1—с применением порошковой ЭДМ в лабораторных условиях; 2—с применением ЭДМ в производственных условиях.

вольно высокой (3г/л и выше), и реакция разложения должна протекать медленно, чтобы образовались крупные частицы MnO_2 . При высокой скорости реакции разложения образуется высокодисперсный продукт, который не пригоден в качестве деполяризатора [1].

В табл. 1 показано влияние концентрации серной кислоты на концентрацию Mn^{3+} в электролите и емкость элементов при разряде на сопротивление 117 Ом (анодный режим). Концентрацию сульфата марганца поддерживали постоянной — 200 г/л.

Таблица 1

Зависимость концентрации Mn^{3+} и емкости от кислотности

Концентрация H_2SO_4 в электролите, г/л	Концентрация Mn^{3+} в электролите, л/г	Емкость элементов, А. ч	Примечание
100	0,55	1,05	В таблице приводятся усредненные показатели емкости при разряде 6 элементов каждой партии
150	2,45	1,53	
200	3,74	1,41	

Как видно из таблицы 1, лучший результат по емкости элементов получается при использовании ЭДМ, полученной из раствора электролита, содержащего 150 г/л серной кислоты, которую можно считать оптимальной.

Раствор электролита, содержащий в разных опытах 100 и 200 г/л $MnSO_4$ и 150 г/л H_2SO_4 , объемом 2700 мл подвергался электролизу при плотностях анодного тока 1000 А/м² и 2000 А/м² при температуре 20—25°. Полученный порошковый диоксид марганца промывали горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на SO_4^{2-} -ионы и сушили при температуре 100—150°.

Результаты электролиза и испытаний элементов

Плотность анодного тока, А/м ²	Состав электролита, г/л	Среднее напряж. на ванне, В	Содерж. MnO ₂ в ЭДМ, %	Выход по току, %	Емкость элементов, А.ч
1000	1. MnSO ₄ —100 H ₂ SO ₄ —150	3,5	89,95	60	1,35
	2. MnSO ₄ —200 H ₂ SO ₄ —150		90,04	83	1,39
2000	1. MnSO ₄ —100 H ₂ SO ₄ —150	4,0	91,36	65	1,41
	2. MnSO ₄ —200 H ₂ SO ₄ —150		92,0	85	1,53

Как видно из этой таблицы, плотность анодного тока при одинаковой концентрации MnSO₄ мало влияет на выход по току. Повышение плотности анодного тока приводит к увеличению напряжения на ванне и, влияя на дисперсность продукта, изменяет активность MnO₂ в элементах.

Образцы, полученные при плотности тока 2000 А/м², при испытании в солевых элементах МЦ системы характеризуются более высокими показателями, чем образцы, полученные при плотности тока 1000 А/м². Свежеизготовленные источники тока подвергались испытанию на внешнее сопротивление 117 Ом.

На выход по току сильно влияет концентрация MnSO₄. Повышение концентрации от 100 г/л до 200 г/л приводит к повышению выхода по току на 15%.

Для определения плотности полученного продукта был выполнен пикнометрический анализ по известной методике [6].

Плотность порошковой ЭДМ составила 4,01 г/см³ и была ниже, чем плотность компактной ЭДМ ($\rho=4,26$ г/см³), но выше, чем плотность диоксида марганца, полученного химическим путем ($\rho=3,93$ г/см³).

Рентгенографическим анализом установлено, что образцы порошковой ЭДМ представляют собой в основном разновидность двуокиси марганца γ -модификации. На дебаеграммах имеются слабые дополнительные линии, которые скорее всего можно отнести к Mn₂O₃.

На рис. 1 приводятся кривые разряда элементов № 336, изготовленных с применением порошковой ЭДМ и ЭДМ, получаемой в производственных условиях в Руставском ПО «Азот». Как видно из этого рисунка, емкость свежеизготовленного элемента на базе порошковой ЭДМ значительно выше, и его кривая имеет пологий характер.

Институт неорганической химии
и электрхимии АН ГССР

Поступило 28.04.1987

ლ. ჯაფარიძე, თ. ჩახუნავილი, თ. გოგიჩაიშვილი

ფხვნილოვანი მანგანუმის ელექტროლიზური დიოქსიდის მიღება

რეზიუმე

შესწავლილია ფხვნილოვანი ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესი დაბალტემპერატურულ რეჟიმში, მაღალი დენის სიმკვრივისა და მაღალი მქავეიანობის (100-200 გ/ლ) პირობებში.

რენტგენოგრაფიული ანალიზით დადგენილია, რომ მიღებული ფხვნილოვანი ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდი წარმოადგენს γ მოდიფიკაციას, ხასიათდება მაღალი ელექტროქიმიური ტევადობით, რაც მისი დენის პირველად წყაროებში გამოყენების შესაძლებლობას იძლევა.

PRODUCTION OF POWDER ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE

Summary

The process of powder electrolytic manganese dioxide (EMD) production under low temperature, high current density and high acidity conditions has been investigated.

The acidity limits were determined from 100g/l up to 200g/l; within these limits the obtained EMD can be used in primary cells.

X-ray analysis has established that the obtained powder EMD represents γ -modification and is characterised by a high electrolytic capacity that makes possible its use in primary cells.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пат. США. кл. 204—83 № 3065155, заявл. 2.09.60, опубл. 20.11.62.
2. Франц. пат. кл. С 01 g Н 01 m, № 1327359, заявл. 17.05.62, опубл. 08.04.63.
3. Япон. пат. кл. 15 F₂ (С 01 g) № 2418, заявл. 20.03.67, опубл. 22.01.72.
4. Пат. США кл. 104-83 (В 01 к 1/00 в 15/04) № 3702287, заявл. 11.0V.70, опубл. 07. 11.72.
5. Зарецкий С. А., Антоновская Э. И., Сб.: Электрохимия марганца, Тбилиси: Мецниереба, 1967, т. III, 232—238.
6. Кивилис С. С. Техника измерения плотностей жидкостей и твердых тел, М.: Стандартгиз, 1959, 149—153.

УДК 666.112.5(088.8)

О. Е. МОДЕБАДЗЕ, Л. Н. ЭСАИАШВИЛИ

ОРАНЖЕВОЕ СТЕКЛО ДЛЯ СВЕТОФИЛЬТРОВ

В литературе много данных [1—5] о применении горных пород в производстве строительного, бытового, электроизоляционного и других видов стекла. Как показали проведенные экспериментальные исследования [6], некоторые горные породы и, в первую очередь, перлит, могут быть применены и для синтеза светотехнического стекла, и в частности, для производства светофильтров с избирательным светопоглощением в оптической и инфракрасной областях спектра.

Для производства оранжевого стекла применяют красители — селен, сульфид кадмия, карбонат кадмия [4]; технология выработки указанного стекла характеризуется сложностью и кроме того, стекломасса содержит дефицитные красители, в том числе сильно токсичный компонент — металлический селен.

Разработанные в последние годы составы не содержат указанных красителей [6], но сложность синтеза данных стекол связана с трудностью сохранения в расплаве равновесного заданного отношения между разновалентными ионами красящих компонентов — оксидов железа и, следовательно, образования стабильного оранжевого цвета.

В данной работе изложены результаты синтеза и исследования физико-химических свойств оранжевого стекла для светофильтров, не содержащего вводимых извне в шихту стекол красителей и характеризующегося стабильными спектральными свойствами в оранжевой области оптического спектра.

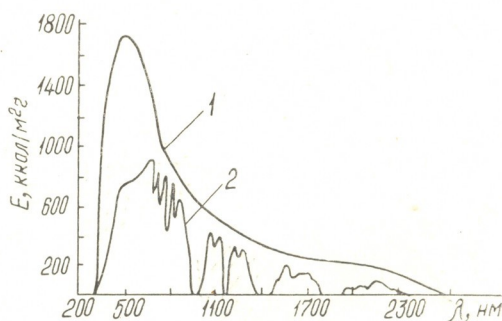


Рис. 1. Распределение солнечного излучения в оптической части спектра. 1. Спектр солнечной радиации до прохождения в земной атмосфере; 2. Спектр солнечной радиации у земной поверхности на уровне моря

Простота технологии изготовления рассматриваемого оранжевого стекла, его малая себестоимость и устойчивость окрашивания дает возможность применять стекломассу разработанного состава для производства художественного стекла, а также листового стекла, прозрач-

ного для видимых лучей (с длиной волны 300—700 нм) или отражающих вредную (например, вызывающую эритемное воздействие) радиацию, входящую в состав солнечного оптического спектра (290—315 нм).

На рис. 1 приведена диаграмма распределения солнечной энергии в оптической части спектра, которая показывает, что земная атмосфера интенсивно фильтрует солнечную радиацию. Все же, на уровне моря наземную поверхность падает определенное количество жесткого ультрафиолетового излучения (с длиной волны 290—315 нм) и теплового инфракрасного излучения (области 850—900 нм, 1000—1400 нм, 1450—1800 нм и т. д.). Инфракрасная радиация, проникающая в по-

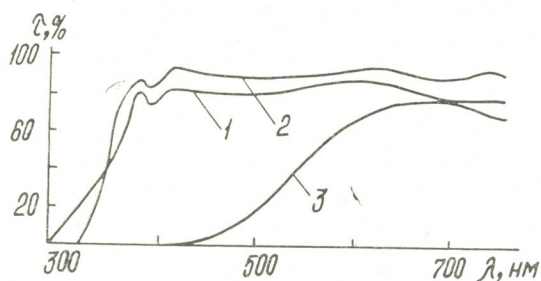


Рис. 2. Спектры пропускания оранжевых светофильтров и листового стекла. 1. Спектр оранжевого стекла С-1; 2. Спектр промышленного оранжевого стекла; 3. Спектр промышленного листового стекла

мещение через оконное стекло, обуславливает возникновение дискомфорта в помещениях и, поэтому, в последнее время создаются специальные стекла, отражающие нежелательные лучи солнечной радиации; вместе с тем зарубежные стекла — грейлайт, кудо-голд, солар-бронз, филтрасоль, соларгрей, калорекс, солекс, а также солнцезащитные стекла отечественного производства — оксидно-титановые, оксидно-оловянно-сурьмяные, оксидно-железистые, стекло ГИС и др.,

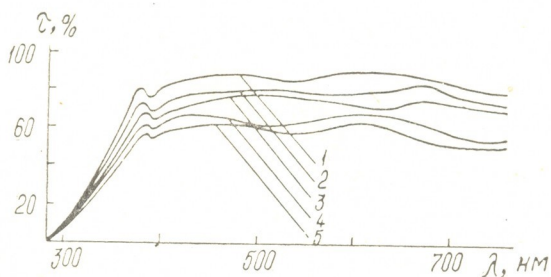


Рис. 3. Спектры пропускания стекол С в ультрафиолетовой и видимой части спектра. 1. Стекло С-1; 2. Стекло С-2; 3. Стекло С-5; 4. Стекло С-15; 5. Стекло С-20

окрашенные в массу, характеризуются сложной технологией производства и повышенной себестоимостью, так как требуют введения красителей в состав стекломассы или нанесения пленок различных металлов, в том числе и золота (например, кудо-голд — ФРГ).

Ранее [6] было установлено, что для производства оконного стекла возможно применение определенного количества горной породы — перлита, залежами которого богато Закавказье.

На основе перлита был разработан состав, который можно применить для производства оранжевых светофильтров. Исследование спектральных характеристик данного стекла (см. рис. 2—4) показало, что его можно применить и для производства листового стекла, защищающего помещения от перегрева, так как образцы рас-

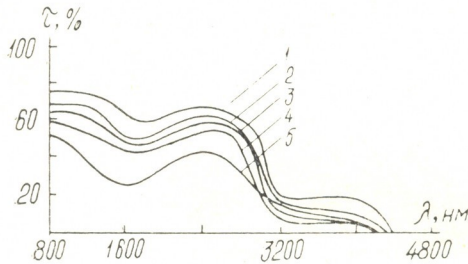


Рис. 4. Спектры пропускания стекол С в инфракрасной области спектра. 1. Стекло С-1; 2. Стекло С-3; 3. Стекло С-5; 4. Стекло С-15; 5. Стекло С-20

сматриваемого оранжевого стекла полностью поглощают лучи солнца с длиной волны до 280 нм, а также инфракрасную радиацию с длиной волны более 5000 нм. То обстоятельство, что железо в перлите содержится в связанной форме, т.е. в виде силикатов, дает возможность стабилизации соотношения оксидов железа и, тем самым, упрощения технологического процесса выработки теплоотражающего стекла.

Как показывают приведенные на рис. 2—4 спектральные данные, все кривые светопропускания стекол (С-1, С-3, С-5, С-8, С-10) отдаляются от оси абсцисс в ультрафиолетовой области спектра (280—300 мкм), проходят через максимумы при 375 мкм (с высотой последнего 65—80%) и через минимумы при 385 мкм (с высотой 60—75%) и достигают второго максимума при 620—630 мкм (75—85%), а минимума — при 1100 мкм (20—50%) и при 4400—4500 мкм вновь пересекают ось абсцисс. При увеличении соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} повышается пропускание в длинноволновой части оптического спектра (620—700 мкм), а при уменьшении данного соотношения общее пропускание уменьшается; уменьшается также поглощение в коротковолновой области (400—450 мкм) видимого спектра; при идентичном количественном содержании Fe^{3+} разную окраску можно связать с изменением координационного числа данных ионов относительно анионов при разном количественном содержании других ингредиентов стекла и разных технологических условиях синтеза стекол.

Следует отметить, что при одном и том же количественном содержании оксидов железа в стеклах данных составов (таблица 1) и при введении разного количества восстановителей или окислителей при остальных идентичных условиях варки, стекла окрашиваются или в синеватые тона (при содержании восстановителя до 1% вес. сверх 100%), в оранжевый цвет (2% восстановителя) или окрашиваются незначительно (применение до 2—4% натриевой селитры).

Указанное можно объяснить тем, что при малых количествах восстановителей, происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , а Fe^{2+} окрашивает стекло в синий цвет; при большем количестве восстановителя происходит восстановление не только Fe^{3+} , но и серы S^{4+} (в сульфате) до S^{2-} (в сульфиде) и, можно допустить образование в стекло-массе сильно окрашивающих в оранжевые тона сульфидов железа.

При окислительной среде увеличивается отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} и, кроме того, Fe^{3+} находится в стекле в таком состоянии (с координационным числом 6), когда мало влияет на окраску стекла.

Пропускание данных стеклообразных материалов определялось коэффициентом интегрального пропускания (КИП), который, со своей стороны, характеризует пропускание образца по всей длине оптического солнечного спектра в пределах $\lambda=290-2150$ нм. КИП определяется экспериментальными измерениями или расчетным путем с применением спектра пропускания стекла и кривой распределения энергии в спектре солнца [2].

Расчеты показали, что разработанное оранжевое стекло по спектральным характеристикам не уступает лучшим зарубежным и отечественным стеклам, и КИП для данного стекла лежит в пределах 0,50—0,05. Себестоимость оранжевого стекла ниже, чем у известных промышленных стекол.

Относительно светофильтрующих свойств разработанного оранжевого стекла следует отметить, что оно частично может заменить оранжевый светофильтр ОС-6 (вырабатываемый, например, Чернятинским стекольным заводом) и удовлетворяет большинству светотехнических характеристик светофильтров, регламентируемых ТУ № КСМ—30—50 и ТУ № 150—54 [8].

На рис. 2 приведены спектры пропускания синтезированного [1], промышленного оранжевого [2] и промышленного листового стекла [3]. Стекло [3] применяется для остекления предприятий, вырабатывающих светочувствительные материалы, т. е. для заполнения светопроемов тех производственных помещений, в которых по технологическим условиям следует создать освещение, имеющее заданную спектральную характеристику.

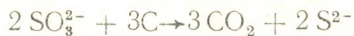
Как показывают приведенные спектральные данные, оранжевый светофильтр С-1 может быть применен для остекления таких помещений. Вместе с тем, основное назначение данного светофильтра — применение при исследовательских работах, когда, например, необходимо использование оранжевого излучения при работе с материалами, чувствительными к данной области оптического спектра.

Следует отметить и тот факт, что малоокрашенные образцы оранжевых стекол могут быть применены для остекления тех зданий, в которые нежелательно проникновение ультрафиолетовых лучей.

В таблице 1 приведен состав оранжевого стекла (С), а в таблице 2 — составы отдельных образцов данного стекла.

В таблице 3 приведены некоторые физико-химические свойства цветных стекол С-1—С-20, составы которых приведены в таблице 2.

Перлит в шихты стекол С-1—С-20 вводился в количестве 5—50 вес. частей в зависимости от заданной интенсивности оранжевой окраски. Для создания восстановительной среды в шихту стекла следует вводить уголь в количестве 2% сверх 100% — по весу. Содержание красителей в стеклообразном перлите предупреждает потери красящих оксидов в процессе варки и стеклообразования, чем, в основном, и объясняется получение стабильной оранжевой окраски стекла. Окрашивание в оранжевый цвет без применения красителей и при малом содержании оксидов железа в перлите объясняется соответственным подбором соотношения между Fe_2^{3+} и S^{2-} , вводимыми в состав стекла перлитом при одновременном применении восстановителя. Содержащиеся в исходном перлите ионы SO_3^{2-} при реакции



превращаются в ионы S^{2-} , которые с ионами железа образуют сильно окрашивающие сульфиды и вместе с ионами марганца окрашивают стекло.

Ранее [3] было установлено, что на изменение соотношения Fe_2O_3/FeO и, следовательно, пропускание стекол в многокомпонент-

Состав оранжевого стекла — ОС

Стекло	Шихта	Вес. ч.	Содержание оксидов, вес. %										
	Компоненты		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ²⁺ + + Fe ³⁺	S ²⁻	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
C-1	Двуокись кремния	71,26—64,56	67,08	1,4—	8,98—	1,992—	15,34—	0,29—	0,042—	0,24—	0,004—	0,006—	0,01—
C-10	Сода кальцинированная	23,13—20,00	71,86	—3,9	—9,88	—2	—16,71	—0,91	—0,360	—0,221	—0,044	—0,055	—0,10
	Карбонат кальция	16,00—15,43											
	Карбонат магния	5,50—4,95											
	Перлит арагацкий	5,00—50,00											
	Древесный уголь	2,00—2,00											

Таблица 2

Составы оранжевых стекол, синтезированных на основе перлита

Стекло	Содержание оксидов и ионов, вес. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ²⁺	Fe ³⁺	S ²⁻	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
C-1	71,86	1,0	8,98	1,992	15,80	0,29	0,007	0,027	0,024	0,004	0,006	0,01
C-3	70,94	1,4	9,01	1,993	16,19	0,32	0,015	0,071	0,028	0,005	0,008	0,02
C-5	69,85	1,7	9,12	1,996	16,71	0,39	0,027	0,102	0,038	0,010	0,017	0,04
C-7	69,54	2,1	9,28	1,996	16,28	0,48	0,030	0,139	0,052	0,018	0,025	0,06
C-9	69,71	2,4	9,37	1,996	15,58	0,55	0,038	0,173	0,061	0,022	0,03	0,07
C-11	68,71	2,7	9,41	1,997	16,14	0,61	0,045	0,191	0,065	0,028	0,034	0,07
C-13	68,32	3,1	9,53	1,997	15,78	0,78	0,062	0,204	0,078	0,030	0,039	0,08
C-15	67,95	3,3	9,67	1,998	15,68	0,85	0,071	0,220	0,100	0,036	0,045	0,03
C-17	67,75	3,6	9,75	1,998	15,34	0,91	0,085	0,241	0,151	0,037	0,048	0,03
C-20	67,08	3,9	9,88	2,000	15,46	0,90	0,092	0,268	0,221	0,044	0,044	0,10

Стекло	Цвет	Температура варки, °С	Температура обжига, °С	Продолжительность варки, ч.	ВПК*, °С	НПК*, °С	Максимум пропускания при длине волны, нм	Коротковолновая граница пропускания, нм
С-1	светло-оранжевый	1450	560	5	1100	850	620	280
С-3	светло-оранжевый	1460	550	5,2	1086	840	620	285
С-5	светло-оранжевый	1460	550	5,2	1080	830	620	290
С-7	оранжевый	1465	550		1075	835	625	290
С-9	оранжевый	1465	555	5,4	1070	820	625	295
С-11	оранжевый	1470	555		1070	810	626	285
С-13	оранжевый	1470	555	5,5	1465	815	627	280
С-15	темно-оранжевый	1475	560	5,7	1465	790	623	290
С-17	темно-оранжевый	1475	560	5,8	1060	790	630	290
С-20	темно-оранжевый	1480	560	6	1050	780	630	290

* ВПК — верхний предел кристаллизации

* НПК — нижний предел кристаллизации

ных системах значительно влияет температура варки, продолжительность варки и окислительно-восстановительный потенциал среды, кроме того, при повышении щелочности состава, пропускание стекол уменьшается и указанное в данном случае можно объяснить переходом Fe^{3+} с координационным числом 6 в состояние с координационным числом 4; при этом интенсивность окрашивания стекла возрастает.

Полученные стекла обладают радужным оранжевым цветом разной интенсивности (в зависимости от увеличения количественного содержания перлита в исходных составах). Цвет отшлифованных и отполированных образцов толщиной 5 мм меняется от светло-оранжевого до интенсивно-оранжевого с максимумом пропускания в видимой области оптического спектра при 610—650 нм с высотой максимумом от 50 до 85%.

Обожженные образцы проверялись на отсутствие напряжения с помощью полярископа ПКС-500. Часть образцов подвергалась шлифовке и полировке на станке ШП-200. Светопроектирование образцов исследовалось на спектрофотометрах UR-20 (от 2 до 4,5—4,6 мкм) и QV-50 (0,7—2,5 мкм; 0,4—0,7 мкм и 0,28—0,4 мкм).

Составление шихты стекла С производилось следующим образом: в шихту стекла состава С-15 вес. ч. перлита вводят оксиды в следующем количестве (вес.%): SiO_2 —3,76; Al_2O_3 —0,671; CaO —0,036; MgO —0,022; Na_2O —0,198; K_2O —0,238; FeO —0,016; Fe_2O_3 —0,02; SO_3^{2-} —0,024; TiO_2 —0,006; P_2O_5 —0,001. Остальное количество оксидов и сверх 100% до 2-х % угля вводятся с применением промышленных реактивов.

Аналогично составляются шихты стекол остальных составов (в пределах 5—50 вес. частей перлита).

Данные на рис. 3 и 4 отражают влияние состава, продолжительности варки, среды варки и других технологических параметров на оптические свойства стекол С-1—С-20 и дают возможность подобрать тот или иной состав для заданных условий применения.

Как показали заводские испытания, разработанное стекло характеризуется оптимальными технологическими свойствами, что подтверждается выпуском художественных изделий на основе данного стекла, освоенном на производственном объединении «Латвиасстиклс» (г. Рига) в 1980 г.

ნარინჯისფერი მინა უშუაღბრებლისათვის

რეზიუმე

განხილულია ნარინჯისფერი შუქფილტრების დასამზადებლად გამოსაყენებელი მინების სინთეზისა და გამოკვლევის შედეგები. ნარინჯისფერი მინების წარმოებაში გამოიყენება ტოქსიკური მღებავი (სელენი, კადმიუმის სულფიდი და სხვ.) ან ელემენტთა ოქსიდები (Fe_2O_3 , FeO , Mn_2O_3 და სხვ.).

ჩატარებულ კვლევათა საფუძველზე დადგენილია, რომ შერჩევითი გამტარებლობის უნარის მქონე ნარინჯისფერი მინა შეიძლება მივიღოთ პერლიტის გამოყენებით. პერლიტის შედგენილობაში შემავალი რკინის ოქსიდები და სულფატიონები ძლიერ აღმდგენელ გარემოში წარმოქმნიან ინტენსიურ შემფერავ რკინის სულფატებს, რომლებიც მინის მასას ნარინჯისფერად ღებავენ.

საქარხნო გამოცდების საფუძველზე დადგენილია, რომ სინთეზირებული ნარინჯისფერი მინა ოპტიმალური ტექნოლოგიური პარამეტრებით ხასიათდება.

O. E. MODEBADZE, L. N. ESAIASHVILI

ORANGE GLASS FOR LIGHT FILTERS

Summary

The results of orange glass synthesis and its application for light filters have been discussed.

Experimental boilings have shown that orange glass with selective transmission can be synthesized with the use of pearlite. Under the action of strong reducers in the glass mass iron oxides and sulphate ions can form strong colouring iron sulphides which are responsible for the orange colour of the glass mass.

It has been established, that with the same quantitative percentage of iron oxides in glasses, with the ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} being constant the synthesized glasses may have different colouring due to modification of coordinative number of iron ions in the boiled glass mass.

The factory tests have demonstrated, that the worked out composition of glass is characterized by optimal technological properties and can be applied for production of artistic glass.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сулейманов С. Стекла и стеклокристаллические материалы горных пород Казахстана, Алма-Ата, 1969, с. 6.
2. Соловьев С. П., Царицын М. А., Воробьева О. В., Замаев Г. П. Специальные строительные стекла, М., 1971, с. 106.
3. Модებაдзе О. Е. Дисс. канд. техн. наук, Тбилиси, 1975.
4. Справочник по производству стекла. Изд. по строит. архитектур. и строит. мат., М., 1963, т. I, с. 441.
5. Патент США № 3627548, кл. 106—52, 1971.
6. Модებაдзе О. Е., Қакабадзе Г. М. Цветное стекло. Авт. свид. № 590270. СОЗ с 3/04, Б.И. № 4, 30.01.78.
7. Справочник по производству стекла (под редакцией И. И. Китайгородского), М., 1963, т. I, с. 438.

УДК 662.7.662.8

И. Г. ИОСАВА, К. К. ДЖАПАРИДЗЕ, П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛЫ ТЕРМОПЛАСТИФИКАЦИИ КОНЦЕНТРАТА ЛИПТОБИОЛИТОВОГО УГЛЯ

Нагреванием концентрата ткибульского смоляного липтобиолита при различных конечных температурах в условиях повышения температуры со скоростью 7—8° в мин были выделены и исследованы жидкие продукты (смола) его термопластификации.

Для опытов брали концентрат, результаты технического и элементного анализов которого даются ниже: влажность — 1,37%, выход золы — 15,60%, состав органической массы: С — 78,15%, Н — 8,07%, (О+N+S) — 13,78% (по разности).

Паро-газовая смесь термопластификации концентрата, обработанного при определенной температуре, охлаждалась в колбе, соединяющейся с пластификационным аппаратом и помещенной в сосуд со льдом. В колбу собирались смола и подсмольная вода пластификации, разделение которых осуществлялось в делительной воронке. Обработкой бензолом и последующим фильтрованием из смолы выделялись примеси. После разгонки бензола с помощью петролейного эфира (с точкой кипения 70°) из смолы осаждались вещества группы асфальтенов. Содержание фенолов в смоле определялось по методике [1].

Масла из мальты смолы выделялись методом адсорбционной хроматографии на окиси алюминия.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, с повышением температуры термообработки концентрата выход смолы и ее плотность увеличиваются. Выход этого продукта в зоне температур, соответствующих максимальной пластификации концентрата, составляет 10—15% от веса угля.

Чем выше температура получения смолы при термопластификации концентрата, тем больше в ней содержание асфальтенов и фенолов и тем выше плотность (d_4^{20}) и коэффициент преломления (n_D^{20}) масел, выделенных из этого продукта.

При определении содержания фенолов в смоле термической обработки концентрата из-за сложности операций, проводимых при этом, происходят ощутимые потери веществ группы мальтенов смолы. Поэтому выделение мальты из смолы, наряду с вышесказанным методом, осуществлялось и непосредственной обработкой смолы петролейным эфиром (с конц. кипения 70°) и последующим фильтрованием.

Выделенные из жидких продуктов термопластификации концентрата масла характеризуются определенными люминесцентными свойствами в видимой области спектра. В частности, относительная суммарная интенсивность люминесценции масел в области 400—600 нм $I_{400-600}$ равна 280%, а коэффициент цветовой характеристики люминесценции, фактор цветности, по [2] равняется 1,4.

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности дальнейшего исследования масел жидкого продукта термопластификации концентрата с целью получения на их основе люминофоров для люминесцентной дефектоскопии.

Разделение масел осуществлялось по методике [3]. В качестве адсорбента применялась окись алюминия. Соотношение адсорбента к разделяемому продукту 10:1. В качестве десорбента использовался петролейный эфир с концом кипения 70°.

Таблица 1

Характеристика смолы термопластификации концентрата

Конечная температура термопластификации, °С	Пластификат		Выход газа, %	Смола пластификации						
	выход, %	степень пластификации, %		выход, %	плотность, d_4^{20}	фенолы, %	асфальтены, %	Масла		
								выход из мальте-нов, %	n_D^{20}	d_4^{20}
450	86,24	9,79	5,61	4,32	0,8804	5,65	0,2	54,45	1,4885	0,8476
470	81,61	13,03	5,98	9,56	0,8850	5,73	0,3	69,21	1,4940	0,8772
490	69,15	21,23	12,52	14,40	0,8908	,70	0,3	69,77	1,4978	0,8780
510	59,60	15,40	16,27	19,28	0,9180	6,85	1,4	71,67	1,5080	0,8974

Таблица 2

Характеристика фракций масел смолы термопластификации концентрата

Фракции масел	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. масса
Фракции масел смолы, полученной при 450°	1	18,16	1,4510	190
	2	40,92	1,4789	232
	3	26,66	1,5100	250
	4	7,27	1,5000	—
Фракции масел смолы, полученной при 470°	1	28,63	1,4520	210
	2	29,37	1,4900	240
	3	30,48	1,5085	255
	4	3,72	—	—
Фракции масел смолы, полученной при 490°	1	27,34	1,4405	200
	2	27,16	1,4855	215
	3	31,00	1,5150	250
	4	8,81	1,5100	—
Фракции масел смолы, полученной при 510°	1	19,13	1,4440	—
	2	15,50	1,4812	—
	3	46,80	1,5102	—
	4	2,59	1,5300	—
	5	10,68	1,5260	—

Содержание отдельных углеводородных групп в масляных фракциях определяют по величине коэффициента рефракции (n_D^{20}) [2]. К метано-нафтеновым углеводородам относят фракции с показателем преломления до $n_D^{20} = 1,49$.



Фракции, полученные разделением масел адсорбционно-хроматографическим методом, объединялись по показателю преломления. Как видно из данных таблицы 2, метано-нафthenовые углеводороды составляют 35—60% от масел. С повышением температуры получения смолы термопластификации концентрата в маслах (выделенных из этого продукта) уменьшается содержание метано-нафthenовых углеводородов и увеличивается доля ароматических углеводородов.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что смола термопластификации концентрата липтобиолитового угля является весьма ценным сырьем для получения разнообразных химических продуктов.

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

Поступило 20.02.1987

ი. იოსავა, კ. ჯაფარიძე, პ. ცისკარიშვილი

ლიპტობიოლითური ნახშირის თერმული პლასტიფიკაციის ფისის კვლევა

რეზიუმე

ტყიბულის ფისოვანი ლიფტობიოლითის კონცენტრატის თერმული დამუშავებისას ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება ფისის (კონცენტრატის თერმოპლასტიფიკაციის თხევადი პროდუქტის) გამოსავალი, სიმკვრივე და მასში ასფალტენებისა და ფენოლების შემცველობა. მატულობს ფისის მალტიდან ზეთების გამოსავალი, მათი გარდატეხის მაჩვენებელი და სიმკვრივე. ამასთანავე ზეთებში კლებულობს ნაფტენურ-პარაფინული ნახშირწყალბადების შემცველობა და იზრდება არომატული ნახშირწყალბადების წილი.

I. G. IOSAVA, K. K. JAPARIDZE, P. D. TSISKARISHVILI

STUDY OF THE TAR OF LIPTOBIOLITIC COAL CONCENTRATE THERMOPLASTICISATION

Summary

The yield and density of tar (liquid product of thermoplasticisation concentrate) as well as the content of asphaltenes and phenols increase with the rise of thermal treatment temperature of Tkibuli tarry liptobiolitic concentrate.

The yield of oils from the tar maltha and the refractive index and density of these products increase too.

The content of naphthenic and paraffin hydrocarbons decreases, while the content of aromatic hydrocarbons in the composition of oils increases.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Стадников Г. Л. Анализ и исследование углей, М.: Изд. АН СССР, 1936, с. 161—167.
2. Баумберг И. Д., Меликадзе Л. Д. Журнал прикладной спектроскопии, т. I, 4, 1964, с. 299—302.
3. Рыбак Б. М. Анализ нефтей и нефтепродуктов, М.: Гостоптехиздат, 1962, с. 525—532.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123 : 541.183.1+549.67

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Н. Н. МУЧАИДЗЕ, В. В. СЕРПИНСКИЙ,
 И. А. КАЛИННИКОВА, А. А. ПРИБЫЛОВ

КАПСУЛИРОВАНИЕ КИСЛОРОДА ЦЕОЛИТАМИ
 CsNaA и NaA

Капсулирование газов цеолитами привлекает внимание как перспективный метод хранения и удержания газообразных продуктов [1, 2]. Основное внимание при исследовании процесса капсулирования уделяется достижению наибольших объемов удерживаемых цеолитами газов.

При изучении процесса капсулирования цеолитами Cs_{8,75}Na_{3,25}A, Na₁₂A кислорода использовался газ 99,998 об. %. Степень катионного обмена цеолита CsNaA (73 % Cs⁺; 27 % Na⁺) определялась на атомно-абсорбционном спектрометре ААС — 1 (ГДР). Образцы цеолита регенерировались при 410 °С, 10⁻³ Па в течение двух суток.

Результаты экспериментальных исследований процесса капсулирования кислорода цеолитом Cs_{8,75}Na_{3,25}A представлены в табл. 1. Полученные значения величин адсорбции сравниваются с величиной ρ·W₀, где ρ — плотность кислорода при соответствующих значениях Т, Р — определена по [3], а W₀ = 0,232 см³/г, объем большой полости цеолита Cs_{8,75}Na_{3,25}A рассчитан из объема α — полости цеолита Na₁₂A [4] с учетом поправки на различие массы и объема катионов Cs⁺ и Na⁺.

Адсорбция газа в микропорах цеолита, понимаемая как полное содержание «а», связана с величиной избыточной гиббсовой адсорбции «Г» уравнением:

$$a = \Gamma + \rho (W_{0\alpha} + W_{0\beta}),$$

где ρ — плотность газовой фазы; W_{0α} — объем больших полостей цеолита типа А, W_{0β} — объем малых полостей цеолита типа А. Ввиду того, что

Таблица 1

Результаты экспериментального исследования капсулирования кислорода цеолитом Cs_{8,75}Na_{3,25}A

Параметры капсулирования			а, ммоль/г	ρ·W ₀ , ммоль/г
Т, К	Р, МПа	τ, ч		
550	83,0	6	1,759	3,17
580	79,0	22	2,14	3,01
700	80,0	6	1,702	2,48
700	66,0	10	1,488	2,12
550	80,5	5	2,91	3,06
620	63,0	24	2,67	2,21

процесс капсулирования осуществляется при высокой температуре (450 К), можно предположить, что $\Gamma \approx 0$.

Сравнение результатов опытов 1 и 2 (табл. 1) показывает, что увеличение продолжительности процесса способствует достижению большего объема удерживаемого газа. При 700 К для достижения величины ρW_0 требуется добрать 0,778 ммоль/г кислорода (опыт 3, табл. 1), тогда как при 550 К капсулируется на 1,411 ммоль/г кислорода меньше соответствующей величины $\rho \cdot W_0$ (опыт 1, табл. 1) при приблизительно одинаковых прочих параметрах процесса. Это объясняется тем, что плотность газа с ростом температуры уменьшается [4]. Увеличение продолжительности капсулирования при меньшем давлении ведения процесса неблагоприятно сказалось на количестве удерживаемого газа (опыты 3, 4, табл. 1).

Таблица 2

Результаты экспериментального исследования капсулирования кислорода цеолитом Na_{12}A .

Параметры капсулирования			a , ммоль/г	Число молекул газа на β -полость цеолита
T , К	P , МПа	τ , ч		
743	42,0	1,5	0,692	1,2
743	91,0	6	1,37	2,47
743	89,0	12	1,79	3,1
550	71,0	20	1,104	1,914

Образец цеолита опыта 5 после ионного обмена обрабатывался раствором CsNO_3 (1,27 г/л, рН-11) в течение 8-ми часов при комнатной температуре. Образец цеолита опыта 6 после ионного обмена обрабатывался раствором CsNO_3 (2 г/л, рН-11) в течение 8-ми часов при температуре 45°C.

Обработанные пробы проверялись на ионы хлора. На данных образцах цеолита удалось достигнуть емкость капсулирования, близкую к значениям соответствующих $\rho \cdot W_0$.

При комнатных и более низких температурах в малые β -полости цеолита типа А проникают только молекулы воды и гелия [5], однако, в режиме капсулирования [6, 7] в малые β -полости цеолитов типа А возможна диффузия таких газов, как азот, криптон. В таблице 2 представлены результаты экспериментального изучения капсулирования кислорода цеолитом Na_{12}A .

Изучение температурной десорбции капсулированного газа осуществлялось на объемной вакуумной установке. Поскольку из больших α -полостей цеолита Na_{12}A кислород при 303 К легко удаляется вакуумированием, правомерно считать, что полученные емкости O_2 (табл. 2) относятся к адсорбции только в β -полостях.

Используя результаты декапсулирования, по частному решению уравнения кинетики десорбции при постоянных температурах [8], оценены величины $E = 103,9$ кДж/моль и $D_0/\Gamma_0^2 = 0,395 \cdot 10^2$ с⁻¹ для диффузии молекул кислорода в β -полости цеолита Na_{12}A в режиме капсулирования.

Достигнутая емкость капсулируемого цеолитом Na_{12}A кислорода порядка трех молекул на β -полость (опыт 3, табл. 2) позволяет надеяться на достижение более высоких объемов удерживаемого цеолитом CsNaA газа.

ჟანგბადის კაპსულირება CsNaA და NaA ცეოლითებით

რეზიუმე

გამოკვლეულია $Cs_{8,75}Na_{3,25}A$ ცეოლითით ჟანგბადის კაპსულირების პროცესზე სხვადასხვა პარამეტრების გავლენა. დადგენილია, რომ 550 K, 80,5 მპა და 5 სთ პირობებში კაპსულირებული ჟანგბადის ზღერული რაოდენობა შეადგენს 2,91 მმოლ/გ.

ნაჩვენებია ჟანგბადის მოლეკულების კაპსულირების შესაძლებლობა $Na_{12}A$ ცეოლითის მცირე β -ღრუბებში. შეფასებულია ამ პროცესის კინეტიკის პარამეტრები.

G. V. TSITSISHVILI, N. N. MUCHAIDZE, V. V. SERPINSKY,
I. A. KALINNIKOVA, A. A. PRIBILOV

ENCAPSULATION OF OXYGEN BY ZEOLITES CsNaA, NaA

Summary

The influence of various parameters on encapsulation of oxygen by zeolite $Cs_{8,75}Na_{3,25}A$ has been investigated. It's been stated that the greatest number of oxygen encapsulation reached at 550 K, 80,5 MPa, 5 h—is 2,91mmol/g.

The possibility of encapsulation of oxygen atoms in the little β -cavities of zeolite $Na_{12}A$ is shown. The kinetics of the given process was estimated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Fraenkel D. Chem. Techn., 1981, v. II, p. 60.
2. Fraenkel D., Lazar R., Shabtai J. Alternative Energi Sources. Washington, Chem. Publ. Corp., 1978, vol. 8, p. 3771.
3. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М.: Наука, 1972, с. 487.
4. Дубинин М. М., Жданов С. П., Жуковская Е. Г., Мурдмаа К. О., Полстянов Е. Ф., Сакавов И. Е., Шишаков Н. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 9, с. 1565.
5. Брек Д. В. Цеолитовые молекулярные сита, М.: Мир, 1976, с. 438.
6. Fraenkel D., Ittah B., Levy M. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1984, p. 1389.
7. Miyake M., Konishi T., Suzuki T., Osada S., Kojima H. Zeolites, 1984, v. 4, № 3, p. 291.
8. Fraenkel D., Shabtai J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1981, v. 77, p. 2029.

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, Л. Ш. КОЧИАШВИЛИ, Н. В. КАЦАДЗЕ, Д. О. ЦХАДАЯ

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ЭЛЮЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕСОРБЦИИ ТИТАНА (IV) ИЗ ОКСАЛАТНОЙ ФОРМЫ АНИОНИТА АВ-17

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения влияния химической природы элюента на эффективность десорбции титана (IV) из оксалатной формы анионита АВ-17, проведенного с целью установления возможностей использования растворов различных веществ в качестве элюентов для осуществления операций хроматографического концентрирования и отделения титана (IV) в хроматографических системах «ион металла — анионит, модифицированный оксалат-ионами».

В качестве элюентов были испытаны растворы 1н HCl, смесь 0,5 и H₂SO₄+0,5 и H₂C₂O₄, а также 5% NaOH. Перевод анионита в оксалатную форму производился путем многократной обработки его гидроксильной формы 5%-ным раствором щавелевой кислоты. Исходный титансодержащий раствор с концентрацией 0,2 мг Ti⁴⁺/мл и pH 1 готовился из сульфата титанила квалификации ч.д.а. Эксперименты проводились в динамических условиях. Предварительная сорбция 2 мг титана (IV) производилась путем фильтрации 10 мл исходного титан-

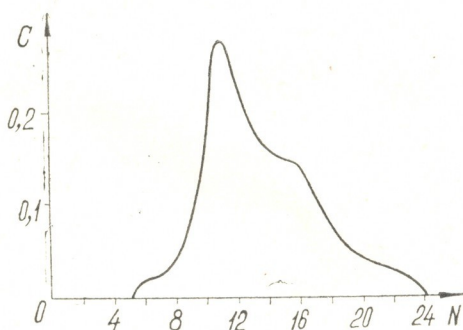


Рис. 1. Выходная кривая элюирования титана (IV) из оксалатной формы анионита АВ-17 раствором 1н HCl

содержащего раствора со скоростью 1 мл/мин через хроматографические колонки с внутренним диаметром 1,6 см и высотой слоя сорбента 9,0 см. Затем через эти колонки с определенной скоростью фильтрации (1 мл/мин для 5% NaOH и 5 мл/мин — для остальных элюентов) пропускались растворы изучаемых элюентов. Получаемые при этом элюаты непрерывно отбирались фракциями по 10 мл, в которых

300

производилось определение титана (IV) фотометрическим методом с помощью перекиси водорода [1].

Построенные по результатам этих серий экспериментов дифференциальные выходные кривые элюирования титана (IV) из оксалатной формы анионита АВ-17 представлены на рис. 1—3.

Как показали эксперименты, титан (IV) наиболее эффективно

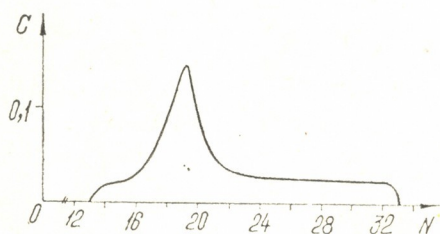


Рис. 2. Выходная кривая элюирования титана (IV) из оксалатной формы анионита АВ-17 смесью $0,5N H_2SO_4 + 0,5N H_2C_2O_4$

количественно элюируется раствором $1N HCl$ (во фракциях №№ 6—23, см. рис. 1). Смесью $0,5N H_2SO_4 + 0,5N H_2C_2O_4$ также количественно элюирует титан (IV) (во фракциях №№ 14—32, см. рис. 2).

Раствор $5\% NaOH$ элюирует титан (IV) не количественно. «Перерыв» в ходе десорбции титана (IV) этим элюентом (см. фракции №№ 12—17 на рис. 3) может быть объяснен изменением механизма

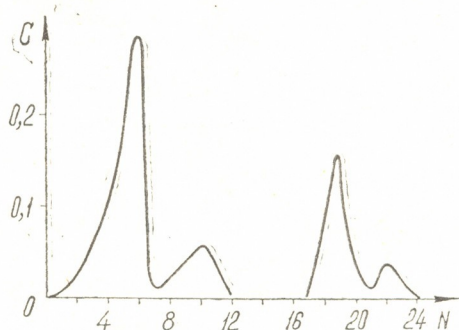


Рис. 3. Выходная кривая элюирования титана (IV) из оксалатной формы анионита АВ-17 раствором $5\% NaOH$

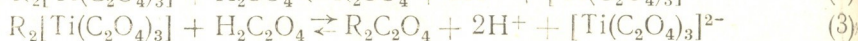
десорбции вследствие образования в фазе сорбента осадка гидроксида титана (IV), растворяющейся затем в избытке $NaOH$ с образованием титаната натрия, вымывающегося из колонки во фракциях №№ 17—24.

В свете развитых представлений о механизме сорбции и десорбции ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах [2, 3] и с учетом полученных нами экспериментальных данных механизм десорбции титана (IV) изученными элюентами может быть представлен уравнениями:

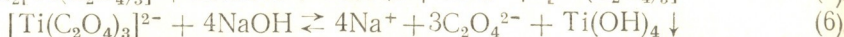
а) элюирование раствором $1N HCl$



ბ) элюирование смесью $0,5н H_2SO_4 + 0,5н H_2C_2O_4$



в) элюирование раствором 5% NaOH



В уравнениях (1)—(5) и (7) R^+ — условный макрокатион матрицы анионита, компенсирующий в фазе сорбента один отрицательный заряд.

На основании полученных нами данных можно сделать заключение о том, что раствор 1н HCl может быть использован для получения аналитических концентратов титана (IV) при его извлечении из разбавленных растворов (путем отбора фракций №№ 5—24 элюента), а также для его отделения от ионов металлов, элюирующихся во фракциях №№ 1—5, или после фракции № 24.

Смесь $0,5н H_2SO_4 + 0,5н H_2C_2O_4$ также может быть использована для получения аналитических концентратов титана (IV) путем отбора фракций элюата №№ 13—33 или для его хроматографического отделения от ионов металлов, элюирующихся в данной хроматографической системе во фракциях №№ 1—13 или после фракции № 33.

Грузинский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступило 05.05.1987

ფ. ბროუჩეკი, ლ. კოჩიაშვილი, ნ. კაცაძე, დ. ცხადავა

ელუენტის ქიმიური ბუნების გავლენა ანიონიტ AB-17-ის ოქსალატურ ფორმიდან ტიტანის (IV) დესორბციის ეფექტურობაზე

რეზიუმე

ანიონიტ AB-17-ის ოქსალატურ ფორმიდან ტიტანის (IV) დესორბციის ეფექტურობის ზრდის მიხედვით შესწავლილი ელუენტები განლაგდება შემდეგ რიგში: $5\% NaOH < 0,5н H_2SO_4 + 0,5н H_2C_2O_4 < 1н HCl$.

$5\% NaOH$ დესორბირებს ტიტანს (IV) არასრულად; ნარევი $0,5н H_2SO_4 + 0,5н H_2C_2O_4$ შეიძლება გამოყენებულ იქნას ტიტანის (IV) ≤ 2 მგ-ის დასაცილებლად იმ იონებისაგან, რომლებიც დესორბირდება ამ ელუენტით № 1—13 ფრაქციებში, ან № 33 ფრაქციის შემდეგ; $1н HCl$ -ტიტანის (IV) დასაცილებლად იმ იონებისაგან, რომლებიც დესორბირდება № 1—5 ფრაქციებში, ან № 24 ფრაქციის შემდეგ.

F. I. BROUCHEK, L. Sh. KOCHIASHVILI, N. V. KATSADZE, D. O. TSKHADAYA

THE EFFECT OF ELUENT CHEMICAL NATURE ON EFFECTIVENESS OF TITANIUM (IV) DESORPTION FROM THE OXALATE FORM OF AB-17 ANYONI TE

Summary

The studied eluents are arranged in series in dynamical conditions by increasing effectiveness of sorption: $5\% NaOH < 0,5н H_2SO_4 + 0,5н H_2C_2O_4 < 1н HCl$. $5\% NaOH$ desorbs titanium (IV) not completely. The mixture

0,5 н H₂SO₄ + 0,5 н H₂C₂O₄ can be used for chromatographic separation ≤ 2 mg of titanium (IV) from ions, desorbed by this eluent in the fractions № 1 — 13, or after fraction № 33. 1н HCl can be used for separation of titanium (IV) from ions, desorbed in № 1—5 fractions (volume of eluatesfractions— 10 ml).

წიგნობები — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов, М.: Химия, 1978, с. 149.
2. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, серия химич., 1976, т. 2, № 4, 295.
3. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, серия химич., 1984, т. 10, № 1, 20.



УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, К. И. САКОДЫНСКИЙ, Н. А. ОСИПОВА,
Н. О. БУРКИАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ХАРАКТЕР РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ o-,p-НИТРОАНИЛИНОВ

Высокоэффективная жидкостная хроматография в настоящее время является наиболее совершенным методом разделения смесей самого сложного состава. Высокая разрешающая способность этого метода определяется совокупностью различных факторов, среди которых немаловажное значение имеет состав подвижной фазы [1]. Следует отметить, что в жидкостной хроматографии, в отличие от газовой хроматографии, подвижная фаза более активно участвует в самом процессе разделения. Часто даже незначительное изменение состава подвижной фазы может улучшить или ухудшить, а в некоторых случаях изменить механизм процесса разделения [2].

Цель нашего исследования заключалась в изучении влияния состава подвижной фазы на характер разделения такой стандартной бинарной смеси (o- и p-нитроанилины), которая обычно используется для предварительного определения эффективности хроматографической колонки. Подвижная фаза представляла смесь гексана-хлороформа-изопропанола в соотношении (70:22:8). В нашем случае вместо хлороформа в состав подвижной фазы вводилось хлорпроизводное этана ($C_2H_xCl_y$), где значение y менялось от 2 до 5, т. е. исследовался эффект утяжеления или хлорсодержания в молекуле на характер разделения вышеуказанной бинарной смеси. В экспериментах было использовано два состава подвижных фаз: А — гексан-хлорпроизводное этана-изопропанол (70:20:10) и В — гексан-хлорпроизводное этана-изопропанол (70:25:5). Опыты проводились на жидкостном хроматографе «Миллихром-555» с УФ-детектором (290 нм). Колонка из нержавеющей стали (64 × 2 мм) была заполнена сорбентом марки «Силосорб-600» с размером частиц 5 мкм. Подача подвижной фазы осуществлялась в изократическом режиме, с расходом — 100 мкл/мин. Количество вводимой пробы — 6 мкл. Было вычислено время удерживания отдельных компонентов, коэффициент асимметричности (ν), эффективность хроматографической колонки (число теоретических тарелок), коэффициент разделения бинарной смеси (R) в зависимости от составов подвижных фаз. Полученные данные для варианта А сведены в таблицу 1, а для варианта В — в таблицу 2. В качестве эталона сравнения была использована подвижная фаза, содержащая хлороформ. В первом столбце таблиц 1 и 2 приведены лишь хлорпроизводные этана и хлороформ.

Из данных таблиц следует, что с «утяжелением» подвижной фазы, в отличие от газовой хроматографии [3], происходит не уменьшение времени удерживания, а, наоборот, их возрастание; особенно это проявляется для p-нитроанилина, причем это имеет место в большей степени для подвижной фазы с высоким содержанием хлорпроизводных этана (вариант В). Это можно объяснить следующим образом. В

процессе разделения методом жидкостной хроматографии наблюдаются как межмолекулярные взаимодействия — анализируемое вещество — неподвижная фаза, так и межмолекулярные взаимодействия — анализируемое вещество — подвижная фаза. Причем последний эффект более характерен для жидкостной, чем для газовой хроматографии. По всей вероятности, в жидкостной хроматографии молекулы анализируемых веществ вытесняют молекулы элюента с поверхности адсорбента, затрачивая на это значительную часть своей энергии. Кроме этого, взаимодействие, имеющее место в системе вещество—элюент, направлено в объем подвижной фазы, т. е. молекулы анализируемых веществ отрываются от поверхности адсорбента и переходят в элюент [4].

Таблица 1

Зависимость некоторых физико-химических характеристик от состава ПФ
(гексан-хлорпроизводные этана-изопропанол)

Состав элюента	Время удерживания, мин		N		R	v	
	о—	п—	о—	п—		о—	п—
Хлороформ	2'34"	6'11"	1065,8	1406,75	5,5	1	1,2
Дихлорэтан	2'13"	4'03"	805,99	1087,05	2,75	1	0,95
Трихлорэтан	2'19"	4'52"	882,54	1367,41	3,53	0,92	0,88
Тетрахлорэтан	2'25"	5'01"	1454,18	1383,1	7,49	0,85	0,80
Пентахлорэтан	2'5"	7'44"	808,88	980,68	4,13	0,81	0,62

Таблица 2

Зависимость некоторых физико-химических характеристик от состава ПФ
(гексан-хлорпроизводные этана-изопропанол)

Состав элюента	Время удерживания, мин		N		R	v	
	о—	п—	о—	п—		о—	п—
Хлороформ	2 34"	6 11"	1065,08	1406,75	5,5	1	1,2
Дихлорэтан	2'27"	5'36"	936,25	1319,44	4,03	1	0,88
Трихлорэтан	2'30"	6'10"	1045,83	1734,09	4,6	0,95	0,87
Тетрахлорэтан	3'32"	12'41"	1737,26	1794,96	11,95	0,8	0,77
Пентахлорэтан	3'24"	14'43"	887,4	992,48	6,85	0,72	0,6

В нашем случае, по-видимому, с увеличением количества хлор-ионов в составе элюента происходит ослабление межмолекулярных взаимодействий в системе вещество—элюент, тем самым уменьшается скорость отрыва молекул вещества от поверхности адсорбента, что и приводит к увеличению величин времен удерживания о- и п-нитроанилинов в зависимости от количества Cl-ионов в составе подвижной фазы. Подтверждением высказанного предположения является увеличение асимметричности кривых разделения смеси в зависимости от содержания ионов хлора в подвижной фазе (табл. 1 и 2).

Установлено, что при оптимальном содержании хлорпроизводных этана в подвижной фазе происходит увеличение коэффициента разделения бинарной смеси почти вдвое (тетрахлорэтан, табл. 2). В случае использования этого хлорпроизводного в качестве составной части подвижной фазы хроматографические колонки характеризуются наивысшей эффективностью.

Таким образом, проведенное исследование показывает значительную роль состава подвижной фазы в процессах увеличения разрешающей способности жидкостной хроматографии.

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

Поступило 15.01.1987

თ. ანდრონიკაშვილი, კ. საკოდინსკი, ნ. ოსიპოვა, ნ. ბურკიაშვილი

მოძრავი ფაზის შედგენილობის გავლენა ო-, პ-ნიტროანილინის ბინარული ნარევის დაყოფის ხასიათზე

რეზიუმე

ცდების შედეგად ნაჩვენებია, რომ ქლორ-იონების რაოდენობის გაზრდა მოძრავი ფაზის შედგენილობაში, იწვევს ო-, პ-ნიტროანილინის შეკავებითი დროის გაზრდას (სორბენტი: სილასორბი-600, ნაწილაკების ზომა 5 მკმ, მოძრავი ფაზა — ჰექსანი-ეთანის ქლორწარმოებულები-იზოპროპანოლი).

დადგენილია ტეტრაქლორეთანის ოპტიმალური რაოდენობა მოძრავ ფაზაში, რომელიც დაყოფის კოეფიციენტის ორჯერ გაზრდის საშუალებას იძლევა სტანდარტულ მოძრავ ფაზასთან შედარებით: ჰექსანი-ქლოროფორმი-იზოპროპანოლი (70 : 22 : 8).

T. G. ANDRONIKASHVILI, K. I. SAKODYNSKIY, N. A. OSIPOVA,
N. O. BURKIASHVILI

THE INFLUENCE OF MOBILE PHASE COMPOSITION ON A CHARACTER OF BINARY MIXTURE SEPARATION OF O-AND P-NITROANILINES

Summary

It has been found out, that with the increase of chlorine ions quantity in the composition of mobile phase (chlorinederivatives of ethane) the increase of retention-time of o-and p-nitroanilines takes place (sorbant—Silosorb-600, granulating 5 mmr; mobile phase—hexane-isopropanol-chlorinederivatives of ethane).

The optimal content of tetrachloroethane in the mobile phase has been fixed, making possible to increase twice the separation coefficient of this mixture in comparison with the standard mobile phase: hexane-chloroform-isopropanol (70 : 22 : 8).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, т. XXVIII, № 1, 1983.
2. Стыскин Е. Л., Ицксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986, 287 с.
3. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газожидкостная хроматография, Л.: Недра, 1966, 471 с.
4. Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии, М.: Химия, 1986, 269 с.

УДК 546.171.1 : 539.234

В. А. АРСЛАМБЕКОВ, Г. Д. БАГРАТИШВИЛИ, З. Р. МЕНТЕШАШВИЛИ,
 Л. Н. МОСИДЗЕ, И. Г. НАХУЦРИШВИЛИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕРМАНИЯ С ПАРАМИ ВЛАЖНОГО ГИДРАЗИНА

В предыдущих работах нами показано, что взаимодействие германия с парами гидразина в интервале температур 675—725° приводит к образованию на его поверхности порошкообразного нитрида германия [1, 2]. Состав и структура продукта реакции не зависят от присутствия в гидразине малых количеств воды. Однако в то время,

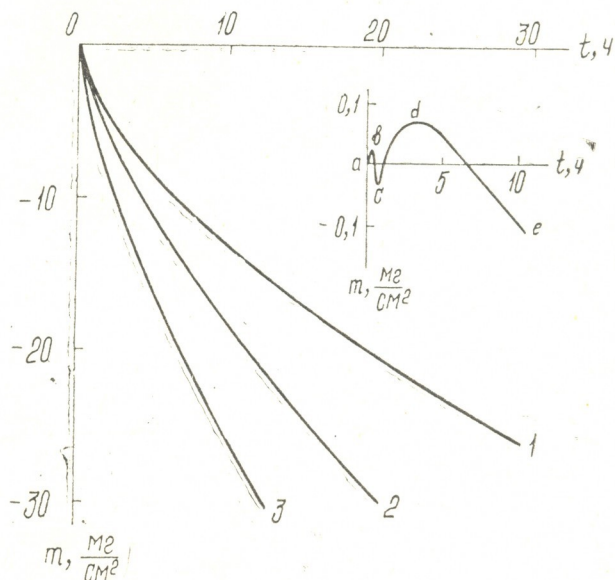


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия германия с парами влажного гидразина при температурах: 1—700°, 2—725°, 3—750°. На вставке — кинетическая кривая взаимодействия германия с парами безводного гидразина при температуре 725°.

как при испарении полученного нитрида в среде безводного гидразина ($n_D^{20} = 1,471$) сублимируется пленка аморфного нитрида германия, при использовании влажного гидразина состав конденсата соответствует нестехиометрическому оксинитриду германия.

В настоящей работе изучена кинетика взаимодействия монокристаллического p -Ge (III) с удельным сопротивлением 35 Ом·см с парами гидразина, содержащего ~ 3 вес.% воды ($n_D^{20} = 1,463$). Исследование проводилось в интервале температур 600—800° методом непрерывного взвешивания образца на вмонтированных в вакуумной

установке быстродействующих микровесах с автоматической электромагнитной компенсацией изменения веса навески (чувствительность весов 10^{-6} г). Впускное давление паров гидразина составляло $2,1 \cdot 10^3$ Па.

На рис. 1 представлены типичные экспериментальные кинетические кривые взаимодействия германия с парами влажного гидразина, которые формально можно описать уравнениями типа

$$m = \frac{m_0}{t_0} \sqrt{t^2 + 2t_0 t},$$

где m — изменение веса образца, t — время, m_0 и t_0 — постоянные.

Характерным свойством рассмотренных кинетических кривых является их существенное отличие от соответствующих кинетических кривых, полученных при использовании безводного гидразина, на которых в определенных температурных и временных интервалах четко выражены участки, относящиеся к разным стадиям реакции. Это видно из рис. 1, где участок abc соответствует накоплению и испарению легколетучего продукта реакции (возможно Ge_3N_2), а участок cde — росту на поверхности германия нитридной фазы (Ge_3N_4) с одновременным его испарением [3].

Второе характерное различие между процессами взаимодействия германия с парами безводного и влажного гидразина заключается в резком увеличении убыли веса образца в последнем случае. Так, из рис. 1 видно, что за 10 часов взаимодействия германия с парами безводного и влажного гидразина при температуре 725° изменение веса возрастает на два порядка. Этот факт, по-видимому, связан с известной активной ролью молекул воды в процессах взаимодействия с поверхностью твердых тел [4]. В частности, для реакции окисления германия парами воды легко допустить образование летучей фазы GeO . Следует отметить, что методами ИК- и Оже-спектроскопии, а также масс-спектрометрии вторичных ионов кислород обнаружен нами в конденсате, представляющем собой, как указано выше, оксинитрид германия.

Интенсивное травление поверхности германия в среде паров влажного гидразина является причиной размытия кинетической кривой, на которой уже невозможно выделить отдельные стадии сложного процесса азотирования германия на фоне большого общего убыли веса образца.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 29.12.1980

З. არსლანბეკოვი, ზ. ბაბრატიშვილი, ზ. მენთეაშვილი,
ლ. მოსიძე, ი. ნახუცრიშვილი

გერმანიუმის ურთიერთქმედება ნესტიანი ჰიდრაზინის ორთქლთან

რეზიუმე

შესწავლილია გერმანიუმისა და ნესტიანი ($3\% H_2O$) ჰიდრაზინის ორთქლის ურთიერთქმედება $600-800^\circ$ ტემპერატურულ უბანში უწყვეტი მიკროაწონვის მეთოდით. დადგენილია, რომ რეაქცია ხასიათდება ორი რიგით მეტი წონის კარგვით, ვიდრე უწყლო ჰიდრაზინის არეში, რაც გაპირობებულია წყლის მოლეკულების აქტიური როლით ურთიერთქმედების პროცესში.

THE INTERACTION OF GERMANIUM AND THE VAPOURS OF THE HUMID HYDRAZINE

Summary

Kinetic of monocrystal n—Ge(III) ($\rho=35 \text{ Ohm.cm}$) interaction with the vapours of humid hydrazine (3% H_2O) has been investigated by continuous microweighing method in the temperature range 600—800°.

The obtained experimental curves, formally described by hyperbolic type equations, show the intensive etching of germanium surface, caused by the active role of water molecules in the interaction process.

It's impossible to make out the space of different stages of the nitrogenation reaction observed on kinetic curves of germanium interaction with the vapours of humid hydrazine ($n_D^{20} = 1.463$), because of comparatively high losing of specimen.

While the evaporating of reaction product—crystal germanium nitride—in the medium of humid hydrazine the layer of amorphous germanium oxinitride is sublimated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Багратишвили Г. Д., Джанелидзе Р. Б., Курдиани Н. И., Саксаганский О. В., Микроэлектроника, т. 2, вып. 2, 1973, с. 173—177.
2. Багратишвили Г. Д., Джанелидзе Р. Б., Нахуцришвили И. Г., Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т. 12, № 4, с. 272—276.
3. Арсламбеков В. А., Багратишвили Г. Д., Джанелидзе Р. Б., Ментешашвили З. Р., Нахуцришвили И. Г., Сообщения АН ГССР, т. 131, № 5, 1988.
4. Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия (под ред. Бургера Р. и Донована Р.). М.: Мир, 1969, с. 451.

УДК 621.357.7

И. Г. ШАВОШВИЛИ, З. Г. КАТРАНОВА

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ранее [1] было установлено, что при электролизе марганец-аммонийного электролита, содержащего добавки селенат-иона и мелко-дисперсных частиц диоксида кремния и каолина, возможно получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с марганцевой матрицей.

В настоящей работе изучено влияние состава электролита и температуры на процесс электроосаждения марганцевых композиционных покрытий (МКП).

Электролиз проводили в термостатированных растворах, приготовленных из солей квалификации ч, с использованием анодов и катодов соответственно из свинца и стали. В раствор объемом 500 мл вводили добавки (10 г/л) каолина и диоксида кремния, дисперсность которых составляла соответственно 3—5 мкм и 10—15 мкм. Опыты проводили при катодной плотности тока 4 А/дм² в условиях постоянного перемешивания электролита, обеспечивающего пребывание мелкодисперсных добавок во взвешенном состоянии и постоянную величину рН=6,5. Содержание композиционных частиц в МКП определяли весовым методом.

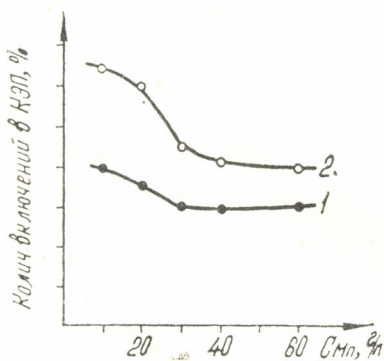


Рис. 1. Зависимость содержания дисперсных частиц в КЭП от концентрации ионов марганца в электролите состава (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 150, Na_2SeO_4 — 0,37; с добавкой: 1 — диоксида кремния, 2 — каолина.

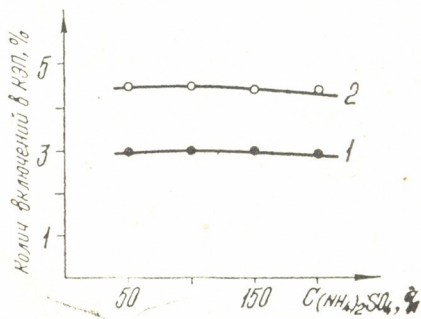


Рис. 2. Зависимость содержания дисперсных частиц в КЭП от концентрации сульфата аммония в электролите состава (г/л): Mn^{2+} — 30, Na_2SeO_4 — 0,37, с добавкой: 1 — диоксида кремния, 2 — каолина.

На рис. 1 приведены данные по влиянию концентрации ионов марганца в электролите на химический состав МКП. Видно, что при одинаковой концентрации ионов и композиционных добавок в раство-

რე содержание каолина в осадке заметно выше, чем содержание диоксида кремния, причем это различие возрастает по мере снижения концентрации ионов марганца в растворе. Можно предположить, что более высокое содержание каолина в МКП обусловлено низкой дисперсностью этой композиционной добавки. С другой стороны из опытных данных следует, что уменьшение концентрации ионов марганца в растворе с 60 г до 10 г/л благоприятствует повышению содержания в МКП композиционных частиц, однако при этом выход по тону марганца в содержащих диоксид кремния МКП снижается с 85% до 67%, а в каолин — содержащих МКП до 64%.

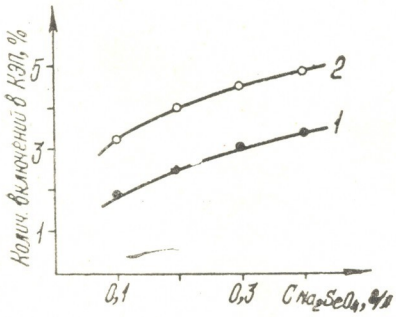


Рис. 3. Зависимость содержания дисперсных частиц в КЭП от концентрации селената натрия в электролите состава (г/л): $Mn^{2+} - 30, (NH_4)_2SO_4 - 150$; с добавкой: 1—диоксида кремния, 2—каолина.

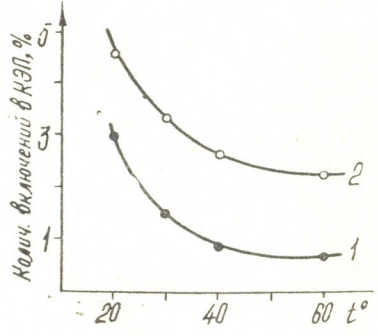


Рис. 4. Зависимость содержания дисперсных частиц в КЭП от температуры электролита состава (г/л): $Mn^{2+} - 30, (NH_4)_2SO_4 - 150, Na_2SeO_4 - 0,37$; с добавкой: 1—диоксида кремния, 2—каолина.

Было найдено, что изменение концентрации сульфата аммония практически не влияет на химический состав МКП (рис. 2). В то же время, согласно данным рисунка 3, повышение концентрации селената натрия сопровождается ростом содержания композиционных частиц в МКП. Из данных аналитических определений следует, что одновременно возрастает и содержание совключенного в осадок селена.

Аналогично тому, как это было найдено при получении других композиционных электрохимических покрытий [2], повышение температуры электролита сопровождается снижением содержания композиционных частиц в МКП (рис. 4). Одновременно снижается и содержание совключенного в осадок селена.

С учетом полученных данных можно предположить следующие оптимальные условия электроосаждения марганцевых композиционных покрытий. Электролит состава, г/л: $MnSO_4 \cdot 5H_2O - 140, (NH_4)_2SO_4 - 150, Na_2SeO_4 - 0,37$; диоксид кремния, каолин — 10; pH = 6—7, температура — 20—25°.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 25.02.1987

ი. შავროშილი, ზ. კატრანოვა

ელექტროლიტის შედგენილობისა და ტემპერატურის გავლენა მანგანუმის კომპოზიციური დანაფარების ელექტროგამოლექვაზე, ელექტროლიტში წვრილდისპერსული ნაწილაკების — სილიციუმის ორქანგისა და კაოლინის თანაობისას.

შესწავლილია ელექტროლიტის შედგენილობისა და ტემპერატურის გავლენა მანგანუმის კომპოზიციური დანაფარების ელექტროგამოლექვაზე, ელექტროლიტში წვრილდისპერსული ნაწილაკების — სილიციუმის ორქანგისა და კაოლინის თანაობისას.

დადგენილია, რომ მანგანუმის კომპოზიციური დანაფარების ქიმიურ გენილობაზე არსებით გავლენას ახდენს ელექტროლიტში მანგანუმისა და სელენიუმის კონცენტრაცია.

I. G. SHAVOSHVILI, Z. G. KATRANOVA

THE EFFECT OF ELECTROLYTE COMPOSITION AND TEMPERATURE ON ELECTROPRECIPITATION OF MANGANESE COMPOSITE COATING

Summary

The effect of composition and temperature of electrolyte on the electro-precipitation of manganese composite coatings, in the presence of small-dispersed particles of silicic dioxide and caolin, has been studied.

It has been established, that chemical structure of manganese composite coatings is mostly affected by concentration of manganese and selenium ions in electrolyte.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шавошвили И. Г., Катранова З. Г., Агладзе Т. Р. Тезисы докладов IX Всесоюзной н/т конференции «Гальванотехника-87», Казань, 1987, 94.
2. Сайфулин Р. С. Композиционные покрытия и материалы, М.: Химия, 1977, 272 с.

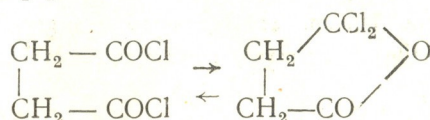


УДК 541.127

М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛЬЧАТО-ЦЕПНОЙ ТАУТОМЕРИИ

Важным представителем таутомерных превращений является кольчато-цепная таутомерия. Ниже приведен пример таутомерного превращения хлорангидридов 1,4-дикарбоновых кислот в циклическую псевдоформу [1]:



Разработана методика записи органических молекул в виде квадратных симметричных матриц, диагональными элементами которых являются порядковые номера входящих в молекулу химических элементов, недиагональными элементами — кратность химических связей (ПНС-матрицы) [2, 3]. В рамках данного подхода запись вышеприведенной реакции имеет вид:

$$\begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{cccccccccccc}
 17 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 17 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
 \end{array} \right) \rightarrow \\
 \left(\begin{array}{cccccccccccc}
 8 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 6 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 17 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 17 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

Рассмотрим выражение:

$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_i,$$

где: Δ_i — значение детерминанта ПНС — матрицы реагента; Δ_f — значение детерминанта ПНС — матрицы продукта реакции; Δ_r — изменение значения детерминанта ПНС — матрицы в процессе таутомерного превращения. Расчеты показывают, что для данного процесса:

$$\Delta_r = 7780764 - 7427376 = 353388 > 0$$

Аналогичные результаты получены и для некоторых других процессов кольчато-цепной таутомерии — значение детерминанта ПНС-матриц для кольчатой формы больше значения детерминанта ПНС-матриц для открытой формы. Таким образом, можно заключить что переход ациклической формы в циклическую сопровождается увеличением детерминанта ПНС-матриц.

Тбилисский государственный университет

Поступило 20.10.1986

მ გვერდითელი

ციკლურ-ჯაჭვური ტაუტომერიის ალგებრული დახასიათება

რეზიუმე

შემუშავებულია ორგანული ნაერთების ჩაწერის მეთოდი კვადრატულ-სიმეტრიული მატრიცების სახით. ამ მეთოდის ფარგლებში ჩატარებულია ციკლურ-ჯაჭვური ტაუტომერიის ალგებრული დახასიათება.

M. I. GVERDTSITELI

ALGEBRAIC CHARACTERISTICS OF RING-CHAIN TAUTOMERISM

Summary

The algebraic method of organic compounds writings in terms of square simmetric matrix was worked out; the diagonal elements of which are the ordinal numbers of chemical elements, but nondiagonal elements — multiplicity of chemical bonds.

Algebraic characteristic of ring-chain tautomerism was given in terms of this method.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

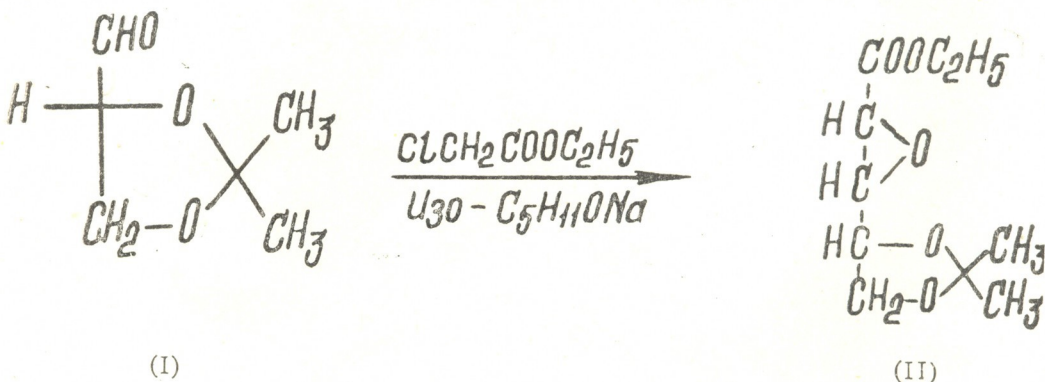
1. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: изд. «Мир», 1975, 128.
2. Гвердцители М. И. Принципы номенклатуры органических соединений. Тбилиси: изд. ТГУ, 1983, 58.
3. Гвердцители М. И., Девдариани Р. О. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, 12, № 3, 231.

УДК 547.45

Р. А. ГАХОКИДЗЕ, Н. С. ИТРИАШВИЛИ, М. О. ЛАБАРТКАВА

СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2,3-ЭПОКСИ-4,5-О-ИЗОПРОПИЛИДЕН-D-РИБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Показано, что 2,3-о-изопропилиден-D-глицеральдегид (I) реагирует с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в модифицированных условиях реакции Дарзана [1] с образованием эфира 2,3-эпокси-4,5-о-изопропилиден-D-рибоновой кислоты (II). В качестве конденсирующего агента использовали изоамилат натрия.



Состав и строение эфира (II) доказаны данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^{13}C спектров.

Указанная реакция представляет интерес для получения эпоксипроизводных альдоновых кислот из альдоз с удлинением углеродного скелета.

Этиловый эфир 2,3-эпокси-4,5-изопропилиден-D-рибоновой кислоты. К изоамилату натрия (из 2,2 г NaOH и 40 мл изоамилового спирта) добавляли смесь 5 г (0,038 моль) 2,3-о-изопропилиден-D-глицеральдегида [2] и 6,4 г (0,052 моль) этилового эфира монохлоруксусной кислоты [3]. Реакционную смесь перемешивали 20 часов при комнатной температуре, затем кипятили в течение 3 часов. Низкокипящие вещества отгоняли на водоструйном насосе при 40—45°C. Полученную смесь выливали в 200 мл ледяной воды, подкисляли уксусной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки промывали водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, вновь водой и насыщенным раствором хлорида натрия. Эфир упаривали водоструйным насосом. Полученную смесь отгоняли в вакууме. При 78—80°C (6 мм) получали эфир (II), который очищали колончатой хроматографией на силикагеле L 40/100 мкм, элюент — хлороформ. Получали 3,3 г сиропа, выход 41%. $[\alpha]_D^{20} + 14,8^\circ$ (с 0,234, хлороформ). Найдено, %: С 55,34; Н 7,81. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 55,55; Н 7,41.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 1730 (C=O), 1135 и 1265 (—CH—CH—), 1080



(C—O—C). Спектр ЯМР ^{13}C (δ, м. д., CCl_4): 167,7 (C^1), 52,7 (C^2), 52,4 (C^3), 68,3 (C^4), 63,1 (C^5), 26,6; 26,35 [C , $(\text{CH}_3)_2\text{C}$]. 109,8 ($\begin{matrix} \text{—O—} \\ | \\ \text{—O—} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$).

Контроль протекания реакций и чистоты полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках с силикагелем LC 5/40 мкм, содержащим 13% гипса. ИК спектр снят на приборе UR-20 (вазелин), ЯМР ^{13}C спектр снят на приборе «Bruker WM-250».

Тбилисский государственный
университет

Поступило 16.01.1987

რ. ბახოკიძე, ნ. იტრიაშვილი, მ. ლაბარტკავა

2,3-ეპოქსი-4,5-0-იზოპროპილიდენ- D -რიბონის მჟავას ეთილის
ეთერის სინთეზი

რეზიუმე

დადგენილია, რომ 2,3-0-იზოპროპილიდენ- D -გლიცერალდეჰიდის კონდენსაციით მონოქლორმარმეჟავას ეთილის ეთერთან დარზანის მოდიფიცირებულ პირობებში წარმოიქმნება 2,3-ეპოქსი-4,5-0-იზოპროპილიდენ- D -რიბონის მჟავას ეთილის ეთერი.

R. A. GAKHOKIDZE, N. S. ITRIASHVILI, M. O. LABARTKAVA

SYNTHESIS OF ETHYL ESTER OF 2,3-EPOXY-4,5-O-ISOPROPYLIDENE-D-RIBONIC ACID

Summary

Ethyl ester of 2,3-epoxy-4,5-o-isopropylidene-D-ribonic acid was obtained by the condensation of 2,3-o-isopropylidene-D-glyceraldehyde with ethyl ester of monochloroacetic acid in modified conditions of Darzan reaction.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брюсова Л. Я., Огородникова Е. А. Синтезы душистых веществ. Сборник статей 1927—1929 гг. Пищепромиздат, 1939, с. 85—88.
2. Veig E., Fisher H. O. J. Biol. Chem., 1939, 128, 463.
3. Препаративная органическая химия, М.: Госхимиздат, 1959, с. 361.



ჰ რ მ ნ ი კ ა

1988 წლის 19—21 ოქტომბერს ქ. თბილისში სოციალისტური ქვეყნების მონაწილეობით ჩატარდა სამეცნიერო კონფერენცია, რომელიც მიქძღვნა ბუნებრივი ცეოლითების კვლევასა და გამოყენებას. კონფერენცია ორგანიზებულ იქნა საკავშირო მეცნიერებათა აკადემიის ადსორბციის სამეცნიერო საბჭოს, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. გ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ა. ი. ჯანელიძის სახელობის გეოლოგიური ინსტიტუტის საწარმოო გაერთიანება „საქსამთოქიმიის“, თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის, ვ. ი. ლენინის სახელობის საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის, საქართველოს ჯანმრთელობის დაცვის სამინისტროს ქრომატოგრაფიული ცენტრის, დ. ი. მენდელეევის სახელობის საკავშირო ქიმიური საზოგადოების საქართველოს რესპუბლიკური გამგეობის მიერ. კონფერენციის მუშაობაში მონაწილეობა მიიღო საბჭოთა კავშირისა და სხვა სოციალისტური ქვეყნების: ბულგარეთის სახალხო რესპუბლიკის, გერმანიის დემოკრატიული რესპუბლიკის, ვიეტნამის სოციალისტური რესპუბლიკის, კუბის რესპუბლიკის, უნგრეთის სახალხო რესპუბლიკის, რუმინეთის სოციალისტური რესპუბლიკის, ჩეხოსლოვაკიის სოციალისტური რესპუბლიკის აკადემური და დარგობრივი ინსტიტუტების, უმაღლესი სასწავლებლების, სამრეწველო და სოფლის მეურნეობის დაწესებულებების 200 ორგანიზაციის 380 წარმომადგენელმა. მუშაობდა 4 სექცია. კონფერენცია შესავალი სიტყვით გახსნა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსმა გ. ციცივილიძემ.

კონფერენციაზე მოსმენილ იქნა 300-ზე მეტი მოხსენება გეოლოგიის, მინერალოგიის, ცეოლითების მოპოვების, მოდიფიცირების და თვისებების კვლევის მიმართულებით, ნაჩვენებია მრეწველობასა და სოფლის მეურნეობაში მათი გამოყენების მაღალი ეფექტურობა და პერსპექტიულობა. განხილული იქნა ფიზიოლოგიასთან, ბიოლოგიასთან, ეკოლოგიასა და ბუნების დაცვასთან დაკავშირებული საკითხები. დიდი ინტერესით იქნა მოსმენილი მიმოხილვითი ხასიათის მქონე პლენარული მოხსენებები. ყველა მოხსენების ირგვლივ გაიმართა გაცხოველებული კამათი.

კონფერენციამ უჩვენა, რომ სოციალისტურ ქვეყნებში მიმდინარეობს ბუნებრივი ცეოლითების შესწავლისა და ტექნოლოგიური შეფასების ინტენსიური სამუშაოები.

მონაწილეთა მიერ ხაზგასმული იყო დიდი მნიშვნელობა ჩატარებულ კონფერენციისა, რომელმაც ხელი შეუწყო სოციალისტური ქვეყნების მეცნიერთა, მრეწველობის და სოფლის მეურნეობის მუშაკების მრავალწლიანი გამოკვლევების შედეგების შეჯამებას, გამოცდილების ფართო გაზიარებას და შემდგომი სამეცნიერო-კვლევითი და გამოყენებითი სამუშაოების ჩატარების პერსპექტივების განხილვას.

კონფერენციამ მიიღო შესაბამისი გადაწყვეტილება.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЧЕТЫРНАДЦАТОГО ТОМА

А

- Абашидзе Т. Д. №4,
 272
 Абрамова И. М. № 3,
 138
 Абуладзе М. К. № 1, 75
 Авалиани А. Ш. № 1,
 38; № 3, 235
 Агладзе Р. И. № 1, 53
 Азатын В. В. № 3, 207
 Акимов В. К. № 1, 18;
 № 3, 174; № 4, 251
 Акобия М. М. № 2, 154
 Алания М. Д. № 1, 73
 Андроникашвили Т. Г.
 № 3, 229; № 4, 276;
 № 4, 304
 Анели Д. Н. № 1, 35
 Анджапаридзе Д. И.
 № 1, 18; № 3, 174;
 № 4, 251
 Арсламбеков В. А. № 4,
 307

Б

- Багдавадзе Д. И. № 3,
 198
 Багратишвили Г. Д.
 № 4, 272
 Байрамашвили И. А.
 № 2, 123
 Байдошвили О. С. № 2,
 157
 Бакурадзе Р. Ш. № 3,
 217
 Балкаров А. М. № 4,
 259
 Барабадзе Ш. Ш. № 1,
 78
 Бараташвили И. Б.
 № 2, 117; № 4, 307
 Бандалова М. М. № 2,
 139
 Бенашвили Е. М. № 2,
 157
 Басман А. Р. № 2, 139
 Безарашвили Г. С. № 1,
 75

- Беришвили Л. А. № 2,
 151
 Броучек Ф. И. № 2, 151;
 № 3, 232; № 4, 247;
 № 4, 300
 Буачидзе М. А. № 2,
 105
 Буркиашвили Н. О.
 № 4, 304

В

- Васильева В. А. № 3,
 183
 Вассерман И. Э. № 1,
 59
 Вardосанидзе Г. О. № 1,
 65
 Вачнадзе В. А. № 2, 113

Г

- Газашвили Т. Ш. № 3,
 229
 Гаприндашвили В. Н.
 № 1, 12
 Галуашвили Ж. С. № 1,
 42
 Гасвиани Н. А. № 3,
 211
 Гачава Н. С. № 1, 48
 Гахокидзе Р. А. № 4,
 315
 Гвасалия Л. И. № 2,
 147; № 3, 224
 Гвахария В. Г. № 2, 87
 Гвахария Т. А. № 2, 87
 Гвелесиани Г. Г. № 2,
 117; № 3, 198
 Гвердцители М. И. № 1,
 71; № 3, 238; № 4,
 313
 Гвердцители Д. Д. № 1,
 78
 Гигаური Р. Д. № 2, 87
 Гогоадзе Л. Ш. № 4,
 247
 Гогитидзе Н. М. № 4,
 276
 Гогичайшвили Т. М.
 № 4, 283

Д

- Далакишвили Ц. М.
 № 4, 267
 Дзигвашвили Т. Р. № 2,
 98
 Дзоценидзе З. Г. № 1,
 75; № 3, 207
 Делибашвили С. В. № 1,
 53
 Девдариани Р. О. № 1,
 71
 Деметрашвили Р. А.
 № 3, 232
 Джмухадзе З. Д. № 1,
 38; № 3, 235
 Джобава Д. Ш. № 2,
 123
 Джабишвили Н. А.
 № 3, 173
 Джибладзе Л. И. № 4,
 263
 Джапаридзе К. К. № 4,
 294
 Джапаридзе Л. Н. № 4,
 283
 Джакели Э. З. № 2, 123
 Долоидзе А. В. № 2,
 48
 Донина Р. М. № 2, 129

З

- Зардалишвили О. Ю.
 № 3, 229; № 4, 280
 Зевин М. Я. № 1, 42
 Зотова Л. Г. № 2, 109

И

- Иосава И. Г. № 4, 294
 Итришвили Н. С. № 4,
 315

К

- Калмахелидзе Х. Б.
 № 4, 247
 Какришвили Н. Д.,
 № 4, 276
 Калининкова И. Л.
 № 4, 297
 Кацадзе Н. В. № 4, 300
 Катранова З. Г. № 4, 310

Камьянов В. Ф., № 1,
26; № 3, 193
Каргаретели Л. Н. № 3,
173
Каджилашвили Х. К.
№ 2, 154
Кемертелидзе Э. П.
№ 4, 267
Кикодзе К. О. № 3,
229, № 4, 280
Кикнадзе Л. О. № 2,
109
Киперман С. Л. № 2, 98
Кобидзе М. Н. № 1, 48
Костиюковский М. М.
№ 2, 98
Козлов Г. В. № 2, 92;
№ 3, 183; № 4, 259
Кочочашвили Т. В. № 3,
207
Кочиашвили Л. Ш. № 4
247, № 4, 300
Крупеникова А. Ю.
№ 4, 280
Купрашвили Б. Г. № 1,
26; № 3, 193
Кулუმбегашвили В. А.
№ 1, 7

Л

Ландия М. В. № 3, 173
Лабарткава М. О. № 4,
315
Лебедев А. К. № 3,
193
Лонгурашвили Н. Т.,
№ 3, 188
Ломадзе И. А. № 2, 139
Лордкипанидзе Д. Н.
№ 1, 75

М

Мамагулашвили В. Г.
№ 1, 75
Мгалоблишвили З. И.
№ 2, 87
Мгеладзе В. С. № 3,
188
Меликадзе Л. Д. № 1,
26
Ментешашвили З. Р.
№ 4, 307
Мдивнишвили О. М.
№ 2, 129
Мзареулишвили Н. В.
№ 3, 167
Микадзе Ш. Г., № 1, 7
Миндин В. Ю. № 1, 42

Микитаев А. К. № 2,
92; № 4, 259
Михалевич Е. И. № 2,
113
Модებაдзе О. Е. № 1,
59; № 4, 287
Морчиладзе З. Н. № 2,
109
Мосидзе Л. Н. № 4,
307
Мучандзе Н. Н. № 4,
297
Мchedlishvili X. G. № 4,
247

Н

Надирадзе А. А. № 2,
117
Натидзе В. П. № 3,
167
Нахуцришвили И. Г.
№ 4, 307

О

Озвашвили Е. Д. № 4,
254
Омиадзе И. С. № 2, 117
Остроумов Э. А. № 1, 7
Осипова Н. А. № 4, 304
Орлова О. В. № 2, 151;
№ 3, 232

П

Парджикия Д. С. № 4,
263
Пейкришвили Г. М.,
№ 2, 147
Прибылов А. А. № 4,
297

С

Сакварелидзе Т. Н. № 1,
68
Сакодынский К. И. № 4,
304
Самсония Ш. А. № 2,
92; № 3, 183; № 4,
259
Сараджишвили Л. А.
№ 4, 254
Саруханишвили А. В.
№ 1, 42
Семья Г. В. № 1, 30
Серпинский В. В. № 4,
297
Сидамонидзе Ш. И.
№ 2, 135
Сихарулидзе Н. Г. № 2,
147

Сивиритов П. П. № 3,
193
Силагадзе М. Д. № 2,
135
Смирнова О. В. № 2,
92
Станкевич И. В. № 3,
217
Супаташвили Д. Г. № 3,
211

Т

Табашидзе Н. И. № 1,
30
Тавадзе Л. Ф. № 2, 139
Теплицкая Т. А. № 1,
30
Торонджадзе Д. Д. № 1,
18; № 4, 251
Топчиашвили М. И. № 1,
35
Топуридзе Л. Ф. № 2,
143

У

Уридия Л. Я. № 2, 129

Х

Харчиладзе И. В. № 1,
38; № 3, 235
Харсон М. С. № 2, 98
Хецуриани Н. Т. № 2,
143
Хитири Г. Ш. № 2, 143
Хухуния Ц. В. № 2, 87

Ц

Цалоева Н. Г. № 2, 92
Цагарейшвили Д. Ш.
№ 2, 123; № 3, 198;
№ 4, 272
Цагарейшвили Г. В. № 2,
123
Цицишвили Г. В. № 2,
135; № 3, 229, № 4,
280; № 4, 297
Цикаридзе Т. С. № 2,
139
Цискаришвили П. Д.
№ 4, 294

Цкалобадзе М. А. № 1,
12
Цхадая Р. А. № 3, 198
Цхадая Д. О. № 4, 300

Ч

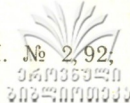
Чавчанидзе М. А. № 3,
224
Чантурия М. Д. № 4,
263
Чачуа Н. Д. № 1, 65
Чахунашвили Т. А. № 4,
283
Чивадзе Г. О. № 1, 22

Чирикадзе Г. Г. № 1,
65; № 2, 154
Чешмариташвили М. Г.
№ 2, 154
Чхайдзе М. Б. № 2, 109

Ш

Шавошвили И. Г. № 4,
304
Шарабидзе Ц. Т. № 4,
247
Шенгелия Дж. Г. № 1,
53
Щецирули Г. И. № 1,
22

Шогенов В. Н. № 2, 92,
№ 3, 183



Э

Эдиберидзе Д. В. № 3,
188
Эсакия К. Е. № 4, 254
Эсайашвили Л. Н. № 4,
287

Я

Явич П. А. № 2, 113

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны четко и аккуратно от руки чернилами или тушью. Особое внимание следует обратить на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита: заглавные буквы 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 напечатанном 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 по форме ВИНТИ.

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

6³⁸/24



ՀԱՅԿԵՅԻՒՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

Цена 90 коп.

Индекс 76203

100-8