

CHEMICAL SERIES



784-5/2
1991/2

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF GEORGIA

ქიმიკა
სერია
ХИМИЧЕСКАЯ

36

1991 N1 - თბილისი - თბილისი
- TBILISI - TOM
VOL.

17

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
(Сакартвелოს მეцნიერებათა академиის მაცნე)
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 17, № 1
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

თბილისი
ТБИЛИСИ

„მეცნიერება“
«МЕЦНИЕРЕБА»

1991

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

Известия АН Грузии
© Серия химическая, 1991

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Б. Григалашвили

Сдано в набор 27.12.90. Подписано в печать 26.02.91
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт. 5,8 уч.-изд. л.
Тираж 1100 экз. Заказ 3176. Цена 1 руб.

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

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

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი,
ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, შ. ხალამონიძე,
ე. ქემერტელიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ცი-
ციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ. ჭაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალის სპონსორია ს/გ „სამთო ქიმი“

Спонсор журнала ПО «Грузгорнохимпром»

შინაარსი

არამრგანული და ანალიზური ძიება

კულუშბეგაშვილი ვ., ოსტროუმოვი ე., ხრამოვი ს. N-ცინამოიდენი- ნილპიდროქსილამინი, როგორც რეაგენტი სპილენძის დაღეჭვის, გამოყოფისა და გრაფიმეტრული განსაზღვრისათვის	12
ოზიაშვილი ე., პერტაიან, ესაკია კ. ბორის ჰალოგენიდებში უნგზადი- სა და აზოტის ქრომატოგრაფიული განსაზღვრა	17
გიგაური რ., გვახარია ვ., ვაჩნაძე ე., დოლიძე ლ., გიგაური რ. ნატრიუმის დიოთარსენატის დეჟანგვის საკითხისათვის	21

ორგანული ძიება

ხანანაშვილი ლ., ახობაძე დ., ოტიაშვილი დ., ანდრონიკაშვი- ლი გ., გიორგობიანი გ. 1-ვინილ -1, 5, 5-ტრიმეთილ -3, 3, 7, 7-ტეტრა- ფენილციკლოტეტრასილოქსანის სინთეზი და პოლიმერები მის ბაზაზე	23
პაპავა გ., გავაშვილიძე ე., აფხაზავა ი., მაისურაძე ნ., დოხტუ- რნიშვილი ნ., გელაშვილი ნ. ფთალიდური და ფთალიმიდური ჯგუფე- ბის შემცველი ბისფენოლების ოქსიპროპილირება	27
წიკლაური გ., შალაშვილი ა., რაქვიაშვილი ნ., ციციშვილი ვ. ეროციტრინი და ჰესპერიდინი ლიმონ დიოსკურიას ნაყოფის კანიდან	34

ფიზიკური ძიება

ციციშვილი გ., ბარნაბიშვილი დ., ოქროპირიძე ც., საბელა- შვილი შ., გოგოძე ნ., წიბახაშვილი გ., ჩხაიძე ე. ასანანს მონტ- მორილონიტური თიხის საბადოს ახალი უბნების კომპლექსური გამოკვლევა .	35
კორძახია თ., ეპრიკაშვილი ლ., კალინიჩევი ა., ანდრონიკა- შვილი თ. სპირტი — წყალი ბინარული ნარევის აღსორბტვითა საქართველოს ადგილმდებარეობის ძველის ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინობტილოლო- შემცველი ტუფებით	47
სტრილჩუკი ლ., ბანახი ო. ტუტემიწამეტალების მაღალშემცველი Y ტიპის ციოლითების ქრომატოგრაფიული თვისებები	52
ბაღდავაძე ჯ., წამალაიძე ლ., გველესიანი გ. მანგანუმის ქვეყანვის ნაწირობითი აღდგენის თერმოდინამიკა დაბალ წნევებზე	59

ბეჰნოლოგია

ჯაფარიძე კ., იოსავა ი., თარაშვილი ნ., კარსანიძე ს. აზოტქე- ვას კონცენტრაციის გავლენა ლიბტობიოლოთის უნგვის პროდუქტების გამოსა- ვალსა და თვისებებზე	60
გაფრინდაშვილი ვ., ჯაოშვილი ო., ლაშხი ბ., ვაწაძე ზ., ქერქა- ძე ჯ., რუხაძე ვ., გოგორიშვილი რ. ლითონის გამოწვის პრო- ცესის გამოკვლევა	70
ბათიაშვილი მ., სოხაძე ი., ჩხაიძე მ. ტემენიტის მთის ქანების ნარჩენ- ებით შეესებული დაბალი წნევის პოლიეთილენის თვისებების გამოკვლევა . . .	74

მოკლე წერილები

მდიენიშვილი ო. შუკაკიძე ნ., ხაჩმანუკიანი მ. ამიერკავკასიის ციოლითშემცველი ტუფების გამოდრების გამოკვლევა	76
ჯიბუტი ლ., გამზიანი გ., გვერდწითელი მ. ოჯახების გენერაცია ორ- განულ ნაერთთა ჰომოლოგიურ რიგებში	79

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Храмов С. В. N-цин- намоилфенилгидроксилами, как реагент для осаждения, отделения и гравиметрического определения меди	7
Озиацвили Е. Д., Пертая Н. В., Эсакия К. Е. Хроматографическое определение кислорода и азота в галогенидах бора	14
Гигаури Р. И., Гвахария В. Г., Вачнадзе Е. С., Долидзе Л. Д., Гигаури Р. Д. К вопросу окисления дитиоарсената натрия	18

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ханацашвили Л. М., Ахобадзе Д. Ш., Отиашвили Д. В., Ан- дроникашвили Г. Ш., Гиоргобиани Н. Г. Синтез 1-винил- 1,5,5-триметил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксана и полимеры на его основе	26
Папава Г. Ш., Гавашелидзе Э. Ш., Апхазова И. И., Майсура- дзе Н. А., Дохтуришвили Н. С., Гелашвили Н. С. Окси- пропилирование бисфенолов с фталидной и фталимидиновой группиров- ками	30
Циклаури Г. Ч., Шалашвили А. Г., Раквиашвили Н. Р., Цици- швили В. Г., Эрицитрин и гесперидин из кожуры плодов лимона Диоскурия	31

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н., Окропиридзе Ц. М., Гогодзе Н. И., Сабелашвили Ш. Д., Цибахашвили Г. Г., Чхаидзе Э. В. Комплексное исследование монтмориллонитовых глин из вновь разведанных участков месторождения Аскана	40
Кордзахия Т. Н., Эприкашвили Л. Г., Калинин А. И., Ан- дроникашвили Т. Г. Адсорбция бинарной смеси спирт—вода на катионмодифицированных клиноптилолитсодержащих туфах месторож- дения Дзегви республики Грузия	42
Стрильчук Л. В., Банах О. С. Хроматографические свойства цеолитов типа Y с высоким содержанием катионов щелочноземельных металлов	49
Багдавадзе Д. И., Цамалаидзе Л. В., Гвелесиани Г. Г. Термо- динамика углеродического восстановления закиси марганца при пони- женных давлениях	54

ТЕХНОЛОГИЯ

Джапаридзе К. К., Иосава И. Г., Тарашвили Н. А., Карсани- дзе С. Г. Влияние концентрации азотной кислоты на выход и свойства продуктов окисления липтобиолита	62
Гаприндашвили В. Н., Джаошвили О. А., Лашхи Б. А., Ва- цадзе З. Ш., Керкадзе Д. В., Рухадзе В. В., Гогоришви- ли Р. П. Исследование процесса прокаливания литопона	64
Батиашвили М. С., Сохадзе И. Г., Чхаидзе М. В. Исследование свойств полиэтилена низкого давления (ПЭНД), наполненного отходами переработки тешенитовых горных пород	71

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Мдивнишвили О. М., Шукакидзе Н. Д., Хачманукян М. А. Исследование обогатимости цеолитсодержащих туфов Закавказья	75
Джибути Л. Л., Гамзиани Г. А., Гвердцители М. И. Генерация семейств в гомологических рядах органических соединений	78

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Kulumbegashvili V. A., Ostroumov E. A., Khramov S. V. N-Cynnamoilphenylhydroxylamine — Reagent for Precipitation, Separation and Gravimetric Determination of Copper	12
Oziashvili E. D., Pertaja N. V., Esakia K. E. Chromatographic Determination of Oxygen and Nitrogen in Boron Halogenides	17
Ghigauri R. I., Gvakhariya V. G. Vachnadze E. S., Dolidze L. D., Ghigauri R. D. The Oxidation of Sodium Dithioarsenate	21

ORGANIC CHEMISTRY

Khananashvili L. M., Akhobadze D. Sh., Otiashvili D. V., Andronikashvili G. Sh., Ghiorgobiani N. G. Synthesis of 1-Vinyl-1,5,5-Trimethyl-3,3,7,7-Tetraphenylcyclotetrasiloxane and Polymers on its Base	26
Papava G. Sh., Gavashelidze E. Sh., Apkhazava I. I., Maisuradze N. A., Dokhturishvili, N. S., Gelashvili N. S. Oxypropylation of bisphenols with Phthalide and Phthalimide Groups	30
Tsiklauri G. Sh., Shalashvili A. G., Rakviashvili N. R., Tsitsishvili V. G. Eriocytrine and Hesperidin from Peels of Lemon Fruit Sp. „Dioscuria“	34

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Barnabishvili D. N., Okropiridze Ts. M., Gogodze N. I., Sabelashvili Sh. D., Tsibakhashvili G. G., Chkhaidze E. V. A Complex Study of Montmorillonite Clays from the Recently Explored Plots of Askana Deposits	40
Kordzakhia T. N., Eprikashvili L. G., Kalinichev A. I., Andronikashvili T. G. Adsorption of Alcohol-Water Binary Mixture on Cation-Modified Clinoptilolite Tufts of Dzegvi Deposits	47
Strilchuk L. V., Banakh O. S. Chromatographic Properties of Y Type Zeolites with High Content of Cations of Alkali-Earth Metals	53
Bagdavadze J. I., Tsamalaidze L. V., Gvelesiani G. G. Thermodynamics of Carbonthermal Reduction of Manganese Suboxide at Lower Pressures	59

TECHNOLOGY

Japaridze K. K., Iosava I. G., Tarashvili N. A., Karsanidze S. G. The Influence of Nitrogen Acid Concentration on the Yield and Properties of Liptobilite Oxidation Products	63
Gaprindashvili V. N., Jaoshvili O. A., Lashkhi B. A., Kerkadze J. V., Vatsadze Z. Sh., Rukhadze V. V., Gogorishvili R. P. The Investigation of Lithopone Calcination Process	70
Batiashvili M. S., Sokhadze I. G., Chkhaidze M. V. The Investigation of Low-Pressure Polyethylene Properties Filled with Teshenit Rock Wastes	74

SHORT COMMUNICATIONS

Mdivnishvili O. M., Shukakidze N. D., Khachmanukyan M. A. The Study of Concentration Capacity of Zeolite-Containing Tufts of Transcaucasia	77
Jibuti L. L., Gamziani G. A., Gverdsiteli M. I. Generation of Families in the Homologous Series of Organic Compounds	80

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.21

В. А. КУЛУМБЕГАШВИЛИ, Э. А. ОСТРОУМОВ, С. В. ХРАМОВ

Н-ЦИННАМОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИН КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ, ОТДЕЛЕНИЯ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Проведенные ранее исследования [1—22] показали перспективность применения N-циннамоилфенилгидроксиламина (ЦФГА) для осаждения, разделения и гравиметрического определения ряда металлов. Нами изучены условия осаждения меди, ее определения, а также отделения от некоторых других металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования были приготовлены стандартные и вспомогательные растворы: раствор хлорида меди (примерно 1 мг/мл в расчете на CuO) готовили растворением точной навески металлической меди (99,99%) в HCl (1:1) с прибавлением нескольких капель HNO_3 при слабом нагревании. Полученный раствор упаривали на водяной бане досуха, прибавляли HCl и вновь упаривали досуха до удаления HNO_3 . К сухому остатку прибавляли несколько мл HCl (1:1), растворяли в воде и доводили до точного объема. Титр раствора проверяли гравиметрически хинальдиновой кислотой [23]. Растворы хлоридов кобальта, никеля, кадмия и сурьмы готовили из точных навесок металлов особой чистоты; хлоридов марганца и хрома (III) — х.ч. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CrCl_3 . Указанные растворы готовили из расчета концентрации 10 мг/мл CoO , NiO , CdO , MnO , Cr_2O_3 и Sb_2O_3 ; титр этих растворов принимался по расчету.

Все остальные применявшиеся реагенты были квалификации х.ч. и ч.д.а. Измерение величины pH проводили на приборе «Ионмер ЭВ-74». ИК-спектры препаратов снимали на приборе UR-20. При отделении меди от других металлов величину сорбции их осадками меди определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Хитачи-180» (пламенный вариант). В качестве реагента применяли 2%-ный этанольный раствор ЦФГА, растворимость которого в этаноле при 18° составляет 0,97 г в 100 мл, однако при нагревании до 40—50° растворимость ЦФГА значительно увеличивается, и таким путем получают 2%-ный раствор, из которого после охлаждения до комнатной температуры в течение нескольких часов кристаллы не выделяются. При выделении кристаллов раствор реагента вновь слегка подогревают на водяной бане до растворения кристаллов и используют после охлаждения. В работе [24] авторы указывают, что ЦФГА из растворов количественно осаждает медь в интервале pH 3,5—11, однако, наши предварительные опыты показали, что при pH 3,5 осаждается только ~ 80% меди. Необходимо было выяснить зависимость полноты осаждения меди от величины pH среды.

Опыты были поставлены в следующих условиях: в стаканы емкостью ~ 150 мл помещали 10 мл стандартного раствора CuCl_2 (10,4 мг в расчете на CuO), доводили объем до ~ 100 мл. Т.к. при $\text{pH} > 5$ при нагревании растворов происходит гидролиз, то для его

предотвращения в растворы вводили 0,1 г виннокислого аммония, предварительно убедившись, что он не оказывает влияния на полноту осаждения меди. Требуемую величину pH растворов устанавливали соответствующим прибавлением HCl и NH₄OH, нагревали до ~60—

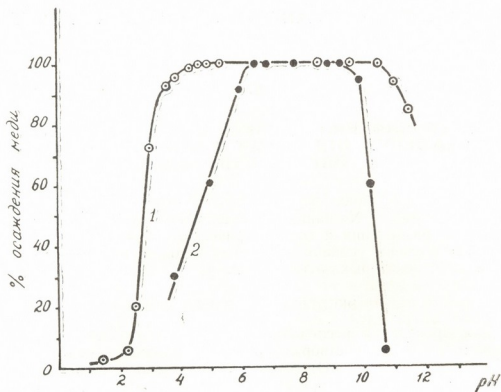


Рис. 1. Зависимость полноты осаждения меди от величины pH. 1. В растворах хлорида с добавлением 0,1 г виннокислого аммония. 2. То же с добавлением 3 г лимоннокислого аммония

70°, и по каплям, при постоянном помешивании, прибавляли по 10 мл этанольного раствора ЦФГА. Для коагуляции осадков стаканы нагревали на водяной бане ~5—10 мин при периодическом перемешивании, и затем, сняв с бани, давали охладиться до комнатной температуры. Осадки отфильтровывали на фильтрах «белая лента», промывали 100 мл горячей воды.

Фильтры с осадками переносили во взвешенные фарфоровые тигли, подсушивали, озоляли на электроплитке и затем прокаливали в муфеле при 800° до постоянного веса CuO. Результаты опытов приведены на рис. 1 (кривая 1). Как видно из приведенных данных, осаждение меди начинается при pH ~1, количественное осаждение происходит в пределах pH—5,5—11,0. При более высокой величине pH осаждение меди не количественное, ввиду образования растворимого соединения. В опытах, где осаждение меди по весовому определению было количественным, для контроля фильтраты и промывные воды проверялись на осаждение меди фотометрически с диэтилдитиофосфатом никеля [25] после разрушения органических веществ упариванием с HNO₃ и H₂SO₄. Проверка показала, что количество меди, остающееся в фильтратах и промывных водах, <0,01 мг CuO.

В предыдущих опытах для осаждения меди количество реагента применяли в значительном избытке; необходимо было установить зависимость полноты осаждения меди от количества прибавляемого реагента. Для этого в стаканы отбирали по 10 мл стандартного раствора CuCl₂ (10,4 мг в расчете на CuO), прибавляли 0,1 г виннокислого аммония, разбавляли водой до ~100 мл, устанавливали pH 7, нагревали до ~60—70° и прибавляли точно отмеренное различное ко-

личество 2%-ного этанольного раствора ЦФГА, проводили осаждение и определение меди, как это указано выше. Опыты показали (табл. 1), что из объема 100 мл для количественного осаждения 10 мг CuO требуется не менее 3 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА. При содержании в том же объеме менее 10 мг CuO необходимо то же количество реагента.

Таблица 1

Влияние количества реагента на полноту осаждения меди
(в каждом опыте взято по 10,1 мг CuO)

Добавлено реагента, мл	Найдено CuO , мг	Ошибка на CuO , мг	Осаждение, %	Найдено CuO в фильтратах, мг
1,0	3,8	-6,3	38,0	Не определено
1,5	5,1	-5,0	51,0	"
2,0	7,8	-2,3	78,0	"
2,5	10,0	-0,1	99,0	≤ 0,15
3,0	10,1	0,0	100,0	≤ 0,01
3,5	10,2	+0,1	100,0	< 0,01
4,0	10,1	0,0	100,0	< 0,01

Для установления максимального количества меди, которое можно осадить из объема ~100 мл, проводили опыты с различными количествами меди при pH 7, применяя для осаждения соответствующее количество реагента. Результаты опытов показали, что из объема 100 мл можно осаждают 1—40 мг в расчете на CuO . При количестве меди более 40 мг получаются очень объемистые осадки, затрудняющие их промывание.

Нужно было выяснить, какое влияние могут оказывать некоторые комплексообразователи, такие как винная и лимонная кислоты и, кроме того, аммонийные соли — NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ранее проведенные предварительные опыты показали, что введение небольших количеств (6,1 г) виннокислого аммония не оказывает влияния на количественное осаждение меди в пределах величин pH 5,5—11,0 (табл. 1; рис. 1, кривая 1). Дальнейшие опыты показали, что присутствие виннокислого аммония до 5 г на 100 мл при pH 7 также не оказывает влияния на полноту осаждения меди. Присутствие аноиново лимонной кислоты (3 г лимоннокислого аммония) сужает интервал pH количественного осаждения меди до 6,5—9,4 (рис. 1, кривая 2). При pH 7 осаждение меди происходит количественно. Опыты показали, что присутствие цитратов до 5 г на 100 мл раствора при pH 7 на количественное осаждение меди влияния не оказывает, также как NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для установления состава соединения меди с ЦФГА были получены препараты путем осаждения при pH 7, с применением минимального количества реагента (во избежание загрязнения осадка избытком реагента, удалить который из осадка промыванием не представляется возможным). Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтрующем тигле, промывали 200 мл горячей воды и высушивали в термостате при 110°. В полученных препаратах элементарным анализом найдено (в %): Cu — 11,75—11,80; C — 66,78—66,86; H — 4,52—4,60; N — 5,15—5,25, что практически соответствует формуле $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, для которой теоретическое содержание элементов рассчитано (в %): Cu — 11,76; C — 66,72; H — 4,47; N — 5,18. Таким образом, ЦФГА с медью дает двузамещенную соль светло-салатового цвета, растворимую в хлороформе; в других органических растворителях мало растворима, t° плавл. 198°.

Для подтверждения предполагаемой структуры комплекса N-циннамоилфенилгидроксиламина с медью были использованы данные ИК-спектроскопии. Были сняты спектры свободного лиганда $C_{15}H_{13}O_2N$, а также его соединения с медью $Cu(C_{15}H_{12}O_2N)_2$ (рис. 2).

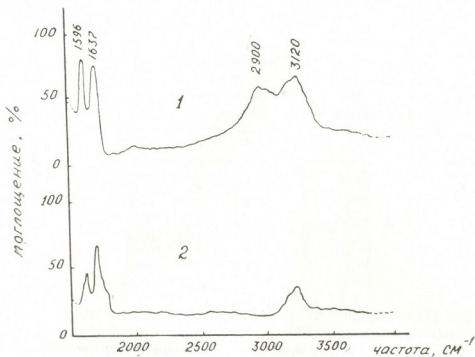


Рис. 2. ИК-спектры N-циннамоилфенилгидроксиламина (1) и комплекса Cu с N-циннамоилфенилгидроксиламином (2)

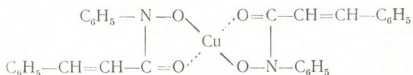
Из сравнения ИК-спектров свободного лиганда и комплекса можно получить данные о строении комплекса.

В спектре свободного лиганда (кривая 1), в области валентных колебаний $C=O$ и $C=C$ связей наблюдаются соответственно две интенсивные полосы 1596 и 1637 cm^{-1} ; в области валентных колебаний OH -группы наблюдаются две соответственно интенсивные широкие полосы 3120 и 2900 cm^{-1} .

В спектре комплекса (кривая 2) интенсивность полосы валентного колебания $C=O$ связи сильно снижена (за счет координирования металла), но качественно явно сохраняется; полоса $C=C$ связи остается без изменений; интенсивные полосы, характерные для валентных колебаний группы OH , исчезают, группа OH отсутствует.

Таким образом, присоединение меди к лиганду происходит за счет валентного замещения иона водорода группы $N-OH$ и возникновения координационной связи меди с кислородом группы $C=O$.

При осаждении меди N-циннамоилгидроксиламином состав образующегося соединения отвечает двухзамещенному производному меди, являющемуся внутрикомплексной солью, строение которой можно представить в виде:



Для выяснения возможности отделения меди от других металлов при помощи ЦФГА были поставлены опыты по отделению меди от марганца, никеля, кобальта, кадмия, хрома (III) и сурьмы (III), взятых в различных соотношениях, и связывая их в виннокислые комплексы

введением в раствор 3 г виннокислого аммония. Медь осаждали, как указано выше, при pH 7 из нагретого раствора соответствующим количеством 2% этанольного раствора ЦФГА. Полученные результаты показали, что отделение проходит плохо, осадки меди значительно загрязнены отделяемыми элементами, особенно, когда количество их превышает количество меди. Опыты в присутствии 1 г лимоннокислого аммония при осаждении меди в тех же условиях дали результаты по отделению значительно лучше. В присутствии 3 г лимоннокислого аммония отделение меди от указанных элементов проходит вполне удовлетворительно.

Для определения количества марганца, никеля, кобальта, кадмия и хрома, сорбированных при осаждении меди, осадки прокаливали до окиси меди, растворяли их в HCl (1:1). Для определения сурьмы, высушенные при 110° осадки осторожно снимали с фильтра в стакан и разрушали органические вещества нагреванием с H₂SO₄ и HNO₃. Сухой остаток растворяли в HCl (1:1). В полученных растворах определение Mn, Ni, Co, Cr, Cd и Sb проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Результаты опытов по отделению меди от марганца, никеля, кобальта, кадмия, хрома (III) и сурьмы (III) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Отделение меди от марганца, никеля, кобальта, кадмия, хрома (III) и сурьмы (III)

Взято, мг		Величина pH		Найдено в осадке, мг	Взято, мг		Величина pH		Найдено в осадке, мг
		началь- ная	филь- трат				началь- ная	филь- трат	
CuO	MnO			MnO	CuO	CdO			CdO
2	100	6,77	6,75	0,008	2	100	6,95	6,85	0,0035
5	50	6,85	6,73	0,001	5	50	6,95	6,67	0,0006
10	10	7,06	6,76	0,005	10	10	6,97	6,70	0,0001
30	2	6,78	6,65	0,0005	30	2	7,02	6,70	<0,0001
	NiO			NiO		Cr ₂ O ₃			Cr ₂ O ₃
2	100	7,20	6,90	0,0120	2	100	7,15	6,85	0,0030
5	50	7,22	6,93	0,0030	5	50	7,10	6,80	0,0030
10	10	7,20	6,85	0,0014	10	10	7,05	6,75	<0,0020
30	2	7,15	6,75	0,0023	30	2	7,20	6,70	<0,0020
	CoO			CoO		Sb ₂ O ₃			Sb ₂ O ₃
2	100	7,05	6,85	0,0250	2	100	7,00	6,67	0,038
5	50	7,08	6,93	0,0090	5	50	6,92	6,70	0,014
10	10	7,11	6,84	0,0013	10	10	7,00	6,70	0,006
30	2	7,10	6,78	<0,001	30	2	7,00	6,65	0,008

Как видно из приведенных данных, ЦФГА позволяет провести количественное отделение меди от марганца, никеля, кобальта, кадмия, хрома (III) и сурьмы (III), взятых в различных соотношениях. Величина сорбции осадками меди отделяемых металлов незначительна и составляет сотые, а в основном — тысячные доли миллиграмма.

ХОД АНАЛИЗА

К кислому раствору объемом ~30—50 мл в стакане емкостью ~150 мл, содержащему не более 30 мг меди в расчете на CuO, и другие указанные металлы, прибавляют 3 г лимоннокислого аммония,

разбавляют водой до 100 мл и нейтрализуют NH_4OH до pH 7 ($\pm 0,1$). Жидкость нагревают до 60—70° и проводят осаждение меди 2% этанольным раствором ЦФГА, прибавляя его по каплям при перемешивании в количестве, соответствующем содержанию меди (но не менее 10 мл). По окончании осаждения стакан нагревают на водяной бане в течение 10 мин при частом перемешивании для лучшей коагуляции осадка. Затем стакан снимают с бани и дают охладиться до комнатной температуры ($\sim 2-3$ ч) при периодическом перемешивании. Осадок отфильтровывают на фильтре «белая лента» и промывают 100 мл горячей воды ($\sim 60^\circ$). Промытый осадок на фильтре помещают во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, осторожно озоляют до выгорания углерода на электроплитке и затем прокалывают в муфеле при 800° до постоянного веса CuO .

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступила 20.03.1989

Институт океанологии
им. П. П. Ширшова АН СССР

ვ. კულუმბეგაშვილი, ე. ოსტროუმოვი, ს. ხრამოვი

N-ცინამოილფენილჰიდროქსილამინი, როგორც რეაგენტი სპილენძის დალუმინის, გარეშისა და გრავიმეტრული განსაზღვრისათვის

რეზიუმე

დამუშავებულია სპილენძის გრავიმეტრული განსაზღვრის ახალი მეთოდი N-ცინამოილფენილჰიდროქსილამინის გამოყენებით. ელემენტური ანალიზით და იწ სპექტროსკოპიის მეთოდების გამოყენებით დადგენილია, რომ სპილენძი ილექება $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$ სახით. ციტრატული ხსნარებიდან სპილენძის რაოდენობრივ დალექვას ხელს არ უშლის Mn (II), Ni (II), Co (II), Cr (III), Sb (III), Cd(II) თანობა.

V. A. KULUMBEGASHVILI, E. A. OSTROUMOV, S. V. KHRAMOV

N-CYNNAMOILPHENYLHYDROXYLAMINE — REAGENT FOR PRECIPITATION, SEPARATION AND GRAVIMETRIC DETERMINATION OF COPPER

S u m m a r y

The method of quantitative precipitation of copper by N-cynnamoilphenylhydroxylamine has been worked out. The fullness of precipitation depends on pH (pH 7 is optimal), amount of the reagent and the presence of tartrates and citrates as well. Ammonium sulfate, chloride and nitrate do not effect. After ignition the precipitate is weighed. The composition (elemental analysis) and the structure (IR-spectra) of the compounds are shown to correspond to double substituted intracomplex salt of $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$ (Light-green). N-cynnamoilhydroxylamine provides the quantitative separation of Cu from Mn, Ni, Co, Cr (III), Sb (III) and what's the most important—from Cd, in various rations.

1. Majumdar A. K., Mukherjee A. A. Anal. Chim. acta, 1960, т. 22, № 6, p. 514—519.
2. Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Ж. аналит. химии, 1971, т. 26, № 1, с. 91—97.
3. Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Ж. аналит. химии, 1971, т. 26, № 6, с. 1111—1116.
4. Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Ж. аналит. химии, 1971, т. 26, № 7, с. 1318—1321.
5. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 3, с. 468—472.
6. Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 9, с. 1779—1780.
7. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 10, с. 1929—1933.
8. Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 12, с. 2377—2381.
9. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А. Ж. аналит. химии, 1973, т. 28, № 1, с. 73—76.
10. Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1973, т. 63, с. 194—198.
11. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А. Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, № 2, с. 263—268.
12. Кулумбегашвили В. А. Сб.: Химический анализ морских осадков, М., Наука, 1977, с. 55—128.
13. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Тетрашвили М. С. Сб. Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1977, с. 128—139.
14. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Тетрашвили М. С. Сб. Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1977, с. 140—149.
15. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Сагарадзе Р. Г. Сб. Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980, с. 90—96.
16. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Тетрашвили М. С. Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, № 10, с. 1931—1937.
17. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Тетрашвили М. С. Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980, с. 73—83.
18. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А. Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980, с. 83—89.
19. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Тетрашвили М. С., Мацаберидзе Т. Г., Арешидзе Т. В. Заводск. лабор., 1985, т. 51, № 5, с. 12—14.
20. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1987, т. 13, № 3, с. 176—180.
21. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Микадзе Ш. Г. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1988, т. 14, № 1, с. 7—11.
22. Кулумбегашвили В. А., Тетрашвили М. С., Остроумов Э. А. Сб. Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988, с. 166—236.
23. Ray P., Bose M. K. J. Analyt. Chem., 1933, V. 95, № 11-12, p. 400—414.
24. Пилипенко А. Т., Шпак Э. А., Дунаев О. П. Ж. аналит. химии, 1975, т. 30, № 9, с. 1701—1703.
25. Бусев А. И., Иванютин М. И. Вестн. МГУ, 1958, № 2, с. 177—181.

УДК 621.039.234 : 546.27

Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, Н. В. ПЕРТАЯ, К. Е. ЭСАКИЯ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И АЗОТА В ГАЛОГЕНИДАХ БОРА

Одной из возможных причин загрязнения элементарного бора, модифицированного изотопом бор-10 или бор-11, кислородом и азотсодержащими примесями (B_2O_3 , BO , H_3BO_3 , BN) является содержание кислорода и азота в галогенидах бора, применяемых в качестве исходных веществ при получении элементарного бора различными способами. В связи с этим возникает необходимость определения в них примесей кислорода и азота.

Известный в литературе [1] способ анализа трихлорида и трифторида бора не предусматривает определение кислорода и азота. Для определения кислорода и азота в галогенидах бора наиболее целесообразным является хроматографический метод с применением высокочувствительного селективного детектора (например, гелиевого ионизационного) или использование катарометра с предварительным концентрированием примесей из анализируемой пробы.

Отечественная промышленность не выпускает селективные высокочувствительные к кислороду детекторы. Поэтому нами был использован детектор по теплопроводности и разработана методика определения кислорода и азота в галогенидах бора с предварительным концентрированием пробы. Исследования проводили на хроматографе ЛХМ—8МД.

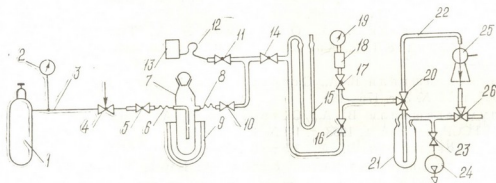


Рис. 1. Схема установки для определения кислорода и азота: 1—баллон с продуктом; 2—манометр стрелочный; 3—труба стальная; 4—вентиль регулировочный; 5, 10, 11, 14, 16, 17, 23—стеклянные краны (двухходовые); 6, 8—вакуумный шланг; 7, 21—ловушка; 9—сосуд Дьюара, стеклянный; 12—дозирующая петля хроматографа; 13—хроматограф; 15—ртутный манометр; 20, 26—трехходовые краны; 22—труба стеклянная; 24—насос предварительного разрежения; 25—насос диффузионный.

На рис. 1 приведена схема установки для отбора проб, концентрирования примесей и их определения.

В ловушку 7 наливают дистиллированную воду объемом 50 см^3 и вымораживают охлаждающей смесью. Установку откачивают до оста-



точного давления 0,013 Па. Перекрывают кран 16, осторожно открывают баллон 1 и вентиль 4. Галогенид бора растворяется в воде в ловушке 7, а нерастворимые газы (N_2 и O_2) собираются в ловушке над водой. При этом шток крана-дозатора хроматографа открыт, и анализируемая смесь наполняет калибровочный объем петли 12. Фиксируется показание манометра 16. Процесс растворения галогенидов бора продолжается в течение 20 мин. Затем шток крана-дозатора закрывается, и проба вводится в хроматограф.

Определение кислорода и азота проводится в следующих условиях: температура термостата $+40^\circ$; адсорбент — синтетический цеолит СаА, фракция 0,25—0,5 мм; длина колонки 2 м; диаметр 3 мм; скорость газа-носителя гелия 40 мл/мин; ток детектора — 120 мА; время выхода кислорода — 3 мин, азота — 4 мин; объем дозирующей петли 1,025 см³.

Затем осторожно снимают ловушку 7 и массу анализируемого продукта определяют по методике [2]. Количество N_2 и O_2 вычисляют с помощью калибровочного графика.

Для построения калибровочного графика используются стандартные образцы кислорода и азота, выпускаемые Балашихинским кислородным заводом по ТУ 162956. Калибровочный график строили в координатах — объем кислорода (азота), вводимый в хроматограф в см³, и соответствующая высота пиков в мм.

Массовую долю кислорода (азота) в процентах вычисляли по формуле:

$$x = \frac{V \cdot V_1 \cdot 100 \cdot M}{1,025 \cdot m \cdot 22400}$$

- где: V — суммарный объем ловушки, см³;
- V_1 — объем анализируемого газа, найденный по графику, см³;
- M — молярная масса галогенида бора;
- m — масса навески, г.

Для определения метрологических характеристик разработанной методики были проведены анализы вышеупомянутых стандартных образцов азота и кислорода. Результаты, представленные в таблице 1,

Таблица 1
Результаты анализа стандартных образцов
(n=20; P=0,95)

Наименование стандартных образцов	Взято, %		Найдено, %			
	O_2	N_2	O_2		N_2	
			x	S_r	x	S_r
кислород № 4683	0,6		0,62	0,050		
кислород № 5563	4,8		4,73	0,013		
азот № 4954		3,10			3,19	0,020
азот № 5673		0,50			0,45	0,034

показывают, что относительное среднее квадратическое отклонение (S_r) определения кислорода и азота зависит от их массовой доли (график 1) и меняется в пределах 0,01—0,05.

По разработанной методике был проведен анализ модельных смесей, приготовленных на основе стандартных образцов азота и кислорода, выпускаемых Балашихинским кислородным заводом, методом парциальных давлений по ГОСТ 3022-80, который показал — абсолютная ошибка определения азота и кислорода зависит от их массовой доли в пробе и меняется в пределах 0,02—0,18.

Результаты статистической обработки результатов определения кислорода и азота в производственных образцах трифторида бора (табл. 3) и результаты анализа модельных смесей (табл. 2) показывают, что разработанная методика приемлема для анализа производственных образцов галогенидов бора.

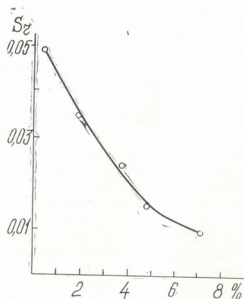


Рис. 2. Зависимость S_r от содержания кислорода, %

Таблица 2

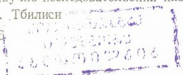
Результаты определения кислорода и азота в модельных смесях (n=5)

Взято, %			Найдено, %		Отклонение от истинного значения, %	
O ₂	N ₂	Буферный газ	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
0,16	0,52	99,32	0,16	0,70	+0,06	+0,18
0,18	0,44	99,38	0,14	0,40	-0,04	-0,04
0,5	0,80	98,7	0,52	0,90	+0,02	+0,10
1,0	2,50	97,5	1,10	1,58	+0,10	+0,08
4,53	0,18	95,29	4,69	0,22	+0,16	+0,04
0,53	4,15	95,32	0,64	4,17	+0,11	+0,02
0,53	0,07	99,46	0,53	0,05	0,00	-0,02

Таблица 3

Результаты определения кислорода и азота в производственных образцах (n=3, P=0,95)

Наименование проб	Взята масса BF ₃ , г	Найдено, кислород x, %	Доверительные границы погрешности, Δ	Найдено, азот x, %	Δ
BF ₃ —1—405	4,20	0,7	0,06	0,27	0,02
BF ₃ —2—605	4,52	0,6	0,05	0,6	0,05
BF ₃ —3—810	3,21	1,38	0,1	0,16	0,01
BCl ₃ —3—81K	4,50	4,50	0,14	1,35	0,10
BCl ₃ —3—829	5,00	2,35	0,14	3,45	0,16



ბორის ჰალოგენიდებში ჟანგბადისა და აზოტის
ქრომატოგრაფიული განსაზღვრა

შემუშავებულია ბორის ჰალოგენიდებში ჟანგბადისა და აზოტის განსაზღვრის გაზურ-აღსორბციული ქრომატოგრაფიული მეთოდი.

დამუშავებულია ვაკუუმური სქემა ნიმუშის სინჯის ასაღებად და მინარევების კონცენტრირების განსაზღვრისათვის.

დადგენილია ანალიზის ოპტიმალური პირობები: თერმოსტატის ტემპერატურა 40°C. სვეტის სიგრძე — 2 მ, დიამეტრი — 3 მმ, აღსორბენტი — სინთეზური ცეოლიტი — CaA, გაზ-გადამტანის (ჰელიუმის) სიჩქარე 40 მლ/წთ.

ანალიზისათვის შერჩეული პირობების ვარგისობა შემოწმებულია გაზების სტანდარტულ ნარევეებზე.

ფარდობითი საშუალო კვადრატული გადახრა — S_r შეადგენს: ჟანგბადისათვის 0,013—0,05, აზოტისათვის 0,02—0,03.

E. D. OZIASHVILI, N. V. PERTAIA, K. E. ESAKIA

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF OXYGEN AND NITROGEN IN BORON HALOGENIDES

Summary

Gas-adsorptiv chromatographic methodic of oxygen and nitrogen determination in boron halogenides has been worked out.

Vacuum system for samples taking and concentration of admixtures has been worked out as well.

The optimal conditions of analysis were established: thermostate temperature—40°C; column length—2m; diameter—3 mm; the adsorbent—synthetic zeolite—CaA; gas-carrier velocity (helium) 40 ml/min.

The correspondence of the selected conditions was tested on standard gas mixtures.

The average quadratic relative deviation corresponds to: for oxygen—0,013—0,05; for nitrogen—0,02—0,03.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Васильева М. Г., Лалыкина В. М., Махарашвили И. А., Соколова А. Л., Сойфер М. М., Цкирия Н. Г. Анализ бора и его неорганических соединений. Атомиздат, 1965, М.: с. 238—244.
2. ТУ 10024-84. Бор трехфтористый, меченный изотопом ^{11}B , ^{10}B .

19. 805



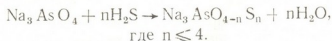
УДК 546.19

Р. И. ГИГАУРИ, В. Г. ГВАХАРИЯ, Е. С. ВАЧНАДЗЕ, Л. Д. ДОЛИДЗЕ,
Р. Д. ГИГАУРИ

К ВОПРОСУ ОКИСЛЕНИЯ ДИТИОАРСЕНАТА НАТРИЯ

Природные и промышленные газы, как правило, в значительных количествах содержат сероводород. Из-за этого перед использованием по назначению они подвергаются обязательной специальной очистке.

Из многочисленных методов [1] очистки упомянутых газов от серы предпочитают «мокрую очистку», обеспечивающую высокую степень разделения, относительную простоту в достижении цели и непрерывность, что имеет важное значение для современного производства. В качестве поглотителя сероводорода чаще всего используют мышьяково-содовый раствор [2], в котором при пропускании смесей, содержащих H_2S , протекает реакция:



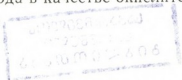
Из приведенной схемы следует, что при этом имеет место образование как тио-, так и оксотиоарсенатов с разным числом замещающих кислород атомов серы. При обработке полученных смесей арсенатов, а именно, при их окислении кислородом воздуха, выделяется сера по реакции:



Регенерированный арсенат натрия повторно может быть использован в качестве поглотителя новой порции сероводорода и т. д. Следует, однако, подчеркнуть, что из-за большой трудности разделения на составные части продуктов взаимодействия арсената натрия с сероводородом до настоящего времени не установлена доля участия каждого тио- и оксотиоарсената в процессе образования — выделения серы при их окислении. В связи с этим, в настоящей работе мы задались целью исследовать возможности окисления дитиоарсената натрия с разными окислителями, установить оптимальные условия количественного получения серы из него и в случае успеха выдать рекомендации для внедрения разработанной нами методики в практику.

Исходный дитиоарсенат натрия состава $Na_3AsO_2S_2 \cdot 11H_2O$ был синтезирован по методике [3] с тем различием, что в финишной стадии целевой продукт был пересажен из насыщенного водного раствора этиловым спиртом. Для опытов были приготовлены водные растворы с разными содержаниями этой соли.

В первую очередь была исследована возможность окисления дитиоарсената кислородом. Как оказалось, из его 5 и 10%-ных растворов сера не вытесняется кислородом воздуха не только в комнатных условиях, но и при температуре кипения реакционной массы. Заметное взаимодействие не наблюдается и при применении чистого кислорода в качестве окислителя.



(V) Характер процесса диаметрально меняется при использовании озона. При этом имеет место образование серы по реакции:



Так как взаимодействие между озонем и дитиоарсенатом натрия в водной среде — реакция гетерогенная, большое влияние на выход целевого продукта имеет интенсивность смешения озono-кислородной смеси с раствором. Скорость процесса и, соответственно, выход серы, как и ожидалось, также зависят от концентрации и температуры раствора. В качестве примера на рис. 1 изображена зависимость вы-

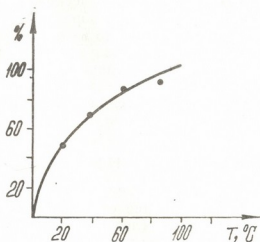
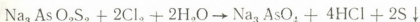


Рис. 1. Влияние температуры на выход серы

хода целевого продукта из 5%-ного раствора от температуры, откуда выясняется что максимальный выход (91,8%) достигается почти при кипении реакционной массы. Концентрация раствора и его объем во всех опытах были постоянными; продолжительность процесса составляла 30 мин, во время которого через раствор пропускался озон в 3—4 раза больше по сравнению с теоретическим. Все наши попытки увеличить выход серы свыше 92% с увеличением длительности пропускания озона оказались безуспешными. Причина прекращения реакции и, следовательно, неполного окисления — выделения всей серы до настоящего времени остается необъяснимой.

Более сильным окислителем дитиоарсената натрия оказался хлор: при пропускании последнего через соответствующий раствор сразу же образуется осадок независимо от концентрации и температуры реакционной среды. Образование серы объясняется протеканием суммарной реакции:



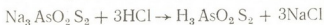
Следует, однако, отметить, что при использовании концентрированных растворов вместе с целевым продуктом частично осажается и мышьяк в виде пентасульфида. Образование последнего объясняется, по-видимому, тем, что при взаимодействии хлора с водой протекает реакция [4]:



Хлорноватистая кислота окисляет дитиоарсенат натрия с образованием серы:



а соляная кислота разлагает его с выделением сульфида мышьяка



Выделение сероводорода, кроме запаха, подтверждается образованием сульфида свинца [5]:



что является подтверждением протекания вышеприведенных реакций (а, б). Полное отделение пентасульфида димышьяка от целевого продукта связано со многими техническими трудностями.

Доля пентасульфида димышьяка в образованной смеси доходит до 1% при использовании разбавленных (3%-ного и ниже) растворов дитиоарсената натрия; в результате образуется чистая сера. Выход последней сильно зависит от общего количества пропускаемого хлора и от температуры раствора. Замечено, что выход серы заметно уменьшается при увеличении продолжительности и интенсивности пропуска хлора через раствор. Как выясняется, часть осадка растворяется из-за окисления серы хлорной водой:



Этот процесс становится более очевидным при высокой температуре. Поэтому с целью полного окисления серы предпочтительнее проводить процесс в условиях охлаждения (ледяная вода), тем более, что взаимодействие хлора с дитиоарсенатом натрия является экзотермической реакцией.

В качестве окислителя дитиоарсената натрия был использован и пероксид водорода. Оказалось, что при этом сера выделяется почти с количественным выходом:



Реакция экзотермическая и при использовании концентрированных растворов (более 20%) становится неуправляемой. Для полного выделения целевого продукта окислитель расходуется на 30—50% больше по сравнению с теоретическим. Выход серы при этом достигает 97%, а маточный раствор после удаления осадка фильтрованием вновь может быть использован для получения исходных тиаарсенатов и т. д.

Для реакции кислород и хлор получали по известным методикам [6, 3], а озон — с помощью лабораторного озонатора марки ЛГО-15, производительность которого составляла 15 г O_3 в час.

Окисление дитиоарсената натрия озоном. 400 г 5%-ного раствора дитиоарсената натрия насыщают озоном в течение 1,5 ч при 18—22°. Осадок фильтруют, промывают водой и сушат в вакуум-экскаторе над пентаксидом фосфора и парафином до постоянной массы. Получают 4,7 г (88,7%) серы с т. пл. 113°. По данным литературы [7]: т. пл. 112,8°.

Содержание мышьяка в пробе не обнаруживается (во всяком случае методом Эвинса [8] не титруется), что указывает на высокое качество полученной серы.

Получение серы из дитиоарсената натрия посредством хлора. К 500 г 5%-ного раствора добавляют 1,5 л воды и пропускают через него газообразный хлор до прекращения выделения осадка, после чего фильтруют, осадок тщательно промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе до постоянной массы. Получают 6,4 г (95,7%) серы с т. пл. 113—114,5°C.

Проба содержит 1,92—2,13% мышьяка, т. е. содержание основного вещества в нем не превышает 95,6%. При использовании разбав-

ленных растворов дитиоарсената натрия (например, 1—3%-ные) для окисления хлором получается более чистая сера: содержание мышьяка в последней — ниже 1%.

Окисление дитиоарсената натрия пероксидом водорода. К 300 г 10%-ного водного раствора дитиоарсената натрия по порциям добавляют 63,7 г 20%-ного пероксида водорода при постоянном перемешивании. Реакция сильно экзотермическая. В случае быстрого разогревания реакционную массу снаружи охлаждают ледяной водой. Для полного разложения пероксида водорода и, следовательно, для завершения окисления содержимое колбы нагревают 1,5 часа при 60—70°. Дальнейший ход процесса выделения целевого продукта аналогичен вышеописанному. Получают 7,7 г (96,8%) серы с т. пл. 119—120°, т. е. получается моноклинная сера [7] в отличие от ромбической, полученной при обработке озоном и хлором. Проба не содержит мышьяка.

Таким образом, нами показано, что из водных растворов дитиоарсената натрия сера может быть регенерирована окислителями: озоном, хлором и пероксидом водорода. Следует, однако, отметить, что уникальные свойства озона: высокое значение окислительно-восстановительного потенциала, доступность сырья и, что немаловажно, экологическая чистота выдвигают его на первое место среди окислителей для получения серы из дитиоарсената натрия и, следовательно, из продуктов мокрой очистки природных и промышленных газов.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили
Институт неорганической химии и
электрохимии АН Грузии

Поступило 24.04.89

რ. გიგაური, ვ. გვახარია, ე. ვახნაძე, ლ. დოლიძე, რ. გიგაური

ნატრიუმის დითიოარსენატის დაჟანგვის საკითხისათვის

რეზიუმე

შესწავლილია ნატრიუმის დითიოარსენატის დაჟანგვის შესაძლებლობა სხვადასხვა დამჟანგვეებით. ნაჩვენებია, რომ სხეულებული მარილის წყალხსნარიდან ოზონი, ქლორი და წყალბადის პეროქსიდი თავისუფალი სახით ამევენ გოგირდს. ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის მაღალი მნიშვნელობა, ნელეულის ხელმისაწვდომობა და, რაც მთავარია, ეკოლოგიური სისუფთავე ოზონს აყენებს დამჟანგვათა შორის პირველ ადგილზე ნატრიუმის დითიოარსენატიდან გოგირდის მისაღებად.

R. I. GHIGAURI, V. G. GVAKHARIYA, E. S. VACHNADZE, L. D. DOLIDZE
R. D. GHIGAURI

THE OXIDATION OF NATRIUM DITHIOARSENATE

Summary

The oxidation of natrium dithioarsenate with various oxidizing agents has been investigated. It is shown, that chlorine, ozone, and hydrogen peroxide displace sulphur from it.

The reaction was conducted in water solution. High value of oxidative-reducing potential, the availability of raw material and what is not the least of the factors, — ecological purity, place ozone to be the first among the oxidizing agents for sulphur obtaining from natrium dithioarsenate.

1. Бродская Н. Н., Гербер М. И., Теодорович В. П., Шушарина А. Д. ЖПХ, 1957, т. 30, 1588.
 2. Егоров А. П., Шерешевский А. И., Шманенков И. В. Общая химическая технология неорганических веществ. М.: Химия, 1964, 54—55.
 3. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, т. 2, 1985, 628, 325.
 4. Угай Я. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1989, 360.
 5. Семишин В. И. Практикум по общей химии. М.—Л.: Химия, 1964, 237.
 6. Ахметов Н. С., Азизов М. К., Бадыгина Л. И. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. М.: Высшая школа, 1988, 68.
 7. Справочник химика. М.—Л.: Химия, т. II, 1965, 202.
 8. Фрейдлина Р. Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.—Л.; Изд. АН СССР, 1945, 164.
-

ორგანული ქიმია

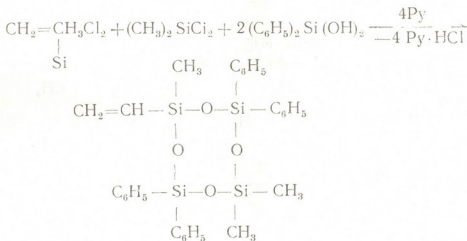
№ 541.64.547.1128

ლ. ხანანაშვილი, დ. ახოვაძე, დ. მთიავილი, ზ. ანდრონიკაშვილი,
ზ. ზიორგოზიანი

1- ვინილ -1, 5, 5-ტრიმეთილ -3, 3, 7, 7-ტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანის
სინთეზი და პოლიმერები მის გაჯაზა

ორგანოვინილციკლოტრისილოქსანების სინთეზისა და პოლიმერიზაციის შესახებ ლიტერატურაში არსებობს უამრავი მასალა [1, 2].

ჩვენს მიერ, მეთილვინილდიქლორსილანისა, დიმეთილდიქლორსილანისა და დიფენილსილანდიოლის ჰეტეროფუნქციონალური კონდენსაციით სინთეზირებულია 1- ვინილ-1, 5, 5-ტრიმეთილ-3, 3, 7, 7-ტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანი. ჰეტეროფუნქციონალური კონდენსაციის რეაქცია მაშინარეობს საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობით 1:1:2, აბსოლუტური პირიდინის არეში. რეაქცია მიმდინარეობს 5%-იანი ტოლუოლის ხსნარში ოთახის ტემპერატურაზე შემდეგი სქემის მიხედვით:



Py — პირიდინი.

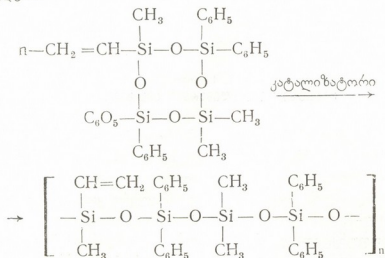
სინთეზირებული პროდუქტი თეთრი კრისტალური ნივთიერებაა, ლ. ტ. 105—126°. იგი კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში.

სინთეზირებული პროდუქტის აგებულება დადგინდა ელემენტური ანალიზით, იწ- და ბმრ-სპექტრებით, მოლეკულური მასის განსაზღვრებით.

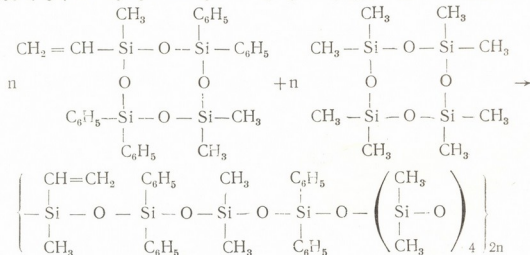
იწ- სპექტრში შეიმჩნევა ინტენსიური შთანთქმა 1070 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც დამახასიათებელია Si—O—Si ფრაგმენტისათვის რეაქცია ციკლში, აგრეთვე Si—CH₃ და Si—C₆H₅ ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1265 სმ⁻¹ და 1440 სმ⁻¹ უბნებში, შესაბამისად, ვინილის ჯგუფს ეთანადება შთანთქმის ზოლები ვალენტური რხევების უბანში 3020 სმ⁻¹ და 3080 სმ⁻¹-ზე. სპექტრში არ შეიმჩნევა ჰიდროქსილის დამადასტურებელი ინტენსიური შთანთქმა, რაც მიუთითებს სინთეზირებული პროდუქტის ციკლურ აღნაგობაზე. ეს მონაცემები დაბტკიცებულია აგრეთვე ბმრ სპექტროსკოპიის მონაცემებით. ბმრ სპექტრში Si—C₆H₅ (7,0—7,6 მ. წ.) და Si—CH₃ (0,1—0,2 მ. წ.)

სივანლების გარდა, შეიმჩნევა ვინილის ჯგუფის პროტონების რთული მულტიპლეტი 5,7—6,0 მ. წ. უბანში. პროტონების ინტეგრალური ინტენსიობის თანაფარდობა ასეთია: Si—C₆H₅ : Si—CH₃ : SiCH=CH₂ 22 : 10 : 3, რაც მიუთითებს წარმოდგენილი ციკლური სტრუქტურის სისწორეზე.

ჩვენს მიერ ჩატარებულია სინთეზირებული 1-ვინილ-1, 5, 5-ტრიმეთილ-3, 3, 7, 7-ტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაცია შემდეგი სქემის მიხედვით:



რეაქცია მიმდინარეობს 100° ტემპერატურაზე. კატალიზატორად გამოყენებული იყო როგორც ფხვიერი KOH, ასევე α, ω -ტეტრამეთილამონიუმდიმეტილსილოქსანი, ამავე კატალიზატორის მონაწილეობით ჩატარებულია აგრეთვე ანიონური თანაპოლიმერიზაცია 1-ვინილ-1, 5, 5-ტრიმეთილ-3, 3, 7, 7-ტეტრაფენილციკლოტეტრასილოქსანისა ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან. რის შედეგადაც წარმოიქმნება ხაზოვანი პოლიმერი შემდეგი სქემის მიხედვით:



სინთეზირებული ჰომო- და თანაპოლიმერები წარმოადგენენ ბენზოლსა და ტოლუოლში ხსნად ამორფული კაუჩუკის მაგვარ ნივთიერებებს და აქვთ η_{ხვ} (ჰომოპოლიმერი)=0,03 და η_{ხვ} = 0,04 ხვ (თანაპოლიმერი).

თანაპოლიმერის ფრაქციონირებას ვახდენდით წილადური დალექვის მეთოდით. გამოყვავით სამი ფრაქცია. თითოეული ფრაქციის ელემენტური შედგენილობა ახლო იყო საწყისი თანაპოლიმერის შედგენილობასთან, რაც ამტკიცებს თანაპოლიმერიზაციის მიმდინარეობას. ტურბიდიმეტრიული გატიტრის საშუალებით დავადგინეთ სინთეზირებული პროდუქტის თანაპოლიმერული ბუნება. ტურბიდიმეტრიული გატიტრის დროს გამხსნელად გამოყენებული იყო ბენზოლი, ღოღო დამლექავად — ჰექსანი.

ჩვენს მიერ შესწავლილია პოლიმერისა და თანაპოლიმერის თერმოგრაფი-
მეტრიული მახასიათებლები. თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის მონაცემებით,
როგორც სინთეზირებული ჰომოპოლიმერი, ასევე თანაპოლიმერი, თერმოფან-
გვითი დაძველების პირობებში (400°) იწყებს წონაში კლებას. კონკრეტულად
ამ ტემპერატურაზე მათი დანაკარგი 5%-მდეა.

მასპერიმენტული ნაწილი

იწ-სპექტრები გადაღებულია სპექტროფოტომეტრზე UR—20 წვეთის ან
სუსპენზიის სახით ზეთში. ბმრ-სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე WH—360
Bruker, სამუშაო სიხშირე 90 მკ.

1-ვინილ-1, 5, 5-ტრიმეთილ-3, 3, 7, 7-ტეტრაფენილციკლო-
ტეტრასილოქსანის სინთეზი. სამყელა კოლბაში, რომელსაც აქვს
მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და საწვეთი ძაბრი, ვათავსებთ 32,95 გ
(0,25 მ) დიმეთილდიქლორსილანს და 32,25 გ (0,25 მ) მეთილვინილდიქლორ-
სილანის ნარევეს (50%-იანი ტოლუოლის ხსნარში) ძაბრით წვეთწვეთობით ვუ-
მატებთ 79 გ აბს. პირიდინსა და 10 მგ (0,5 მ) დიფენილსილანდიოლის ნარევეს.
დამატების შემდეგ სარეაქციო მასას ვტოვებთ 24 საათის განმავლობაში,
ვფილტრავთ, გამხსნელს ვაცლებთ და ვაფრაქციონირებთ ღრმა ვაკუუმ-
ში. მიიღება 97 გ (70% თეორიულიდან) პროდუქტი — დულ. ტ. 225—230°
(10⁻² მმ), ლ. ტ. 105—106°.

ნაპოვნია (%): C 62,58; H 5,75; Si 20,14; M 520. გამოთვლილია (%):
C 62,04; H 5,62; Si 20,04; M 556.

1-ვინილ-1, 5, 5-ტრიმეთილ-3, 3, 7, 7-ტეტრაფენილციკლო-
ტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაცია. სამყელა კოლბაში, რომ-
ელსაც აქვს მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი და თერმომეტრი, ვათავსებთ
1 გ 1-ვინილ-1, 5, 5-ტრიმეთილ-3, 3, 7, 7-ტეტრაფენილციკლოტეტრასილო-
ქსანს გახსნილს 50 მლ აბს. ტოლუოლში, ვუმატებთ 0,1% α, ω-ტეტრაამეთილ-
ამონიუმდიმეთილსილოქსანს. დამატებისთანავე სარეაქციო მასა შეიმღვრა და
რეაქცია წავიდა სწრაფად. სარეაქციო მასას ვაცხელებთ 100°C. სინთეზირე-
ბული პროდუქტი გავხსენით აბს. ტოლუოლში და გამოვლექეთ ჰექსანით. გა-
მოვლექილი პოლიმერი გამოვასრეთ მუდმივ მასამდე 50° (1 მმ) და განვსაზ-
ღვრეთ სიბლანტე (η_{sp} 0,03). ნაპოვნია, %: C 63,0; H 6,10; Si 20,95. გამო-
თვლილია, %: C 62,04; H 5,62; Si 20,04.

1-ვინილ-1, 5, 5-ტრიმეთილ-3, 3, 7, 7-ტეტრაფენილციკლო-
ტეტრასილოქსანის თანაპოლიმერიზაცია ოქტამეთილ-
ციკლოტეტრასილოქსანთან. რეაქციას ვატარებდით ზემოაღნიშ-
ნული ცდის ანალოგიურად. მაგ. 1-ვინილ-1, 5, 5-ტრიმეთილ-3, 3, 7, 7-ტეტრა-
ფენილციკლოტეტრასილოქსანისა და 1,06 გ ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსა-
ნის ნარევეს დავუმატებთ 0,1% α, ω-ტეტრაამეთილამონიუმდიმეთილსილოქსანი.
სარეაქციო ნარევეს ვაცხელებდით 100° 60 საათის განმავლობაში. რეაქციის დამ-
თავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევი გავხსენით აბს. ტოლუოლში და გადავლექ-
ეთ ჰექსანით. სინთეზირებული პოლიმერი გამოვასრეთ მუდმივ მასამდე 50°
(1 მმ) 6 საათის განმავლობაში. მისი სიბლანტეა η_{sp} 0,4.

ნაპოვნია, %: C 51,92; H 6,01; Si 25,87,

გამოთვლილია, %: C 52,11; H 6,52; Si 26,29.

ი. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

СИНТЕЗ 1-ВИНИЛ-1,5,5-ТРИМЕТИЛ-3,3,7,7-ТЕТРАФЕНИЛЦИКЛО- ТЕТРАСИЛОКСАНА И ПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Резюме

Гетерофункциональной конденсацией метилвинилдихлорсилана, диметилдихлорсилана и дифенилсиландиола синтезирован 1-винил-1,5,5-триметил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан.

Изучены реакции полимеризации и сополимеризации синтезированного мономера с октаметилциклотетрасилоксаном в присутствии катализатора — α,ω -тетраметиламмонийдиметилсилоксана.

Исследованы термогравиметрические свойства полимера и сополимеров и показано, что они теряют в весе при 380°; причем 8%-ная потеря в весе в условиях термоокислительного старения достигается при 400 + 420°.

L. M. KHANANASHVILI, D. Sh. AKHOBADZE, D. V. OTIASHVILI,
G. Sh. ANDRONIKASHVILI, N. G. GHIORGOBIANI

SYNTHESIS OF 1-VINYL-1,5,5-TRIMETHYL-3,3,7,7-TETRAPHENYL- CYCLOTETRASILOXANE AND POLYMERS ON ITS BASE

Summary

The title compound was synthesized by heterofunctional condensation of methylvinylchlorosilane.

The reactions of polymerization and copolymerization of the synthesized monomer with octamethylcyclotetrasiloxane have been studied in the presence of α,ω -tetramethylammoniumdimethylsiloxane used as a catalyst.

Thermogravimetric properties of polymers and copolymers have been investigated and it is shown, that they lose in weight at 380°C, 8% weight loss of which in the conditions of thermooxidative (weathering) ageing is obtained at 400 + 420°C.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими цепями молекул. М.: Изд. АН СССР, 1962, с. 37.
2. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983, с. 415.

შპს 547.623547.424

ბ. პაპავა, მ. ზავაშვილი, ი. აზნაზავა, ნ. მაისურაძე,
ნ. დონატოვიჩი, ნ. ჯალაღონი

ფთალიდური და ფთალიმიდური ჯგუფების შემცველი ბისფენოლების
ოქსიპროპილირება

ხაზოვანი პოლიურეთანების სინთეზისათვის დიოლურ კომპონენტებად ჩვეულებრივ გამოიყენება ალიფატური დიოლები. ამით არის გაპირობებული მათი შედარებით დაბალი თბო- და თერმომედეგობა.

თანამედროვე მასალების თერმული თვისებების მიმართ გაზრდილი მოთხოვნის გამო იყენებენ პოლიურეთანების ამ თვისებების გაუმჯობესების აუცილებლობის საკითხს.

პოლიმერების თერმული თვისებების გაზრდის ერთ-ერთ ყველაზე ეფექტურ საშუალებას წარმოადგენს პოლიმერის ჯაჭვში არომატული დაჯგუფებების შეყვანა. ამ მხრივ რიგი პოლიმერების სინთეზისათვის პერსპექტიული აღმოჩნდა კარდული ტიპის ბისფენოლების გამოყენება [1, 2].

მაგრამ პოლიურეთანების სინთეზისათვის მათი გამოყენება მიზანშეწონილი არ არის, ვინაიდან ურთიანული ჯგუფები ფენოლური ჰიდროქსილის საფუძველზე შედარებით ნაკლებად თერმომედეგია, ვიდრე სპირტული ჰიდროქსილის საფუძველზე წარმოქმნილი ურთიანული ჯგუფები.

ამ მიზნით ჩვენს მიერ ადრე ჩატარებულ სამუშაოებში განხორციელებული იყო ამ ტიპის ბისფენოლების ოქსიეთილირების რეაქციები, რის შედეგადაც მიღებულ იქნა დიოლები კიდურა სპირტული ჰიდროქსილის ჯგუფებით [3—5]. ასეთ ნაერთებში ჰიდროქსილის ჯგუფები თავისუფლად ავლენენ ინდივიდუალურ სპირტულ ბუნებას.

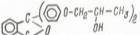
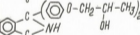
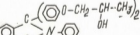
შესწავლილია ბისფენოლებისა და პროპილენის ოქსიდის ურთიერთქმედების რეაქცია. ამ მიზნით აღებული იყო ბისფენოლები, რომლებიც შეიცავდნენ ფთალიდურ და ფთალიმიდურ კარდულ დაჯგუფებებს.

ოქსიპროპილირების რეაქცია განხორციელებული იყო 120°; რეაქციის ხანგრძლივობა 6 საათი. ბისფენოლი და პროპილენის ოქსიდი აღებული იყო მოლური თანაფარდობით 1 : 4. რეაქცია მიმდინარეობდა $CaCl_2$ -ის თანაობისას. მაალკილირებელ აგენტად ასიმეტრიული პროპილენის ოქსიდის გამოყენებისას, რომლის მოლეკულა ორი არაექვივალენტური ნახშირბადატომისაგან შედგება, რეაქციის საბოლოო პროდუქტის სტრუქტურის განმსაზღვრელია ის, თუ რომელი ნახშირბადატომი ვანიცდის უპირატესად ნუკლეოფილის იერიშს, რაც თავის მხრივ რეაქციაში მონაწილე კატალიზატორის ბუნებაზეა დამოკიდებული.

რიგი ავტორების მიერ [6, 7] დადგენილი იყო, რომ პროპილენის ოქსიდთან როგორც ალიფატური სპირტების, ასევე ფენოლების ურთიერთქმედების პროდუქტს, ტუტე კატალიზატორის თანაობისას, წარმოადგენენ მეორეული სპირტები, მაშინ როდესაც მყავა კატალიზატორის თანაობისას რეაქციის პროდუქტები უმთავრესად პირველადი სპირტებია.

ოქსიპროპილირებულ ნაერთების იწ სპექტროსკოპულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ როგორც საწყისი, ასევე ოქსიპროპილირებული ნაერთების იწ

ფთალიდები და ფთალიმიდები ჩვეულების შემცველი ბისფენოლების ოქსიპროპილირებული
დიოლების დახასიათება

დიოლები	გამოსავლ. ფორ- მულადან, %	ლღობის ტემპერატურა კაბილარ- ში, Q:	ელემენტური შედგენილება				პლროქსილის ჩვეულის შემცველობა (ვარლუის მისედეთი), %		მოლეკულური მასა (ებელიოსკოპური მეთოდით)	
			გამოთვლილი		მიღებული		გამოთვლილი	მიღებული	გამოთვლილი	მიღებული
			C	H	C	H				
	85	48-50	71,88	5,99	71,70	6,10	7,83	7,43	434	430
	80	90-91	75,7	4,73	74,3	4,80	7,83	7,99	433	426
	75	155-156	79,39	4,83	79,8	5,11	7,30	7,50	509	494

სპექტრები შეიცავენ შთანთქმის ზოლს 3600—3200 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც აღნიშნულ ნაერთებში ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობით არის გამოწვეული.

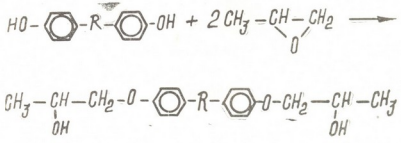
ოქსიპროპილირებული ნაერთების იწ სპექტრები შეიცავენ შთანთქმის სამ ზოლს (2980 სმ⁻¹, 2940 სმ⁻¹ და 2880 სმ⁻¹), რომელთა წარმოქმნა ალიფატური ჯგუფების არსებობით არის გაპირობებული.

სპექტრში ამ ზოლების არსებობა ოქსიპროპილირების რეაქციის განხორციელების დამადასტურებელია.

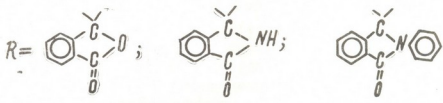
ლაქტონის, ლაქტამისა და ანილიდური ჯგუფების მახასიათებელი შთანთქმის ზოლების (1770 სმ⁻¹, 1700 სმ⁻², 1690 სმ⁻¹) მდებარეობის უცვლელობა, რაც მკაფიოდ ჩანს გამოსავალი და ოქსიპროპილირებული ნაერთების იწ სპექტრების შედარებისას, აღნიშნული კარდული ჯგუფების სტრუქტურული მთლიანობის შენარჩუნებაზე მიუთითებს; ეს თავის მხრივ მკაფიოდ დასტურია იმისა, რომ ოქსიპროპილირების რეაქცია მიმდინარეობს პოლიმერის მთავარ ჯაჭვში.

ყველა ოქსიპროპილირებული ნაერთის სპექტრი შეიცავს შთანთქმის ზოლს 1260—1190 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც მარტივი ეთერული ბმისათვის არის დამახასიათებელი.

ლიტერატურული და სპექტროსკოპული მონაცემების გათვალისწინებით, ფთალიდური და ფთალიმიდური ჯგუფების შემცველი ბისფენოლების რეაქცია პროპილენის ოქსიდთან, ტუტე კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც



I ცხრილში მოცემულია ზიღებული ოქსიპროპილირებული პროლუქტების თვისებები.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 09.06.89

ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЕ БИСФЕНОЛОВ С ФТАЛИДНОЙ И ФТАЛИМИДИНОВОЙ ГРУППИРОВКАМИ

Резюме

С целью расширения круга исходных диоловых компонентов для получения полиуретанов, осуществлен синтез диолов, содержащих заместителей кардового типа, в частности фталидного и фталимидинового.

Исследована реакция взаимодействия соответствующих бисфенолов с окисью пропилена и показано, что в присутствии щелочного катализатора продуктом реакции являются диолы со вторичными гидроксильными группами. Установлены оптимальные условия синтеза, охарактеризованы полученные диолы.

G. Sh. PAPAVA, E. Sh. GAVASHELIDZE, I. I. APKHAZAVA, N. A. MAISURADZE,
N. S. DOKHTURISHVILI, N. S. GELASHVILI

OXYPROPYLATION OF BISPHENOLS WITH PHTHALIDE AND PHTHALIMIDE GROUPS

Summary

The synthesis of diols, containing phthalide and phthalimide of card type, has been conducted with the purpose to increase the range of initial diol components for polyurethane obtaining.

The interaction of bisphenols with propylene oxide in the presence of alkali catalyst results in obtaining of diols with secondary hydroxyl groups.

The optimal conditions of the synthesis were determined and the obtained diols were characterized.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Виноградова С. В., Папава Г. Ш., Майсурадзе Н. А., Цицкаршвили П. Д. Известия АН СССР, сер. хим., 1969, № 2, с. 1013.
2. პაპავა გ. შ., ბერიძე ლ. ა., გელაშვილი ნ. ს., ცისკარიშვილი პ. დ., საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის მოამბე, 1975, 1, № 3, გვ. 468.
3. პაპავა გ. შ., დობტურშივილი ნ. ს., ზარქუა ზ. ლ., მაისურაძე ნ. ა., აფხაზავა ი. ი. საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1925, № 1, გვ. 73.
4. პაპავა გ. შ., მაისურაძე ნ. ა., დობტურშივილი ნ. ს., ზარქუა ზ. ლ., აფხაზავა ი. ი. საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1925, № 1, გვ. 73.
5. მაისურაძე ნ. ა., პაპავა გ. შ., დობტურშივილი ნ. ს., ზარქუა ზ. ლ. X საერთაშორისო მიკროსიმპოზიუმის შრომები, ბულგარეთის აკადემიის გამომცემლობა, სოფია, 1986, გვ. 80.
6. Sexton A. Y., Britton B. M., J. of the American Chem. Society, 1948, Vol. 70, II, P. 3606.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В., Корзнева А. В., Пластические массы, 1966, № 12, с. 10.

УДК 581.19

Г. Ч. ЦИКЛАУРИ, А. Г. ШАЛАШВИЛИ, Н. Р. РАКВИАШВИЛИ,
В. Г. ЦИЦИШВИЛИ

ЭРИОЦИТРИН И ГЕСПЕРИДИН ИЗ КОЖУРЫ ПЛОДОВ ЛИМОНА ДИОСКУРИЯ

Продолжая работы по исследованию флавоноидных соединений цитрусовых культур, возделываемых в Грузии [1—7], мы исследовали химический состав флаванонов кожуры плодов лимона Диоскурия, который является первым мальсекоустойчивым и сравнительно морозостойким сортом отечественной селекции. Лимон Диоскурия получен в результате отдаленной гибридизации лимона грузинского с трифольной [8].

Плоды лимона Диоскурия собрали на опытном участке Грузинского института субтропического хозяйства (г. Сухуми). Кожуру плодов, отделенную от мякоти, высушивали при комнатной температуре, 500 г измельчали и 5 раз экстрагировали 80%-ным метанолом на кипящей водяной бане. Длительность каждой экстракции 30 мин. Экстракты объединяли, фильтровали и упаривали в вакууме при 50° до объема 0,4 л (водный раствор содержит сумму флавоноидных соединений). Для фракционирования суммы флавоноидов применяли колонку полиамида (600 г; 6×60 см). Элюирование проводили водой и возрастающими концентрациями метанола в воде (10—100%). Контроль за ходом элюирования осуществляли с помощью метода хроматографии на бумаге «С» в 2%-ной уксусной кислоте. Хроматограммы проявляли 1%-ным раствором хлористого алюминия в метаноле (флавоны и флавонолы в УФ-свете имеют желтую флуоресценцию) и 1%-ным раствором боргидрида натрия в метаноле (флавоны в парах хлористоводородной кислоты окрашиваются в малиновый цвет) [9, 10]. После промывания колонки 3 л воды было собрано две фракции элюата А (0,8 г) и Б (1 г), которые элюировались с колонки соответственно 40%-ным (8 л) и 65%-ным (6 л) метанолом. При исследовании выделенных фракций методом ТСХ на пластинках силикагеля (Silufol) в системе растворителей: этилацетат—метанол—вода, 63:12:9, (система № 1), было показано, что во фракции А присутствуют флавоны и флаваноны, а во фракции Б — только флаваноны. Для разделения фракции А использовали хроматографию на колонке силикагеля марки L 40/100 (0,2 кг, 5×20 см). Элюирование проводили бензолом и возрастающими концентрациями метанола в бензоле (5—20%). Фракции элюата анализировали методом ТСХ на Силуфоле в системе № 1. Сходные по составу фракции объединяли и упаривали в вакууме при 50°. Получили подфракцию флаванонов А₁. С целью выделения индивидуальных флаванонов подфракцию А₁ и фракцию Б перехроматографировали на колонках полиамида (0,15 кг, 5×20 см). Элюирование проводили хлороформом и возрастающими концентрациями метанола в хлороформе (10—25%). Из подфракции А₁ было выделено вещество I (0,5 г) и из фракции Б — вещество II (0,8 г). Вещества I и II хорошо растворимы в пиридине, нерастворимы в бензоле и хлороформе. Они дают качественные реакции на флаваноны (табл. 1). При кислотном гидролизе [6] веществ I и II получили разные агликоны и одни и те же сахара — глюкозу и рамнозу (табл. 1).

Идентификация веществ I и II, выделенных из кожуры
 плодов лимона Dioscuria

Наименование	Хроматографическая характеристика				
	Значения $R_f \times 100$ в системах			Качественная реакция	
	А	Б	В	NaBH_4 +пары HCl	анилифталат
Вещество I	24			Малиновая	
Агликон	32			"	
Вещество II	45			"	
Агликон	70			"	
D-глюкоза		27			Коричневая
I-рамноза		55			"
Рутиноза			75		"

Максимумы УФ-спектров, нм ($\Delta\lambda$)

Наименование	MeOH	NaOAc	NaOMe	$\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$
Вещество I	285	285	285	310 (+25)
	330	330	330	388
Агликон	288	328 (+40)	328 (+40)	312; 380
Вещество II	286	286	285	308 (+22)
	328	328	330	390
Агликон	288	330 (+42)	326 (+38)	308; 370

А—ВЭТСХ на полиамиде в системе нитрометан — метанол (5:2) [2]

Б—БХ в системе *n*-бутанол—пиридин—вода (6:4:3) [12]

В—БХ в системе *n*-бутанол—бензол—пиридин—вода (5:1:3:3)

R_f —рутинозы, рассчитанные по отношению к глюкозе [12]

При окислительной деструкции [6] обоих веществ получили дисахарид рутинозу (6-0- α -L-рамнозил- β -D-глюкозу) (табл. 1).

Изучение УФ-спектров (спектрофотометр модели EPS-3T Hitachi) метанольных растворов веществ I и II (табл. 1) показало наличие максимумов поглощения при 285 и 330 нм (вещество I) и 286 и 328 нм (вещество II). При добавлении раствора ацетата натрия не наблюдали смещения максимумов поглощения второй полосы, что указывало на замещение гидроксильных групп у C-7 атомов веществ I и II. При добавлении смеси хлористого алюминия и хлористоводородной кислоты наблюдали смещение максимумов поглощения второй полосы с 285 до 310 нм ($\Delta = +25$) (вещество I) и с 286 до 308 ($\Delta = +22$) (вещество II). Такие сдвиги характерны для 5-оксифлаванонов [13]. Метанольные растворы агликонов веществ I и II (табл. 1) имеют максимумы поглощения при 288 нм. При добавлении ацетата и метилата натрия сдвиги максимумов поглощения второй полосы агликонов веществ I и II составляют соответственно 40 и 40 (агликон I) и 42 и 38 (агликон II), что указывает на наличие свободных гидроксильных групп в положениях C-5 и C-7 [11]. На основе УФ-спектроскопии установлено, что к агликонам веществ I и II рутиноза присоединена в положении C-7.

В ЯМР ^{13}C -спектрах (спектры снимались в растворе d_6 -ДМСО, при 80° на приборе ВС-567 с резонансной частотой для ядер ^{13}C 25, 14 МГц) веществ I и II наблюдаются соответственно 27 и 28 линий, из

Химические сдвиги (δ в м. д.) и мультиплетность резонансных линий
 ЯМР ^{13}C -спектров веществ I и II, выделенных из кожуры
 плодов лимона Диоскурия

Углеродный атом	Вещество I	Вещество II	Мультиплетность
C- 2	78,6	78,2	дублет
C- 3	42,3	42,0	триплет
C- 4	196,9	196,7	синглет
C- 5	163,1	162,9	"
C- 6	96,8	96,4	дублет
C- 7	165,3	165,1	синглет
C- 8	95,9	95,5	дублет
C- 9	162,4	162,4	синглет
C-10	103,3	103,3	"
C- 1'	129,6	131,0	"
C- 2'	114,4	114,1	дублет
C- 3'	145,3	146,5	синглет
C- 4'	145,8	147,9	"
C- 5'	115,6	112,4	дублет
C- 6'	118,2	117,7	"
OCH_3	—	55,8	синглет
C- 1''	100,0	99,6	дублет
C- 2''	73,2	73,0	"
C- 3''	76,6	76,3	"
C- 4''	70,0	69,6	"
C- 5''	75,8	75,6	"
C- 6''	66,3	66,0	триплет
C- 1'''	100,6	100,5	дублет
C- 2'''	70,6	70,2	"
C- 3'''	71,0	70,7	"
C- 4'''	72,4	72,1	"
C- 5'''	68,4	68,2	"
C- 6'''	18,2	17,6	квартет

которых 15 линий (вещество I) и 16 линий (вещество II) принадлежат агликонам, а 12 линий — сахарным остаткам (табл. 2). Химические сдвиги для атомов C-2 (δ 78,6 и δ 78,2) и C-3 (δ 42,3 и δ 42,0) веществ I и II указывает на флаваноновую природу обоих соединений [12]. Сравнение химических сдвигов атомов углерода агликонов веществ I и II с литературными данными [12] дает основание считать, что в качестве агликона у вещества I выступает 5,7,3',4'-тетраоксифлаванон (эриодиктиол), а у вещества II — 5,7,3',4'-триокси-4'-метокси флаванон (гесперетин). При сравнении химических сдвигов атомов углерода сахарных остатков веществ I и II с литературными данными [12] также можно заключить, что в молекулах обоих веществ присутствуют два сахара — глюкоза и рамноза. У обоих веществ наличие сигналов при 66,3 и 66,0 м. д. (табл. 2) свидетельствует о замещении глюкозы по шестому положению рамнозой, и следовательно сахарный остаток представляет собой 6-0- α -L-рамнозил- β -D-глюкозу (рутинозу).

Таким образом, на основании полученных данных выделенные из кожуры плодов лимона Диоскурия вещества I и II идентифицированы нами соответственно как эриодиктиол-7-0-рутинозид (эриоцитрин) и гесперетин-7-0-рутинозид (гесперидин).

Институт биохимии растений АН Грузии

Институт фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН Грузии

Поступило 20.07.89

რეზიუმე

ლიმონის დიოსკურიას ნაწარმის კანის 80%-იანი მეთანოლის ექსტრაქტიდან პოლიამიდის და სილიკაგელის სვეტებზე ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით გამოყოფილია ორი ფლავონონი. ულტრაიისფერი და ^{13}C ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის, აგრეთვე ანალიზის სხვა მეთოდების (მეყეური ჰიდროლიზი, ქანგითი დესტრუქცია) საფუძველზე ეს ნაერთები იდენტიფიცირებულია, როგორც ერიოდითიოლ-7-0-რუთინოზიდი (ერიოციტრინი) და ჰესპერეტინ-7-0-რუთინოზიდი (ჰესპერიდინი).

G. Ch. TSIKLARI, A. G. SHALASHVILI, N. R. RAKVIASHVILI,
V. G. TSITSISHVILI

ERIOCYTRINE AND HESPERIDIN FROM PEELS OF LEMON
FRUIT SP. "DIOSCURIA"

Summary

Two flavonons have been isolated from 80% methanol extract of lemon fruit peels sp. "Dioscuria", using chromatography method on the columns with polyamide and cyclicagel. On the base of UV and ^{13}C -IMR spectroscopy analysis, and also using other methods (acidic hydrolysis, oxidative destruction) they were identified as eriodictiole-7-0-rythinozide (ericytrine) and hesperetin-7-0-rythinozide (hesperidin).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шалашвили А. Г., Раквиани Н. Р. ХПС, 1984, № 5, с. 656.
2. Шалашвили А. Г., Циклаური Г. Ч. ХПС, 1984, № 5, с. 656—657.
3. Шалашвили А. Г., Мжаванадзе В. В. ХПС, 1985, № 3, с. 409.
4. Шалашвили А. Г., Таргамадзе И. Л., Амашукელი И. Д. ХПС, 1985, № 3, с. 409—410.
5. Шалашвили А. Г., Таргамадзе И. Л., Бочорадзе М. Ш. ХПС, 1985, № 4, с. 566.
6. Шалашвили А. Г., Дурмишидзе С. В., Таргамадзе И. Л. Прикл. биохим. и микробиол., 1986, т. XXII, № 3, с. 423—427.
7. Шалашвили А. Г., Таргамадзе И. Л. Физиология и биохимия культ. растений, 1986, т. 18, № 5, с. 501—506.
8. Мампория Ф. Д., Каркашадзе Н. И., Сургуладзе Ш. М. Лимон Диоскурия. Сухуми, 1983, 15 с.
9. Markham K. R. Techniques of Flavonoid Identification, London: Academic press, 1982, 113 p.
10. Horowitz R. M. J. Organ. Chem., 1957, v. 22, p. 1733—1735.
11. Coffin O. E. J. Agric. Food Chem., 1971, v. 19, N 3, p. 513.
12. Harbone J. B. Phytochemical Methods, London: Chapman and Hall, 1973, p. 212.
13. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas M. B. The Systematic Identification of Flavonoids, Berlin: Springer-Verlag, 1970, p. 41.
14. Markham K. R., Mohan Chari, Mabry T. J. Carbon-13 NMR Spectroscopy of Flavonoids. In: The Flavonoids: Advances in research. Ed. J. B. Harborne, T. J. Mabry. London: Chapman and Hall, 1982, p. 19.

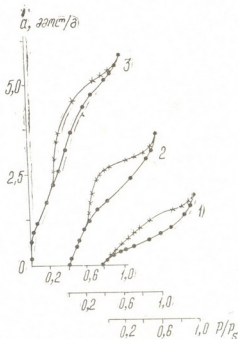
უიზიკური ქიმიკა

შპს 553.611:541.183:62.405.8:543.544

ბ. ციციშვილი, ღ. ბარნაბიშვილი, ც. ოპროპირიძე, შ. საბაღაშვილი,
 ნ. გომიძე, ზ. წიხაჩავაძე, ე. ჩხაიძე

ასკანის მონტმორილონიტური თიხის საბადოს ახალი
 უანეზის კომპლექსური გამოყვლევა

ცნობილია, რომ მალახარისხოვანი ტუტე მონტმორილონიტური თიხების მარაგი საბჭოთა კავშირში საკმაოდ შემცირებულია. ასკანის საბადო, რომელიც ამ ტიპს მიეკუთვნება, დიდი ხანია შესულია საწარმოო ექსპლუატაციაში და მის ბაზაზე მოქმედებს წარმოება, რომელიც უშვებს სხვადასხვაგვარ ბენტონიტურ პროდუქციას. ეს პროდუქცია წარმატებით გამოიყენება სახალხო მეურნეობის მრავალ დარგში, რაც იწვევს მისი მარაგის თანდათანობით შემცირებას. ამიტომ, აქტუალურია ხარისხიანი თიხების ძიების საკითხი ასკანის საბადოს რაიონში და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა.



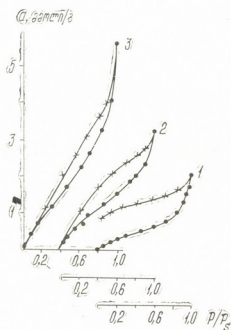
ნახ. 1. ბენზოლის ორთქლის ადსორბციის (.) და დესორბციის (x) იზოთერმები (293K) ნასაკირალის მონტმორილონიტური თიხის ნიმუშებზე: 1— ბენზოლი, 2— გააქტივებული 10% H_2SO_4 -ის ხსნარით, 3 — გააქტივებული 20% H_2SO_4 -ის ხსნარით.

წინამდებარე ნაშრომში მოცემულია ასკანის საბადოს მონტმორილონიტური თიხების ახალი უბნების — ნასაკირალისა და ზემო-მაკვანეთის ნიმუშების და მათი მყავით გააქტიურებული ფორმების ადსორბციული, ქრომატოგრაფიული თვისებებისა და ფორივანი სტრუქტურის გამოკვლევის შედეგები.

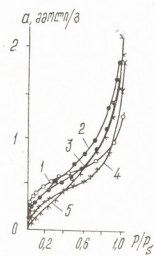
შესწავლილი თიხების ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნოლოგიური მახასიათებლებიდან ჩანს, რომ ისინი წარმოადგენენ ტუტემიწა ბენტონიტებს, რომლებშიც სჭარბობს Ca-ის კატიონი (20—70 მგ/ეკვ 100 გ თიხაზე). გააქტივების მეთოდია აღწერილია შრომაში [1].

აღსორბციული თვისებების დასახასიათებლად შესწავლილია ბენზოლისა და წყლის ორთქლის შთანთქმა მაღალგაყუმბურ მიკროსასწორის დანადგარზე (293 K). ნიმუშები ვაკუუმირებულია 473 K-ის პირობებში 1,33 მზა ნარჩენი წნევისა და მუდმივი მასის მიღწევამდე.

ვაირკვა, რომ ბენზოლის (ნახ. 1 და 2) ორთქლის აღსორბციისა და დესორბციის იზოთერმები ხასიათდება შერეულფორიან აღსორბენტებისათვის დამახა-



ნახ. 2. ბენზოლის ორთქლის აღსორბციის (.) და დესორბციის (x) იზოთერმები (293K) ზემო-მაკვანეთის მონტმორილონიტური თიხის ნიმუშებზე: 1 — ბუნებრივი, 2 — გააქტივებული, $10^{10}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის ხსნარით, 3 — გააქტივებული $20^{10}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის ხსნარით.



ნახ. 3. ბენზოლის ორთქლის აღსორბციის იზოთერმები (293K) მონტმორილონიტური თიხებზე: 1 — არალი, 2 — ნასაკირალი, 3 — გუმბრინი, 4 — ასკანათხა (ციხისუბანი), 5 — ზემო-მაკვანეთი.

ხიათებელი S-ის მაგვარი მრუდებით. აღსანიშნავია, რომ ზემო-მაკვანეთის ბუნებრივი ნიმუშისათვის ბენზოლის ორთქლის აღსორბციის იზოთერმზე არა აქვს ადგილი ჰისტერეზისის მარყუჟის ჩაკეტვას, რაც შესაძლებელია, გამოწვეულია Ca-ის ჭარბი შემცველობით, ქემოსორბციით და კინეტიკური ფაქტორით.

ცხრილი 1

ნიმუშების აღსორბციის სიდიდეები წყლის ორთქლის მიმართ (a, მმოლ/გ) და ჩონჩხის კუთრი ზედაპირება (S, მ²/გ)

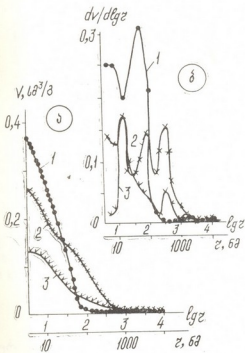
ნიმუში	P/P ₀					V _Σ , სმ ³ /გ	S, მ ² /გ (N ₂)
	0,05	0,10	0,20	0,40	1,00		
ნასაკირალი ბუნებრივი	2,00	2,60	3,80	6,10	18,20	0,328	177
ნასაკირალი გააქტ. $10^{10}/\text{H}_2\text{SO}_4$	2,10	2,90	4,00	7,20	22,60	0,407	470
ნასაკირალი გააქტ. $20^{10}/\text{H}_2\text{SO}_4$	2,10	2,90	4,20	7,30	30,00	0,540	609
ზემო-მაკვანეთი ბუნებრივი	1,20	2,10	3,50	6,40	23,20	0,418	100
ზემო-მაკვანეთი გააქტ. $20^{10}/\text{H}_2\text{SO}_4$	1,50	2,00	2,80	5,50	32,60	0,587	290

1 ცხრილში მოტანილია წყლის ორთქლის აღსორბციის სიდიდეები, ზოგიერთი ფარდობითი წნევისათვის (ინტერპოლირებული აღსორბციის ექსპერიმენტული იზოთერმებიდან) და ჩონჩხის ზედაპირი (N_2), გათვლილი ბეტ-ის მეთოდით.

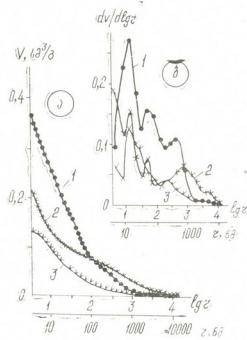
ნახ. 3 წარმოდგენილია ნასაკირალის და ზემო-მაკვანეთის თიხის ნიმუშებისა და, ჩვენს მიერ ადრე შესწავლილი, საქართველოს სხვადასხვა საბადოს ბუნებრივი თიხების ბენზოლის ორთქლის აღსორბციის იზოთერმები, შესაღარებლად [1—3].

ნაჩვენებია, რომ ბენზოლის ორთქლის მონაცემებით $P/P_s = 0,20$ უბანში, ნასაკირალის თიხა პრაქტიკულად გუმბრინის იდენტურია, მცირედ ჩაპორჩება არალის თიხას, ხოლო ზემო-მაკვანეთის თიხა სხვებთან შედარებით ხასიათდება აღსორბციის დაბალი უნარით.

ნიმუშების ფოროვანი სტრუქტურა შეისწავლეობდა ვერცხლისწყლის ფორომეტრულ (IIA-3—1 ტიპის) დანადგარზე დაბალი (0,101 მზა) და მაღალი (253 მზა) წნევის ფორმომების გამოყენებით. ექსპერიმენტის მეოთხედა მოცემულია [4, 5]. ნიმუშები ექსპერიმენტის ჩასატარებლად თერმულად მუშავდებოდა 473 K-ის პირობებში.



ნახ. 4. ნასაკირალის მონტორილონიტური თიხის ნიმუშების ინტეგრალური ფოროგრამები (ა) და დიფერენციალური მრუდები (ბ): 1—გააქტივებული 20% H_2SO_4 -ის ხსნარით, 2—გააქტივებული 10% H_2SO_4 -ის ხსნარით, 3—ბუნებრივი



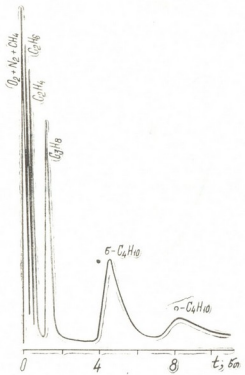
ნახ. 5. ზემო-მაკვანეთის მონტორილონიტური თიხის ნიმუშების ინტეგრალური ფოროგრამები (ა) და დიფერენციალური (ბ): 1—გააქტივებული 20% H_2SO_4 -ის ხსნარით, 2—გააქტივებული 10% H_2SO_4 -ის ხსნარით, 3—ბუნებრივი

მეორადი ფოროვანი სტრუქტურის ვერცხლისწყლის ფორომეტრული მეთოდით განსაზღვრის ექსპერიმენტული მონაცემები ნასაკირალისა და ზემო-მაკვანეთის თიხის ნიმუშებისათვის წარმოდგენილია ნახ. 4 (ა), 4 (ბ) და 5 (ა), 5 (ბ)-ს სახით. მიღებული შედეგების საფუძველზე გამოთვლილია ფორების მოცულობა (V , სმ³/გ), კუთრი ზედაპირი (S , მ²/გ) და ფორების განაწილება ეკვივალენტური რადიუსების ინტერვალების მიხედვით (ცხრ. 2).

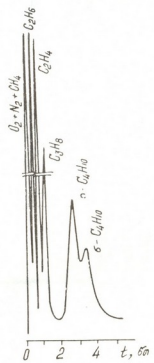
ნიმუშების ფორების მოცულობის ($V, \text{სმ}^3/\text{გ}$) განაწილება ეკვივალენტური რადუსების ინტერვლების მიხედვით

ნიმუშების დასახელება	ეკვივალენტური რადუსების ინტერვალ, ნმ				ჯამური მოცულობა, $V_{\Sigma}, \frac{\text{სმ}^3}{\text{გ}}$	$S_{\Sigma}, \text{მ}^2/\text{გ}$
	12000—6000	6000—300	300—42	42—3		
ნასაკირალი ბუნებრივი	0,005	0,020	0,024	0,080	0,129	1,38
ნასაკ რალი გააქტ. $10^9/\text{ო}$ H_2SO_4	0,007	0,054	0,069	0,133	0,263	3,40
ნასაკირალი გააქტ. $20^9/\text{ო}$ H_2SO_4	0,009	0,002	0,087	0,278	0,376	6,37
ზემო-მაკვანეთი ბუნებრივი	0,002	0,016	0,024	0,090	0,132	1,88
ზემო-მაკვანეთი გააქტ. $10^9/\text{ო}$ H_2SO_4	0,007	0,058	0,026	0,118	0,209	3,47
ზემო-მაკვანეთი გააქტ. $20^9/\text{ო}$ H_2SO_4	0,002	0,039	0,094	0,240	0,375	4,29

კვლევის მონაცემების ანალიზით დადგენილია, რომ შესწავლილი ნიმუშები ხასიათდება შერეულფორიანი სტრუქტურით. მყავური დამუშავება იწვევს მეორადი ფორების და ზედაპირის არსებით გაზრდას. ეკვივალენტური რადუსების ლოგარითმების მიხედვით ფორების მოცულობის განაწილების დიფერენციალური მრუდები ნახ. 4 (ბ) და 5 (ბ) ხასიათდება მაქსიმუმებით მეზოდა მაკროფორების უბანში.



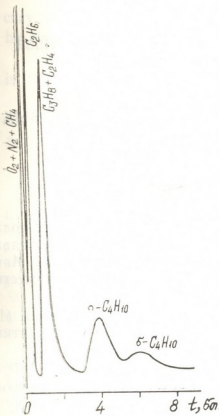
ნახ. 6. O_2-N_2 და C_1-C_4 ნახშირწყალბადების მოდეულური ნარევის დაყოფის ქრომატოგრამა ნასაკირალის მონტმორილიონიტურ თიხაზე (ბუნებრივი), სვეტის ტემპერატურა 353 K. აირმატარებლის (He) სიჩქარე—50 მლ/წთ



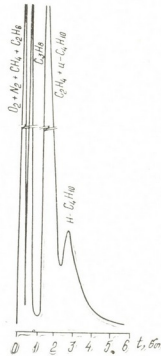
ნახ. 7. O_2-N_2 და C_1-C_4 ნახშირწყალბადების მოდეულური ნარევის დაყოფის ქრომატოგრამა ნასაკირალის მონტმორილიონიტურ თიხის გააქტივებულ ($10^9/\text{ო}$ H_2SO_4 -ის ხსნარით) ფორმაზე. სვეტის ტემპერატურა 353K. აირმატარებლის (He) სიჩქარე—50 მლ/წთ

ნიმუშების ქრომატოგრაფიული თვისებები შესწავლილია ჰაერის და C_1-C_4 ნახშირწყალბადების ნარევის დაყოფის მაგალითზე (აირმატარებელი-ჰელიუმ) სვეტის 313—473 K-ის ტემპერატურულ ინტერვალში JIXM—8DM ტიპის ქრომატოგრაფზე (სითბოგამტარობის დეტექტორით).

ექსპერიმენტული მონაცემებით დადგენილია, რომ ნასაკირალის თიხის ბუნებრივი და გააქტივებული ნიმუშებისათვის ნარევების — ჰაერი და C_1-C_4 ნახშირწყალბადების დაყოფის ოპტიმალური ტემპერატურაა 353 K (ნახ. 6 და 7). იგივე ნარევების დაყოფა ზემო-მაკვანეთის ნიმუშებისათვის მიმდინარეობს უკვე სვეტის 333 K ტემპერატურაზე (ნახ. 8 და 9). შესწავლილი ნიმუშების ქრომატოგრამების განხილვიდან ჩანს, რომ საანალიზო ნარევებიდან არ იყოფა



ნახ. 8. O_2-N_2 და C_1-C_4 ნახშირწყალბადების მოლეკული ნარევების დაყოფის ქრომატოგრამა ზემო-მაკვანეთის მონტმორილონიტური თიხზე (ბუნებრივი). სვეტის ტემპერატურა 333 K. აირმატარებლის (He) სიჩქარე — 50 მლ/წთ



ნახ. 9. O_2-N_2 და C_1-C_4 ნახშირწყალბადების მოლეკული ნარევების დაყოფის ქრომატოგრამა ზემო-მაკვანეთის მონტმორილონიტური თიხის გააქტივებულ ($10^1/6 H_2SO_4$ -ის ხსნარით) ფორმაზე. სვეტის ტემპერატურა 333 K. აირმატარებლის (He) სიჩქარე — 50 მლ/წთ

ჰაერი — CH_4 . არ ელუირდება პროპილენი და შეუქცევდად ადსორბირდება C_4 -ის უჯერი ნახშირწყალბადები კვლევის მთელ ტემპერატურულ ინტერვალში. ქრომატოგრაფიული თვისებების დასახასიათებლად გამოთვლილია საანალიზო ნარევების კომპონენტთა დაყვანილი შეკავების დოო (t'_R) და აკრეთვე, ასიმეტრიულობის კოეფიციენტები (γ) ქრომატოგრაფიული სვეტის სხვადასხვა ტემპერატურაზე [6, 7]. მიღებული შედეგები ნათელიყოფს, რომ საკვლევი თიხების გააქტივება იწვევს C_2-C_4 ნახშირწყალბადური აირების შეკავებითი დროის შემცირებას ბუნებრივ ნიმუშებთან შედარებით. როგორც ქრომატოგრამებიდან ჩანს, ნარევების კომპონენტთა შესატყვისი პიკები ხასიათდება საკმაოდ სიმეტრიულობით, რაც მიუთითებს შესწავლილი ნიმუშების აირად-ადსორბციულ ქრომატოგრაფიაში სვეტის შემავსებლად გამოყენების შესაძლებლობაზე.

იხრკვევა, რომ შესწავლილი ნიმუშები გამოიყენება აირად ქრომატოგრაფიაში C_2-C_4 ნახშირწყალბადური ნარევების დასაყოფად.

აღსანიშნავია, რომ ნასაკირალისა და ზემო-მაკვანეთის თიხები და მათი აქტივებული ფორმები ქრომატოგრაფიული თვისებების მიხედვით (პეტიტის C_1-C_4 ნახშირწყალბადური აირების დაყოფის მაკალითზე) ჩამორჩება ჩვენს მიერ აღრე შესწავლილ არალის თიხასა და მის გააქტივებულ ფორმებს [9].

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის
პ. პელიტიშვილის სახელობის ფიზიკური
და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულობა 28.07.59.

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Д. Н. БАРНАБИШВИЛИ, Ц. М. ОКРОПИРИДЗЕ,
Н. И. ГОГОДЗЕ, Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, Г. Г. ЦИБАХАШВИЛИ,
Э. В. ЧХАИДЗЕ

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНТМОРИЛОНИТОВЫХ ГЛИН ИЗ ВНОВЬ РАЗВЕДАННЫХ УЧАСТКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АСКАНА

Резюме

Адсорбционным, хроматографическим и порометрическим методами изучены природные монтморилонитовые глины из вновь разведанных участков Асканского месторождения — Насакирალი и Земо-Макванети. Проведено сравнение со свойствами глин из основных месторождений СССР — Гумбри, Аскана, Арали.

Установлено, что при одинаковых условиях модифицирования (10 и 20% растворами H_2SO_4) из глины Насакирალი получен более активный адсорбент, чем из глины Земо-Макванети.

Сравнением адсорбционных данных по парам бензола (при $P/P_s = 0,20$) показано, что глина из Насакирალი проявляет более высокие свойства, чем глина из Аскани (Цихисубани), идентична гумбрину и уступает монтморилонитовой глине из Арали.

Исследованием вторичной пористой структуры методом ртутной порометрии установлено, что активированные образцы характеризуются увеличенным объемом вторичных пор. Распределение объемов пор по логарифмам эквивалентных радиусов характеризуется максимумами в области мезо- и макропор.

По данным проведенных исследований глины из Насакирალი и Земо-Макванети и их модифицированные формы могут быть использованы в практике газовой хроматографии для разделения смеси углеводородных газов C_1-C_4 .

G. V. TSITSISHVILI, D. N. BARNABISHVILI, Ts. M. OKROPIDZE,
N. I. GOGODZE, Sh. D. SABELASHVILI, G. G. TSIBAKHASHVILI,
E. V. CHKHAIDZE

A COMPLEX STUDY OF MONTMORILLONITE CLAYS FROM THE RECENTLY EXPLORED PLOTS OF ASKANA DEPOSITS

Summary

The natural montmorillonite clays from the recently explored plots of Askana deposits — Nasakirali and Zemo-Makvaneti, have been studied by adsorptive, chromatographic and porometric methods. Their properties were compared with those of clays from the basic deposits of Georgia — Gumbri, Askana, Arali.

It was established, that more active adsorbent was obtained by modification (by 10 and 20 % solutions of H_2SO_4) of Nasakirali clay, than by modification of Zemo-Makvaneti clay in the same conditions.

The comparison of adsorption data by benzol vapours (at $P/P_s=0.20$) shows, that Nasakirali clay has higher properties, than Askana clay (Tsikhis-Ubani), is identical to gumbrine and yields to Arali montmorillonite clay.

The investigation of the secondary porous structure by method of mercury porosimetry has revealed that the activated samples are characterized by the increased volume of secondary pores.

The distribution of pores—volumes by logarithms of equivalent radius is characterised by maximums in mezo- and macropor field.

By data of investigations the clays of Nasakirali and Zemo-Makvaneti and their modified forms may be used in gas chromatography, for the separation of C_1-C_4 hydrocarbon gas mixtures.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Барнабишвили Д. Н. Труды Института химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, 1962, т. XVI, 99—109.
2. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н. Труды Института химии АН ГССР, 1958, т. XIV, 23—35.
3. Цицишвили Г. В., Мерабишвили М. С., Барнабишвили Д. Н., Дolidze Л. Ш. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1980, т. VI, № 4, 314—322.
4. Плаченнов Т. Г., Колосенцев С. Д., Порометрия. Л.: Химия, 1988, с. 175.
5. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н., Гогодзе Н. И. Сб.: Поверхностные явления на алюмосиликатах, Тбилиси: Мецниереба, 1965, с. 123.
6. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978, с. 247.
7. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1967, с. 400.

УДК 541.183.66.093.6

Т. Н. КОРДЗАХИЯ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, А. И. КАЛИНИЧЕВ,
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

АДСОРБЦИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ СПИРТ-ВОДА НА КАТИОНМОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЗЕГВИ РЕСПУБЛИКИ ГРУЗИЯ

В основе процессов очистки и осушки, осуществляемых с помощью твердых адсорбентов в проточных установках, лежат закономерности динамики адсорбции.

Экспериментальное исследование динамики адсорбции обычно преследует две цели: проверку адекватности модели эксперимента и получение информации из выходных кривых адсорбции, необходимой для выбора адсорбентов, размеров и конструкции адсорберов.

Вывод основных уравнений динамики адсорбции и их анализ в достаточно общей форме изложен в монографии [1]. Для практического расчета адсорбционных процессов был допущен ряд общепринятых упрощений: 1. адсорбируется лишь один компонент потока, 2. подвижная фаза несжимаема, и концентрация адсорбируемого вещества в ней так мала, что можно пренебречь изменениями плотности потока вследствие убыли адсорбтива, 3. движение потока осуществляется в одном направлении с постоянной скоростью.

В этом случае динамика адсорбции описывается системой следующих уравнений: уравнением материального и теплового балансов, уравнениями кинетики адсорбции и теплоотдачи, уравнением изотермы адсорбции. В данной работе мы воспользовались приближенным аналитическим решением задач равновесной и неравновесной фронтальной динамики сорбции, предложенной в работах [2, 3]. Это решение описывает сорбционный фронт сорбата для нелинейных изотерм произвольной формы.

В таблице 1 представлены величины коэффициентов диффузии воды, рассчитанные для процессов адсорбционной осушки C_3 — C_4 спиртов катионмодифицированными формами клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви (участок Хекордзула, Грузия) при различных температурах процесса, а также энергии активации.

Если поры адсорбента по размерам соизмеримы с поглощаемыми молекулами, адсорбционный процесс приобретает активированный характер. По аналогии с представлениями Аррениуса, развитыми для химической реакции, при активированной адсорбции не все молекулы могут проникать в поры и быть там поглощенными, а лишь те, которые обладают некоторым избыточным запасом энергии. Этот избыток называют энергией активации.

Коэффициент диффузии связан с энергией активации (E_a) следующей зависимостью [4]: $D=D_0 \exp(-E_a/RT)$.

Для вычисления энергии активации на основе экспериментальных данных получают кинетические кривые адсорбции конкретного вещества при двух и более температурах. Соответствующие этим темпера-

турам коэффициенты диффузии могут быть представлены уравнениями:

$$D_1 = D_0 \exp(-E_a/RT_1); D_2 = D_0 \exp(-E_a/RT_2)$$

Энергия активации практически постоянна, если интервал исследуемых температур $T_1 - T_2$ не слишком велик. Следовательно $E_{a1} = E_{a2} = E_a$. Отсюда:

$$\frac{D_1}{D_2} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]; E_a = 2,3R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{D_1}{D_2}$$

Зависимость энергии активации от соотношения определяющих размеров пор и адсорбируемых молекул отчетливо прослеживается на примере адсорбции воды в ряду синтетических цеолитов с изменяющимся размером входного окна [5]. Энергия активации увеличивается по мере приближения диаметра входного окна к критическому диаметру молекул адсорбтива.

Аналогично, зависимость между энергией активации и изменяющимся размером входного окна цеолита можно проследить на примере изменения осушающей способности катионмодифицированных форм клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви (участок Хекордула, Грузия).

В водно-спиртовых растворах могут находиться одновременно ассоциированные системы, состоящие как из молекул спирта, так и из молекул воды, а также смешанные. Повышение температуры раствора способствует перераспределению воды в ассоциатах вода—вода и вода—растворитель [6]. Кроме дебаевских, индукционных и дисперсионных сил в водно-спиртовых растворах между молекулами растворителя и воды действуют дополнительные водородные связи. С повышением молекулярной массы спирта и уменьшением растворимости в нем воды в статических условиях осушающая активность адсорбента растет во всем интервале исходных концентраций воды [7].

В данной работе наблюдается иная закономерность при адсорбции воды катионмодифицированными клиноптилолитсодержащими туфами из спиртов в динамических условиях: с увеличением молекулярной массы спирта показатели осушки ухудшаются.

Данные по исследованию осушающей способности в динамических условиях катионмодифицированных форм природного клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви (участок Хекордула, Грузия) по отношению к спиртам $C_3 - C_4$ сведены в таблице 2. Начальная концентрация воды в исследованных спиртах перед началом эксперимента была доведена до одинаковых величин, равных 1,1% (вес.). Как видно из табличных данных, динамические показатели осушки спиртов уменьшаются в последовательности: н-пропанол, изо-пропанол, н-бутанол, изо-бутанол (третичный).

Этот факт, вероятно, можно объяснить, с одной стороны, увеличением вязкости и уменьшением коэффициента диффузии воды в спирте, а с другой стороны увеличением блокирующего действия молекулы самих спиртов, что препятствует проникновению молекул воды в поры адсорбента.

Коэффициенты диффузии воды, рассчитанные для растворов спиртов $C_3 - C_4$ с повышением температуры процесса адсорбции от $25^\circ C$ до 75° , возрастают в среднем в 2—3 раза (таблица 1). С повышением температуры вязкость раствора, как известно, значительно уменьшается, и коэффициент диффузии воды в растворителе соответственно увеличивается. Вязкость спиртов увеличивается также при переходе от изо-пропанол к изо-бутанолу, как видно из данных таблицы 1. С этим, вероятно, связано отчасти и уменьшение коэффициентов диффузии воды в ряду: изо-пропанол, н-бутанол, изо-бутанол.

При повышенных температурах происходит процесс перестройки молекул в ассоциатах с водородной связью, обусловленный разрушением ассоциатов спирта, а также воды и спирта. Энергия разрыва водородных связей в спиртах составляет приблизительно 19,63 кДж/моль [8]. Рассчитанные нами значения E_a по уравнению Аррениуса [5] изменяются в пределах 16,97—18,54 кДж/моль. Сопоставимость значений энергий активации и энергии разрыва водородных связей не случайна, она подтверждает объяснение экспериментальных результатов изменениями физических свойств растворов и разрушением ассоциатов.

Такая перестройка молекул в рассматриваемых растворах способствует увеличению концентрации «свободной» воды в системе вода—спирт и, соответственно, улучшению показателей динамики адсорбционной осушки (таблица 2).

Из данных, представленных в таблице 2, прослеживается влияние компенсирующих катионов каркаса клиноптилолита на адсорбируемость воды. Катионмодифицированные формы природного клиноптилолита по осушающей способности растворов C_3 — C_4 спиртов располагаются в следующий ряд по убыванию их адсорбционной активности: $KCl > BaCl > NaCl > CaCl > Cl_{исх}$. Рассчитанные на основе экспериментальных данных значения коэффициентов диффузии и энергии активации (табл. 1) подтверждают правомерность полученного ряда селективности сорбентов.

Размеры «входных» окон, ведущих в полость цеолитов, в значительной степени зависят от размеров катионов, размещенных в непосредственной близости к «входным» окнам. Путем ионного обмена можно регулировать размеры «входных» отверстий в полости и, следовательно, молекулярно-ситовые свойства цеолитов.

Обогащение исходной формы клиноптилолитсодержащего туфа катионами калия происходит, как показали данные химического анализа, в основном, за счет обмена катионов натрия и, частично, катионов кальция. Катионы калия в каркасе кристалла клиноптилолита занимают несколько отличные от катионов натрия и кальция позиции, локализуясь в канале «С» вблизи центра восьмичленных колец, в глубине каркаса, в результате чего увеличивается и эффективный диаметр «входных» окон. В обогащенной крупными, но слабо гидратирующимися катионами калия форме клиноптилолита, плотность заселенности ячейки хотя и растет, но, вероятно, занимая глубинные позиции, катионы калия тем самым несколько увеличивают адсорбционную емкость ячейки клиноптилолита.

На модифицированном калием клиноптилолите значения величин равновесной адсорбции α_p относительно высоки по сравнению с другими образцами, как при комнатной, так и при повышенной температуре, и приближаются к предельному адсорбционному объему по парам воды, рассчитанному статистическим методом. Об изменении размеров «входных» окон калиевой формы клиноптилолита свидетельствует и тот факт, что коэффициенты диффузии на этих формах цеолита несколько возрастают (табл. 1).

При обогащении клиноптилолита катионами бария, вместо двух однозарядных катионов натрия центры каркаса цеолита компенсируются одним сильно гидратирующимся двухзарядным катионом бария, что, вероятно, понижает плотность заселенности элементарной ячейки, тем самым увеличивая, частично, адсорбционную емкость бариевой формы по сравнению с исходной формой сорбента. Надо полагать, что введение в структуру клиноптилолита катиона бария приводит к некоторому сужению «входных» окон. Подтверждением этого предположения служат сравнительно низкие значения коэффициентов диффузии и высокие значения энергии активации.

Исходный клиноптилолитсодержащий туф представляет собой Na—Ca-форму. Катионы натрия и кальция локализованы, в основном, в каналах А и В кристаллической структуры клиноптилолита и зани-

Коэффициенты диффузии воды (D) и энергии активации (E_a) в растворах
 C₃—C₄ спиртов на исследованных сорбентах

Сор- бент	Темпе- рату- ра, °С	Изо-пропанол		н-бутанол		изо-бутанол	
		D, см ² /сек	E _a , кДж/ моль	D, см ² /сек	E _a , кДж/ моль	D, см ² /сек	E _a , кДж/ моль
КЛ _{исх.}	25	0,390 10 ⁻⁸	17,20	0,370 10 ⁻⁸	17,48	0,358 10 ⁻⁸	18,25
	75	1,053 10 ⁻⁸		1,020 10 ⁻⁸		1,030 10 ⁻⁸	
НаКл	25	0,485 10 ⁻⁸	17,08	0,425 10 ⁻⁸	17,32	0,414 10 ⁻⁸	17,84
	75	1,307 10 ⁻⁸		1,161 10 ⁻⁸		1,166 10 ⁻⁸	
СаКл	25	0,505 10 ⁻⁸	16,97	0,435 10 ⁻⁸	17,25	0,473 10 ⁻⁸	17,52
	75	1,352 10 ⁻⁸		1,320 10 ⁻⁸		1,308 10 ⁻⁸	
ВаКл	25	0,311 10 ⁻⁸	17,86	0,295 10 ⁻⁸	18,05	0,276 10 ⁻⁸	18,54
	75	0,877 10 ⁻⁸		0,841 10 ⁻⁸		0,810 10 ⁻⁸	
ККл	25	0,490 10 ⁻⁸	17,43	0,751 10 ⁻⁸	17,65	0,440 10 ⁻⁸	17,82
	75	1,348 10 ⁻⁸		1,257 10 ⁻⁸		1,238 10 ⁻⁸	

мают сходные позиции вблизи «входных» окон. Обогащение исходной формы клиноптилолитсодержащего туфа катионами натрия способствует увеличению плотности заселенности катионами элементарной ячейки клиноптилолита, и уменьшению адсорбционного объема этой формы. Изменения размера «входных» окон в данном случае, надо полагать, не происходит, о чем свидетельствуют близкие значения величин коэффициентов диффузии на исходной и натриевой формах клиноптилолитсодержащего туфа. Близкие значения величин равновесной адсорбционной емкости, рассчитанные нами из выходных кривых осушки спиртов, на этих формах также подтверждают эти предположения.

Обогащение исходного образца клиноптилолита катионами кальция происходит за счет обмена с катионами натрия. Замещение катионов натрия на кальций, при сходных позициях этих катионов в каркасе цеолита, с одной стороны, приводит к увеличению эффективного диаметра «входных» окон, уменьшению плотности заселенности. С другой стороны, по-видимому, введение катионов кальция, имеющих высокую теплоту гидратации (1569,8 кДж) и сохраняющих гидратную оболочку при активации сорбента (300°), уменьшает адсорбционный объем ячейки клиноптилолита. Этим предположением, вероятно, можно объяснить низкую адсорбционную активность этой формы по сравнению с другими (К-, Ва-, Na-) формами исследованных сорбентов. Эта форма характеризуется высокими значениями коэффициентов диффузии и низкими значениями энергий активации в случае C₃—C₄ спиртов.

В исходной форме клиноптилолитсодержащего туфа, как показали данные химического анализа, содержание катионов натрия значительно превалирует над содержанием катионов кальция. Значительное содержание сильногидратирующихся катионов кальция в исходной форме, гидратная оболочка которых при активации (300°) разрушается, видимо, неполностью, в совокупности с катионами натрия, теплота гидратации которых составляет 418,6 кДж, и обуславливает низкую адсорбционную активность этой формы по сравнению с другими исследованными формами сорбентов.

Таблица 2

Значения динамических характеристик процесса осушки C_3 — C_4 спиртов природным и модифицированным клиновитололитсодержащим туфом: a_d —динамическая активность слоя адсорбента по воде, г/100г; a_r —равновесная активность слоя адсорбента по воде, г/100г; γ —степень использования активности слоя адсорбента, %; L_0 —длина зоны массообмена, см. Условия опытов: длина слоя сорбента — 24,0 см; зернище сорбента — 1,0—1,25 мм; температура регенерации — 300 С; линейная скорость потока — 2,2 см/мин.

Сорбент	н-пропанол				изо-пропанол				н-бутанол				изо-бутанол			
	a_d	a_r	γ	L_0	a_d	a_r	γ	L_0	a_d	a_r	γ	L_0	a_d	a_r	γ	L_0
температура адсорбции 25 С																
Кл _{сух}	—	—	—	—	3,0	11,6	26	40,4	2,0	10,6	19	58,8	1,0	6,3	16	53,2
NaКл	—	—	—	—	3,2	11,7	27	47,4	2,4	10,8	24	45,8	1,4	6,3	22	54,9
CaКл	—	—	—	—	3,2	7,7	41	38,0	2,4	8,2	29	33,9	1,2	4,9	24	58,8
BaКл	—	—	—	—	4,0	11,8	34	51,1	2,6	7,1	37	42,1	1,4	9,4	15	42,5
ККл	—	—	—	—	4,6	12,1	38	30,0	2,6	12,0	22	62,7	1,9	8,9	22	46,6
температура адсорбции 75 С																
Кл _{сух}	8,1	11,4	71	16,9	7,4	10,0	74	14,3	6,4	10,4	62	20,4	3,2	7,6	42	29,0
NaКл	8,6	12,3	70	14,4	7,5	12,3	64	22,4	7,0	12,5	57	24,3	5,0	8,8	57	27,0
CaКл	8,3	12,4	67	12,6	7,5	11,1	67	16,3	6,9	8,4	79	11,4	4,8	8,1	60	19,2
BaКл	9,0	12,7	71	16,0	7,8	11,8	66	18,0	7,9	10,8	66	20,8	6,0	9,8	62	21,1
ККл	9,7	12,9	75	14,7	7,8	12,1	63	18,6	7,3	11,2	65	18,1	6,1	11,8	52	24,8



При соизмеримости коэффициентов диффузии и энергии активации на исходной форме в случае всех спиртов C_3-C_4 с этими же величинами для Na- и K-форм, динамические характеристики процесса адсорбции на этом адсорбенте самые низкие (табл. 2).

Полученный нами ряд селективности исследованных сорбентов по адсорбционной активности в отношении воды хорошо согласуется с результатами работы [9].

Таким образом на примере адсорбции воды из растворов C_3-C_4 спиртов отчетливо прослеживается зависимость коэффициентов диффузии и энергий активации в ряду катионмодифицированных форм природного клиноптилолитсодержащего туфа от размеров «входных» окон цеолита, обусловленных присутствием катионов различной природы.

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

Поступило 01.11.89

თ. კორძახია ლ. ეპრიკაშვილი, ა. კალინიჩევი, თ. ანდრონიკაშვილი

სპირტი — წყალი ბინარული ნარევის აღსორბენი საქართველოს ადგილობრივი მკვლევარების და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლით შემცვლელი ტუფების კლინოპტილოლით შემცვლელი ტუფებით

რეზიუმე

C_3-C_4 სპირტების ხსნარის მაგალითზე შესწავლილია კატიონისა და გამხსნელის ბუნების გავლენა საქართველოს ადგილობრივი მკვლევარების (ხეკორძულას უბანი) ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლით შემცვლელი ტუფების გაუწყლოების უნარიანობაზე.

დადგენილია C_3-C_4 სპირტების დინამიურ პირობებში გაუწყლოების დროს შესწავლილი აღსორბენტების ეფექტურობის რიგი.

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე გავლილია კინეტიკური პარამეტრები, კერძოდ: დიფუზიის კოეფიციენტები (D) და აქტივაციის ენერგიები (E_a), რომლებიც ადასტურებენ შესწავლილი სორბენტებს სელექტიურობის რიგს, მიღებულს C_3-C_4 სპირტების აღსორბეული გაშრობის პროცესისათვის.

T. N. KORDZAKHIA, L. G. EPRIKASHVILI, A. I. KALINICHEV, T. G. ANDRONIKASHVILI

ADSORPTION OF ALCOHOL—WATER BINARY MIXTURE ON CATION-MODIFIED CLINOPTILOLITE TUFFS OF DZEGVI DEPOSITS

S u m m a r y

The effect of cation nature and that of the solvent on the drying capacity of the natural and modified clinoptilolite tuff from Dzegvi deposits (Khekordzula section, Georgia) was studied on the example of C_3-C_4 alcohols.

Selectivity series of the studied sorbents has been found for drying of C_3-C_4 alcohols in dynamical conditions.

Proceeding from the experimental data the following kinetic parameters were calculated: coefficients of diffusion (D) and the activation energy (E_a) which confirm the selectivity series of the studied sorbents.

1. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964, 136 с.
 2. Қалиничев А. И. Инженерно-физический журнал, 1978, т. XXXIV, № 4, с. 667—672.
 3. Қалиничев В. В. ЖФХ, 1979, с. 182—186.
 4. Fails T. S., Harris W. D. J. Oil and Gas, 1960, v. 58, № 28, P. 86—100.
 5. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: Изд. АН СССР, 1962, 250 с.
 6. Қарякин А. В. В сб.: «Современные методы анализа». М.: Наука. 1965, с. 185—191.
 7. Юзефович В. И. Исследование и разработка адсорбционно-цеолитных методов осушки, очистки сырья и реагентов для некоторых нефтехимических производств. Канд. дис. ВНИИП, М., 1973.
 8. Ефремов Ю. В. ЖФХ, 1966, т. 40, вып. 6, с. 1240—1247.
 9. Bish D. L. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Edited by D. Kallo, H. S. Sherry; Akademiai Kiado, Budapest, 1988, p. 565—576.
-

УДК 543.544

Л. В. СТРИЛЬЧУК, О. С. БАНАХ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

На сорбционно-хроматографические свойства цеолитных адсорбентов влияет ряд факторов, в том числе тип цеолита, природа обменных катионов, степень замещения исходных ионов и характер распределения катионов по участкам кристаллической решетки [1—3].

В настоящей работе представлены результаты о влиянии природы катионов щелочноземельных металлов при их высоком содержании в кристаллической решетке цеолитов типа Y. Путем ионного обмена из порошкообразного цеолита NaY-II-1298 производства ГОБ-ВНИИ НП были получены образцы с максимальным содержанием катионов кальция, стронция и бария, которые подвергались изучению методом газодсорбционной хроматографии с помощью хроматографа «Цвет» (модель 4-67). Методика эксперимента упомянута в работе [4].

Таблица 1

Удерживаемые объемы некоторых газов на образцах с высоким содержанием обменных катионов

Компонент	Температура колоники, К	Степень замещения Na ⁺ на обменные катионы, %			
		100 Na	86 Ca	92 Sr	94 Ba
Xe	373	16,3	20,4	27,0	66,6
	293	99,8	186,2	267,1	758,6
Kr	353	6,9	—	9,4	18,2
	313	13,3	13,2	16,6	35,4
Ar	333	3,7	4,3	5,6	6,5
	313	4,5	6,1	6,7	9,1
CH ₄	373	5,9	7,9	10,3	16,4
	313	18,4	40,6	49,1	104,7
C ₂ H ₆	473	7,0	8,3	11,0	22,4
	353	58,1	121,7	201,8	446,7
CO	353	11,0	31,5	44,8	39,8
	313	29,5	134,9	193,5	146,9
N ₂	373	3,8	5,0	6,4	6,6
	333	6,0	12,8	15,9	16,4
O ₂	333	3,7	4,5	4,7	9,1
	273	9,7	13,2	15,8	24,0

В таблице I даны величины удерживаемых объемов V_v , которые рассчитаны на единицу объема дегидратированного цеолита. По сравнению с исходной формой цеолита типа NaY наблюдается увеличение удерживаемых объемов при утяжелении катиона. Особенно это за-

метно для бариевой формы (так для ксенона при 293 К значение V_V возросло в сравнении с исходной формой более чем в семь раз). Увеличение удерживаемых объемов для инертных и других газов обуславливается усилением дисперсионных и поляризационных взаимодействий. Для благородных газов и алканов величины V_V находятся в прямопропорциональной зависимости от поляризуемости катионов в кристалле (рис. 1), как это наблюдалось [3] для катионов

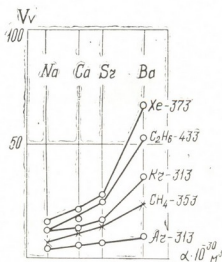


Рис. 1. Влияние поляризуемости (α) катионов на удерживаемые объемы инертных газов и алканов

щелочных металлов. Но при переходе к катионам бария величина V_V для большинства газов резко поднимается вверх, что, по-видимому, вызвано способностью сравнительно крупных катионов Ba^{2+} к сильным дисперсионным и поляризационным взаимодействиям с молекулами адсорбата, которые сами легко подвергаются поляризации.

Таблица 2

Коэффициенты селективности K_c разделения бинарных смесей на цеолитах

Бинарная смесь	Температура колонки, К	Обозначение цеолитных образцов			
		NaY	CaY	SrY	BaY
Kr—Xe	353	0,555	—	0,589	0,697
	293	0,728	—	0,747	0,846
Ar—Xe	313	0,854	0,882	0,902	0,912
	293	0,892	0,911	0,936	0,950
Ar—Kr	273	0,388	0,477	0,525	0,589
	Xe—C ₂ H ₆	473	0,251	0,363	0,402
353		0,400	0,594	0,652	0,590
CH ₄ —Xe	373	0,468	0,440	0,447	0,605
	293	0,561	0,412	0,491	0,584
O ₂ —N ₂	313	0,218	0,593	0,622	0,500
	293	0,396	0,703	0,680	0,566
CH ₄ —CO	353	0,150	0,419	0,483	0,222
	293	0,270	0,606	0,686	0,239
CH ₄ —C ₂ H ₆	373	0,720	0,789	0,829	0,877
	353	0,754	0,808	0,856	0,893

На характер хроматографического разделения бинарных смесей влияют как природа катиона, так и температура цеолитной колонки. На цеолитах CaY, SrY, BaY, смеси Kr—Xe, Ar—Xe, Ar—Kr, CH₄—Xe, CH₄—C₂H₆ хорошо разделяются в указанной последовательности выхода пиков, а смеси CH₄—CO, O₂—N₂, Xe—C₂H₆ хорошо разделяемы на цеолитах CaY, SrY, и разделение заметно ухудшается на бариевой форме цеолита. Так, коэффициент селективности разделения K_e возрастает с понижением температуры и увеличением радиуса катиона (табл. 2). Таблица составлена так, что компонент смеси, записанный первым, элюируется раньше из хроматографической колонки.

На основе хроматографических данных рассчитаны теплоты адсорбции (табл. 3). Для инертных газов и этана значения этих величин

Таблица 3

Теплоты адсорбции (кДж/моль) газов на цеолитах

Компонент	Обозначение образцов			
	NaY	CaY	SrY	BaY
Xe	20,8	25,1	26,2	27,7
Kr	14,9	14,5	14,7	15,2
Ar	11,2	14,2	14,5	14,9
CH ₄	17,7	25,6	25,5	24,2
C ₂ H ₆	24,9	31,1	33,9	35,1
N ₂	16,1	26,5	24,1	22,4
CO	21,9	32,1	36,2	30,1
ΔQ(Xe—Kr)	5,9	10,6	11,5	12,5
ΔQ(Xe—Ar)	9,1	10,9	11,7	12,8
ΔQ(Kr—Ar)	3,7	0,3	0,2	0,3
ΔQ(C ₂ H ₆ —CH ₄)	7,2	5,5	8,4	10,9
ΔQ(CO—CH ₄)	4,2	1,5	10,7	5,9

Таблица 4

Изменение мольной свободной энергии ($-\Delta G$) $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
при адсорбции газов на цеолитах

Компонент	Температура колонки, К	Обозначение образцов			
		NaY	CaY	SrY	BaY
Xe	413	7,5	7,в	8,4	11,4
	313	10,5	11,9	12,7	15,2
Kr	333	5,2	6,2	6,9	7,8
	313	6,7	6,7	7,3	9,3
Ar	333	3,6	4,0	4,8	5,2
	293	4,6	5,3	5,3	6,3
CH ₄	373	5,5	6,4	7,2	,7
	293*	8,1	10,3	11,0	12,9
C ₂ H ₆	473	7,7	8,3	9,4	12,2
	413	9,6	11,1	12,5	15,2
CO	373	6,2	9,1	9,7	9,7
	333	7,9	11,5	12,5	12,0
N ₂	313	5,3	8,5	8,7	8,9
	293	6,7	9,5	9,6	9,8
O ₂	373	2,5	2,7	3,6	6,0
	393	4,8	5,3	5,5	6,7



увеличиваются с возрастанием радиуса катионов, вследствие увеличения дисперсионных взаимодействий. Теплоты адсорбции азота в той же последовательности. Для окиси углерода значение теплоты адсорбции возрастает под влиянием катионов в последовательности $Na < Ca < Sr$, но на цеолите BaY уменьшается, что вызвано, вероятно, ослаблением вклада поляризационных взаимодействий. Приведенные в табл. 3 данные о разности теплот адсорбции между инертными газами пропорциональны поляризуемости их атомов, а для метана и окиси углерода эта разность является показателем доли, внесенной π -электронными связями в общую долю энергии взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Во время адсорбции газов, происходящей при хроматографических процессах, происходит уменьшение свободной энергии ($-\Delta G$) и падение значений энтропии ($-\Delta S$). С утяжелением катионов щелочноземельных металлов наблюдается возрастающее падение (рост абсолютной величины $-\Delta G$) этой энергии для инертных газов, алканов, азота и кислорода, для окиси углерода — переходит через максимум для стронциевой формы и уменьшается для BaY (табл. 4). По хроматографическим данным для компонентов рассчитаны также изменения мольной энтропии ($-\Delta S$) и энтропии в адсорбированном состоянии ($S_{адс}$) (табл. 5). Значения стандартных величин энтропии S_0 взяты из справочников [5, 6].

Таблица 5

Энтропия стандартного S_0 и адсорбированного состояния газов (Дж/моль·К)

Г а з	Температура, К	S_0 станд. сост.	S адсорбированного состояния на образцах			
			NaY	CaY	SrY	BaY
Xe	298	169,1	137,4	127,2	126,8	130,0
Kr	"	164,0	139,0	139,2	145,1	146,4
Ar	"	151,7	125,0	124,0	129,9	125,5
CH ₄	"	186,2	153,6	134,9	131,3	147,2
C ₂ H ₆	"	229,5	293,1	181,2	139,1	181,3
N ₂	"	191,5	158,8	133,9	140,5	147,0
CO	"	197,5	155,4	135,7	125,9	142,8

Таким образом, природа катионов щелочноземельных металлов оказывает определяющее влияние на удерживание и разделение инертных и постоянных газов на цеолитах, теплоты адсорбции и некоторые другие термодинамические функции.

Лугдкий филиал Львовского ордена Ленина политехнического института имени Ленинского комсомола

Поступило 03.11.88

ლ. სტრილჟუკი, ო. ბანახი

ბუნებისმეტყველების მართლმეცნიერული ცენტრის ცეოლითების კომპარატიული თვისებები

რეზიუმე

შესწავლილია ტუტემიწამეტალების მაღალი შემცველობის (Ca^{2+} —86, Sr^{2+} —92, Ba^{2+} —94%) Y ტიპის ცეოლითების ქრომატოგრაფიული თვისებები.

დადგენილია, რომ შეკავშირებული მოცულობები ინერტული იონებისა და ალკანებისათვის მატულობს პირდაპირპროპორციულად ცეოლითის კრისტალურ

მესერში არსებული ტუტემიწამეტალების კატიონთა პოლარიზებულობის მიხედვით.

აღსორბციის სიძობ, მოლური თავისუფალი ენერგიის ცვლილება და აღსობცის ენტროპია უმრავლესი კომპონენტებისათვის გარდა აზოტისა, მატულობს მიმოცვლითი კატიონების რადიუსის ზრდასთან ერთად.

ერთმეტრიან სვეტებზე, რომლებიც შევსებულია კალციუმის, სტრონციუმისა და ბარიუმის იონშემცველი ცეოლითებით, მიღწულია მკვეთრი დაყოფა ისეთი ბინარული ნარევებისა, როგორცაა: Kr—Xe, Ar—Xe, Ar—Kr, CH₄—Xe, CH₄—C₂H₆— აღნიშნული მიმღვერობით.

L. V. STRILCHUK, O. S. BANAKH

CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF Y TYPE ZEOLITES WITH HIGH CONTENT OF CATIONS OF ALKALI-EARTH METALS

Summary

The properties of Y type zeolites with high content of cations of alkali-earth metals (Ca²⁺-86%, Sr²⁺-92%, Ba²⁺-94%) have been studied.

It was established that values of retention volume increase for inert gases and alkanes proportionally to polarizability of cations of alkali-earth metals in crystals. Values of adsorption heats, changes of mole free energy and entropy of adsorption for most components except nitrogen also raise with an increase of radius of exchange cation.

By means of a meter high chromatographic columns with zeolites fillers containing calcium, strontium and barium ions, an accurate separation of such binary mixtures as Kr—Xe, Ar—Xe, Ar—Kr, CH₄—Xe, CH₄—C₂H₆ is achieved in the above mentioned elution sequence of chromatographic zones.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андроникашвили Т. Г., Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д. Сообщения АН ГССР, 56, № 1, 1969, 113.
2. Андроникашвили Т. Г., Атурян М. М., Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д. Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов. Тбилиси, 1972, 133.
3. Андроникашвили Т. Г., Банах О. С., Цицишвили Г. В. Изв. АН ГССР, серия химии, 1, № 2, 1975, 161.
4. Стрильчук Л. В., Банах О. С., Андроникашвили Т. Г. Изв. АН ГССР, серия химии, 7, № 1, 1981, 45.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978, т. 1, кн. 2, 18, 90, 92, 94, 97.
6. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974, 22.

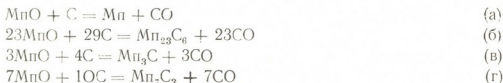
УДК 669.046.74/787/784':541.123

Д. Н. БАГДАВАДЗЕ, Л. В. ЦАМАЛАИДЗЕ, Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ

ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАКИСИ МАРГАНЦА ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Ранее [1] нами было исследовано равновесное взаимодействие MnO с углеродом при общем атмосферном давлении и показано несогласие результатов модельных расчетов на ЭВМ с данными других авторов. Для изучения возможности и определения оптимальных условий получения чистого Mn при низких давлениях в предлагаемой работе представлены результаты термодинамического исследования углетермического восстановления MnO в широком интервале температур при $P_{общ.} = 10^{-1}, 1,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,3 \cdot 10^{-6}$ МПа.

Исходные составы соответствовали стехиометрии следующих реакций:

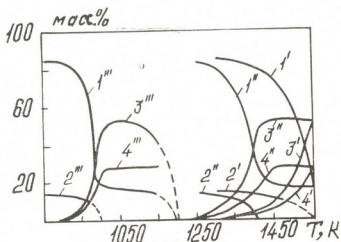


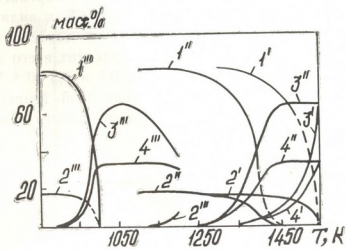
Расчеты проведены с учетом взаимодействия в инертной среде аргона.

Моделирование равновесного состояния указанных реакций (ПТА) проведено с применением метода, алгоритма и программы на ЭВМ, описанных в [2].

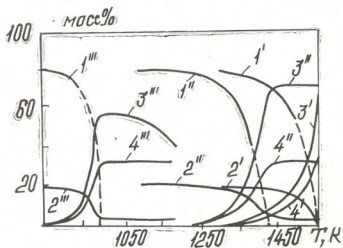
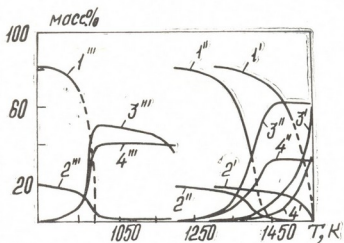
В числе возможных компонентов системы были учтены те же элементы и соединения, что и ранее [1].

На рис. 1 представлена термодинамическая модель процесса углетермического восстановления закиси марганца для указанных реакций в интервале температур 850—1550 К. Начало взаимодействия компонентов при давлениях $10^{-1}, 1,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,3 \cdot 10^{-6}$ МПа наблюдается соответственно при 1300, 1250 и 900 К. С повышением температуры





6



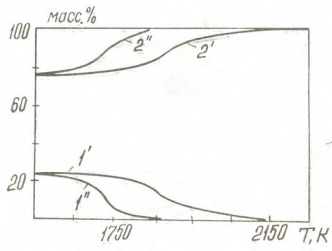
r

Рис. 1. Зависимость содержания компонентов от температуры для систем а, б, в, г при общих давлениях 10^{-1} , $1,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,3 \cdot 10^{-6}$ МПа: 1' — 1'' — 1''' — MnO; 2' — 2'' — 2''' — C; 3' — 3'' — 3''' — Mn_{23}C_6 ; 4' — 4'' — 4''' — CO

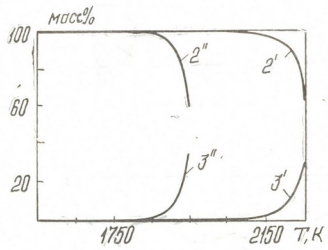
процесс значительно интенсифицируется, и эффект тем нагляднее, чем ниже давление в системе. Для всех рассматриваемых систем до температуры плавления металлического расплава (~ 1550 K) в основном



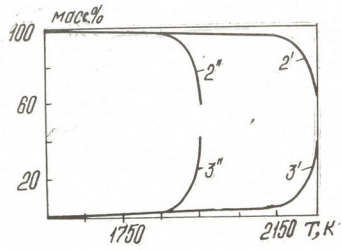
образуется карбид марганца — $Mn_{23}C_6$; чистый марганец, Mn_7C_3 и Mn_7C_3 появляются в незначительном количестве. Как видно из рис. 1, для систем (б), (в), (г) при трех указанных давлениях и (а) — $1,3 \cdot 10^{-6}$ МПа MnO до 1550 К полностью переходит в его карбид. Для систем (а) при более высоких давлениях (10^{-1} и $1,3 \cdot 10^{-2}$ МПа) оксид до 1550 К восстанавливается частично; выше этой температуры процесс должен протекать за счет углерода, растворенного в жидком марганце [1].



а



б



в

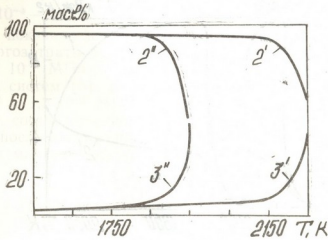
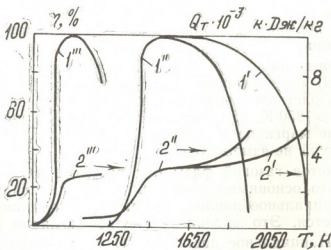
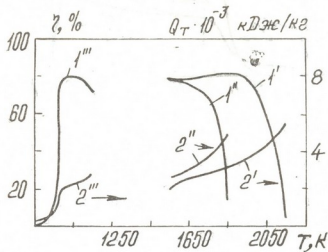


Рис. 2. Соотношение конденсированных фаз для систем а, б, в, г при общих давлениях 10^{-1} и $1,3 \cdot 10^{-2}$ МПа: 1'—1''—MnO; 2'—2''—металлический раствор; 3'—3''—конденсированный углерод.

На рис. 2 показано соотношение конденсированных фаз (MnO, металлический раствор, конденсированный углерод) в температурном интервале 1550—2250 К, согласно которому для состава (а) при давлениях 10^{-1} и $1,3 \cdot 10^{-2}$ МПа с повышением температуры до 1750 К



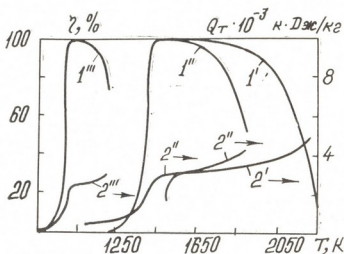
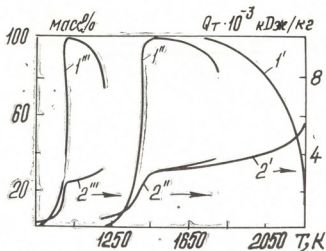


Рис. 3 Извлечение марганца ($1' - 1'' - 1'''$) и энергозатраты ($2' - 2'' - 2'''$) для систем а, б, в, г при общих давлениях 10^{-1} , $1,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,3 \cdot 10^{-6}$ МПа.

количество металлического раствора незначительно изменяется (~ 78 масс.%), а в дальнейшем (до 2100 К) увеличивается до 100 масс.%; при тех же давлениях для составов (б), (в) и (г) наблюдается уменьшение количества металлического раствора и увеличение конденсированного углерода соответственно выше 2050 и 1750 К. При давлении $1,3 \cdot 10^{-3}$ МПа восстановление систем (а) и (б), (в), (г) соответственно заканчивается при температурах 1200 и 1000 К. Дальнейшее повышение температуры обуславливает интенсивное испарение марганца.

Согласно расчетных данных в условиях давлений 10^{-1} и $1,3 \cdot 10^{-2}$ МПа для состава (а) с увеличением температуры количество углерода в металлическом растворе уменьшается и достигает нуля соответственно при 2150 и > 1850 К; для составов (б), (в), (г) при давлении 10^{-1} МПа содержание марганца и углерода ($\sim 5,38$ масс.%) в расплаве с ростом температуры не изменяется.

Результаты расчетов газовой фазы над рассматриваемыми системами показывают, что основными компонентами являются СО и Мп. Для всех систем парциальное давление марганца с повышением температуры увеличивается. Это явление особенно наглядно при пониженных давлениях. Парциальное давление СО (при общих давлениях 10^{-1} , $1,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,3 \cdot 10^{-6}$ МПа) в газовой фазе в интервале темпера-

ტურ 1200—2000, 1200—2000 и 850—2000 К соответствует значениям 10^{-4} — $5 \cdot 10^{-1}$, 10^{-4} — $6 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-9}$ — $6 \cdot 10^{-7}$ МПа.

На рис. 3 показано извлечение (η) марганца в металлический расплав и энергозатраты процесса. Максимальное извлечение марганца (давление 10^{-1} МПа) для системы (а) при 1550 К достигает ~ 82 масс.%, а систем (б), (в), (г) — 100 масс.%. С понижением давления ($1,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,3 \cdot 10^{-6}$ МПа) температуры максимального извлечения снижается соответственно до 1450 и 1000 К. Во всех случаях уменьшение η после достижения его максимального значения объясняется переходом марганца из конденсированного в газовую фазу.

Институт металлургии
им. Ф. Тавадзе АН Грузии

Поступило 20.03.90

ჟ. ბაღდავაძე, ლ. წამალაიძე, გ. გველესიანი

მანგანუმის ქვემანგის ნახშირთერმული აღდგენის თერმოდინამიკა
დაბალ წნევაზე

რეზიუმე

ელექტროკომპომთვლელი მანქანის გამოყენებით შესრულებულია სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში დაბალ წნევებზე. განსაზღვრულია ლითონური და აირადი ფაზის შედგენილობა, მანგანუმის გამოსავალი, პროცესის ენერგეტიკული დანახარჯი.

J. I. BAGDAVADZE, L. V. TSAMALAI DZE, G. G. GVELESIANI

THERMODYNAMICS OF CARBON THERMAL REDUCTION OF MANGANESE SUBOXIDE AT LOWER PRESSURES

S u m m a r y

Complete thermodynamic analysis has been conducted using electronic computer (EC) in the wide temperature range at lower pressures at $P_{\text{com}} = 10^{-1}$, $1,3 \cdot 10^{-2}$ and $1,3 \cdot 10^{-6}$ MPa for four compositions of charge. Constitutions of metallic solutions, gas phase, manganese extraction and energy loss of the processes have been determined.

The carried out calculation is presented as diagrams.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвелესიანი Г. Г., Багдаваძე Д. И., Цагарейшвили Д. Ш., Ланчава Д. М., Цамალაიძე Л. В. Сообщения АН ГССР, 135, № 1, 1989, 137—140.
2. Сняряев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Монсеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982, 264 с.

გ ე ქ ნ ო ლ ო გ ი ა

შპა 66.094.3

ბ. ჯაფარიძე, ი. იოსავა, ნ. თარაშვილი, ს. კარსანიძე

აზოტმთავას კონცენტრაციის გავლენა ლიბრომოლითის შანგვის პროდუქტების გამოსავალსა და თვისებაზე

მყარი საწვავის ორგანული ნაწილის ქიმიური აგებულება განაპირობებს სხვადასხვა დამყანველებთან მისი ურთიერთქმედების უნარს. ნახშირი განიცდის ჟანგვას მოპოვების, შენახვისა და ტრანსპორტირების დროს. რაც იწვევს მისი ტექნოლოგიური უნარიანობის დაქვეითებას — უარესდება ნახშირის, როგორც საკოქსავი ნედლეულის ტექნოლოგიური მაჩვენებლები [1].

მეორე მხრივ, უკანასკნელ წლებში მეტად პერსპექტიულ მიმართულებად ითვლება მყარ საწვავთა ხელოვნური ჟანგვა სხვადასხვა პირობებში, მათგან ძვირადღირებული ქიმიური პროდუქტების მიღების თვალსაზრისით [1, 2].

აქედან გამომდინარე ნათელია მყარი საწვავის ჟანგვითი დესტრუქციის კვლევის ყოველმხრივი განვითარების მნიშვნელობა, რათა შექმნა და შეიმუშავებული იქნეს მისი შენახვისა და გადამუშავების რაციონალური ტექნოლოგიის მეცნიერული საფუძვლები.

გარდა ამისა, აღსანიშნავია, რომ ნახშირების ჟანგვა სხვადასხვა დამყანველებით მიმდინარეობს შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე და წარმოადგენს მყარი საწვავის შესწავლის ერთ-ერთ მეთოდს — ამ დროს წარმოქმნილი პროდუქტები შეიცავენ ინფორმაციას ნახშირების ორგანული ნაწილის სტრუქტურულ თავისებურებათა შესახებ [3, 4].

წინამდებარე სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა აზოტმთავას კონცენტრაციის გავლენის დადგენა ფისოვანი ნახშირის დაჟანგვის სიღრმეზე.

დასაჟანგავად გამოყენებული იქნა ფისოვანი ნახშირის კონცენტრატი — დაფქვის ხარისხით $< 0,2$ მმ. სამყელა კოლბაში, რომელზედაც მორგებულია სარეველა, თერმომეტრი და უკუმაცივარი, ვათავსებდით ასეთი ნახშირის წონაკს და ვუმატებდით სხვადასხვა კონცენტრაციის (10—40%) აზოტმთავას. ნარევი ცხელდებოდა 100—105°-მდე და ყოვნდებოდა ჯანსაზღვრული დროით (3 და 5 საათი). აღნიშნული პროცესის დამთავრების შემდეგ ნარევი ცივდებოდა და იფილტრებოდა. დაჟანგვის მყარი პროდუქტი ირეცხებოდა გამოხდილი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და შრებოდა ოთახის ტემპერატურაზე.

კონცენტრატის აზოტმთავათი დამუშავების დროს, შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე, მისი ჟანგვის მყარი პროდუქტის მასა ჭარბობს აღებული ნახშირის მასას (ცხრ. 1). აღნიშნული მოვლენა განპირობებულია ნახშირის ორგანული ნაწილის ნიტრირების პროცესებით [5].

მთავის კონცენტრაციისა და ჟანგვის პროცესის ხანგრძლივობის გაზრდით ნარჩენი ნახშირის გამოსავლიანობა მცირდება, ერთდროულად იზრდება ამ პროდუქტის ხსნადობა ტუტე წყალხსნარებსა და ორგანულ გამხსნელებში.

კონცენტრატის ჟანგვის პროდუქტების გამოსავალი
(თანფარდობა კონცენტრატი — მჟავა 1 : 4)

კონცენტრატის ჟანგვის ხანგრძლივობა, სთ.	ჟანგვის ტემპერატურა, °C	მჟავის კონცენტრაცია, %	ჟანგვის მყარი პროდუქტი				ჰუმინმჟავები ორგანულ მა- საზე გაღიან- გარიშებით, %
			გამოსავალი კონცენტრატი- დან, %	ნაცარი, %	ტენიანობა, %	აცეტონში ხსნადობა, %	
3	105	10	105,6	11,52	4,67	6,88	30,34
5	"	10	105,5	11,23	5,81	6,92	34,27
10	"	20	103,5	10,60	5,78	15,84	32,57
15	"	20	103,1	10,87	6,30	19,04	37,76
20	"	30	102,6	10,55	6,06	26,06	46,42
25	"	30	99,35	10,82	7,18	29,62	56,85
30	"	40	94,8	12,02	4,85	43,0	69,12
35	"	40	86,2	13,15	5,04	46,0	79,26

ამრიგად, აზოტმჟავას კონცენტრაციის გაზრდით, ფისოვანი ლიბტობიოლითის კონცენტრატთან მისი ურთიერთქმედებისას, ღრმავდება ნახშირის ორგანული მასის ჟანგვითი დესტრუქციის პროცესი, რაც თავის მხრივ იწვევს მისი შემადგენელი ნივთიერებების შესაბამის გარდაქმნებს. გარდა ზემოთ აღნიშნულისა, ამას ადასტურებს ლიბტობიოლითის ჟანგვის მყარ პროდუქტში ფუნქციონალური ჯგუფების კვლევის [6] შედეგები (ცხრ. 2) და აზოტმჟავაში მყარი საწვავის ხსნადობის მატება.

ცხრილი 2

კონცენტრატის ჟანგვის მყარ პროდუქტში ჟანგბადმომცველი
ფუნქციონალური ჯგუფების ცვალებადობა
(ჟანგვის დროის ხანგრძლივობა 3 სთ.)

HNO ₃ -ის კონცენ- ტრაცია, %	მყარი პრო- დუქტის გამო- სავალი, %	CO			OH			COOH		
		მგ-მკვ./ გრ	%	O ₂ O %	მგ-მკვ./ გრ	%	O _{OH} %	მგ-მკვ./ გრ	%	O _{COOH} %
40	94,80	3,08	8,6	4,9	4,75	8,1	7,6	2,32	10,4	7,4
30	99,35	2,89	8,1	4,6	4,09	6,9	6,5	0,98	4,4	3,1
20	103,50	2,32	6,49	3,7	0,64	1,1	1,0	0,96	4,3	3,0
10	105,60	1,77	4,9	2,8	0,53	0,9	0,85	0,88	3,9	2,7

როგორც ცხრილიდან ჩანს, დაქანებული ფისოვანი ნახშირი მათ უფრო მეტ მჟავურ ფუნქციონალურ ჯგუფებს შეიცავს, რაც მეტად კონცენტრირებულ მჟავას მემუეობითაა მიღებული.

ნახშირის ჟანგვის სიღრმის ზრდით მის ინფრაწითელ სპექტრებში იზრდება C=O ჯგუფების (1700 სმ⁻¹) ზოლების ინტენსივობა. სპექტრების შთანთქმის ზოლები 2860—1340 სმ⁻¹ უბანში შეესაბამება CH₂ და CH₃ ალიფატურ ჯგუფებს, შთანთქმის ფართო ზოლი 3700—3100 სმ⁻¹ უბანში — OH ჯგუფების შემცველობას.

ლიბტობიოლითის კონცენტრატის ჟანგვითი დესტრუქციის პროცესების გაღრმავებასთან ერთად იცვლება მისი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, მას შედგენილობაში მცირდება ნახშირბადისა და წყალბადის შემცველობა, ხოლო ჟანგბადის შემცველობა იზრდება (ცხრ. 3).



კონცენტრატის ჟანგვის მყარი პროდუქტის დახასიათება

კონცენტრატის ჟანგვის ტემპერატურა	ჟანგვის ხანგრძლივობა, სთ	აზოტმჟავას კონცენტრაცია, %	ნიტროლიპტობიოლითის ელემენტური შედგენილობა, % ორგანულ მასაზე			
			C	H	S	(O+N) სხვაობით
110	5	40	61,08	7,49	0,42	31,01
110	"	20	67,90	7,55	0,41	24,14
110	"	10	69,88	7,63	0,62	22,47

მყარი საწვავის გამდიდრების ხარისხი გარკვეულ გავლენას ახდენს მის ჟანგვის პროცესზე. ლიპტობიოლითის შედარებით ღრმად გამდიდრებისას მცირდება მისი კონცენტრატის აზოტმჟავაში დამუშავების შედეგად მიღებული მყარი პროდუქტის გამოსავალი, ხოლო ამ უკანასკნელის ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში (აცეტონი, ეთილის სპირტი) იზრდება (ცხრ. 4).

მსგავს მოვლენას აქვს ადგილი იგივე წესით საპროპელიტური ნახშირების დამუშავების დროსაც [5].

ცხრილი 4

ლიპტობიოლითის კონცენტრატის აზოტმჟავაში ჟანგვის შედეგები

კონცენტრატის ჟანგვის ტემპერატურა, °C	ჟანგვის ხანგრძლივობა, სთ	თანფარდობა მჟავა-ნახშირი	აზოტმჟავას კონცენტრაცია, %	კონცენტრატის ნაცრობა, %	ჟანგვის მყარი პროდუქტი		
					გამოსავალი, %	აცეტონში ხსნადობა, %	ჰუმინური მჟავები, %
105	1	3:1	58	7	86,00	44,01	69,43
105	3	3:1	58	7	80,00	74,0	79,02
105	3	3:1	58	14	85,3	63,0	70,94
105	3	2:1	58	14	95,20	62,6	69,17

ლიპტობიოლითის თერმული დამუშავების შემთხვევაშიც უფრო გამდიდრებული კონცენტრატის პლასტიფიკატის გამოსავალი ნაკლებია, ხოლო მისი ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში (ბენზოლი, აცეტონი, ქლოროფორმი) შედარებით მეტი.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის
პ. შელიჭიშვილის სახელობის
ფიზიკური და ორგანული
ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 26 04. 97

К. К. ДЖАПАРИДЗЕ, И. Г. ИОСАВА, Н. А. ТАРАШВИЛИ, С. Г. КАРСАНИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ВЫХОД И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛИПТОБИОЛИТА

Резюме

Проведено окисление ткибульского смоляного липтобиолита азотной кислотой различной концентрации.

С увеличением концентрации кислоты происходит углубление процессов окислительной деструкции липтобиолита, уменьшается выход

твёрдого продукта окисления и содержание в нем углерода и водорода, увеличивается растворимость окисленного угля в водных растворах щелочей и содержание в нем кислородсодержащих функциональных групп.



K. K. JAPARIDZE, I. G. IOSAVA, N. A. TARASHVILI, S. G. KARSANIDZE

THE INFLUENCE OF NITROGEN ACID CONCENTRATION ON THE YIELD AND PROPERTIES OF LIPTOBIOLITE OXIDATION PRODUCTS

Summary

The Tkibuli resinous liptobiolite was oxidized by nitrogen acid of different concentrations.

The increase of acid concentration causes the deepening of the processes of liptobiolite oxidizing destruction, at the same time, the yield of the solid product of oxidation and the content of hydrocarbon and hydrogen in it is reduced. While solubility of the oxidized carbon in aqueous solutions of alkali and the content of oxygen-containing functional groups in it is increased.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Нестеренко Л. Л., Бирюков Ю. В., Лебедев В. А. Основы химии и физики горючих ископаемых. Киев: Вища школа, 1987, с. 233—248.
2. Аронов С. Г., Скляр Н. Г., Тютюнников И. И. Комплексная химико-технологическая переработка углей. Киев: Техника, 1968, с. 78—146.
3. Кричко А. А. Химия твердого топлива, 1971, № 5, с. 5—10.
4. Касаточкин В. И., Ларина Н. К., Нефедова Л. Н. Химия твердого топлива, 1971, № 5, с. 19—28.
5. Шишков В. Ф., Тутурин В. В. Окисление сапропелитов. Иркутск: Изд. Иркутского университета, 1985, с. 210.
6. Кучер Р. В., Компанеев В. А., Бутузова Л. Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев: Наукова думка, 1980, с. 116—118.

УДК 661.847.24

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, О. А. ДЖАОШВИЛИ, Б. А. ЛАШХИ, З. Ш. ВАЦАДZE,
Д. В. КЕРКАДZE, В. В. РУХАДZE, Р. П. ГОГОРИШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОКАЛИВАНИЯ ЛИТОПОНА

В технологическом цикле производства литопона ответственным узлом является процесс прокаливания литопона-сырца, так как пигментные свойства готового литопона, в частности, укрупненность и маслосмолность, главным образом, зависят от правильного подбора оптимальных условий процесса прокаливания.

Важное значение имеет также техническая оснащённость прокалочного агрегата. Усовершенствование последнего, естественно, значительно повлияет на качество целевого продукта и экономическую эффективность процесса.

Как известно, пигментные свойства литопона главным образом определяются содержанием сульфида цинка. Считается, что присутствие окиси цинка в количестве 1% значительно ухудшает качество литопона. Окись цинка может образоваться взаимодействием сульфида цинка с адсорбированным на литопоне сернистым диоксидом в процессе прокаливания и вследствие окисления сульфида цинка. Поэтому необходимо избегать наличия окислительной атмосферы в зоне прокаливания. Следовательно, процесс прокаливания литопона следует проводить без доступа воздуха (кислорода).

В настоящее время прокаливание литопона-сырца проводят во вращающихся печах, где нагревание массы литопона до нужной температуры осуществляется теплом, переносимым теплопроводящей перегородкой [1, 2]. Однако эти агрегаты громоздки, морально и физически устарели, не пригодны для интенсификации процесса прокаливания, часто нарушается герметичность печи в зоне обжига, попадает воздух, а следовательно, часть сульфида цинка окисляется [3]. Конструкция печи не позволяет также по всей зоне прокаливания поддерживать заданную температуру, в зоне прокаливания температура колеблется в широких пределах, и вследствие этого целевой продукт получается некачественный.

В предлагаемой работе сделана попытка выявить влияние основных переменных факторов на процесс прокаливания и пигментные свойства литопона.

Критерием оценки результатов экспериментов использовались стандартные методы определения укрупненности ($г/м^2$) и маслосмолности ($г/100 г$) [1].

Оценку степени укрепления частиц и структурного изменения сульфида цинка выполнены на растровом электронном микроскопе ОНЛОБ-7 фирмы «Отрон» (ФРГ) и рентгенофазовым анализом.

Объектом исследований служил литопон-сырец Кутаисского литопонного завода. В качестве прокалочного агрегата использована печь кипящего слоя (КС), которая обеспечивает стабильность заданной температуры в зоне прокаливания. Процесс прокаливания литопона-сырца проводился в слабовосстановительной среде [4].



Таблица 1

Условия планирования и результаты экспериментов

Уровни факторов	Факторы					Выходы	
	$\zeta_1, ^\circ\text{C}$	$\zeta_2,$ л/мин	$\zeta_3,$ мин	$\zeta_4,$ восст. агент	$\zeta_5,$ мк	$Y_1, \text{г/м}^2$	$Y_2, \text{г/100г}$
Основной уровень, ζ_1°	650	3	20	CO			
Интервал варьирования P_1	50	1	10	A ₂			
Нижний уровень (-1)	600	2	10	CO	+ 400		
Верхний уровень (+1)	700	4	30	A ₂	+1000		
№№ опытов	Кодовый уровень факторов					укрывистость	маслоемкость
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5		
1	+	+	+	+	+	129,5	13,1
2	+	+	+	-	+	109,1	16,0
3	+	+	-	+	-	86,2	17,8
4	+	+	-	-	+	90,7	17,6
5	+	-	+	+	-	128,2	18,6
6	+	-	+	-	-	116,5	16,7
7	+	-	-	+	+	97,3	14,8
8	+	-	-	-	+	104,1	14,1
9	-	+	+	+	-	116,0	15,8
10	-	+	+	-	-	94,9	14,8
11	-	+	-	+	+	134,4	14,7
12	-	+	-	-	-	112,1	15,6
13	-	-	+	+	+	133,3	14,7
14	-	-	+	-	+	97,3	14,9
15	-	-	-	+	-	122,2	14,7
16	-	-	-	-	-	127,3	13,8

По данным реализованных экспериментов (табл. 1) получены регрессионные уравнения вида:

$$y_1 = 15,62 + 0,75x_1 + 3,24x_2 + 0,209x_3 + 0,162x_4 - 0,63x_5$$

$$y_2 = 112,44 + 4,73x_1 - 3,27x_2 + 3,16x_3 + 8,51x_4 + 2,18x_5$$

Ввиду того, что обожженный в условиях опытов 7, 8, 10, 14, 15 литопон по показателям укрывистости и маслоемкости не только соответствует, но и превосходит заводской (укрывистость не ниже 125 г/м² и маслоемкость — не выше 15 г/100), не сочли нужным реализовать эксперименты вдоль линии круглого восхождения. Величины переменных факторов опытов 7, 10 и 14 (табл. 1) приняты за оптимальные.

В этих точках обеспечиваются высокие пигментные показатели: укрывистость — 95—98 г/м², маслоемкость — 14,1—14,9 г/100.

Принято, что положительный эффект прокаливания может быть достигнут при использовании предварительно высушенного — до 5% содержания влаги литопона-сырца [1, 3].

С целью сокращения расхода энергии на сушку предпринято прокаливание влажного литопона-сырца в печи КС. При этом, как показали предварительные опыты, прокаливание сырца с влажностью выше 20% дает неудовлетворительные результаты.

Для определения условий прокаливания литопона-сырца с содержанием влаги до 20% реализованы эксперименты, матрица планирования и результаты опытов которых сведены в табл. 2 и 3.

Условия планирования и результаты оптимизации процесса прокаливания

Уровни факторов	Ф а к т о р ы					У ₁ , г/м ²	У ₂ , г/100
	ζ ₁ , °С	ζ ₂ , л/мин	ζ ₃ , мин	ζ ₄ , мк	ζ ₅ , влажность		
Основной уровень ζ ₁ °	710	2	35	415	17,5		
Интервал варьиров. Р ₁	30	1	15	215	2,5		
Нижний уровень (-1)	680	1	20	200	15		
Верхний уровень (+)	740	3	50	630	20		
О п ы т ы	Кодированный уровень факторов						
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅		
1	+	+	+	+	+	108,50	13,02
2	+	+	-	+	-	108,46	14,51
3	+	-	+	-	+	127,20	14,13
4	+	-	-	-	-	118,70	13,76
5	-	+	+	-	-	111,11	15,25
6	-	+	-	-	-	105,55	17,85
7	-	-	+	+	-	106,86	15,25
8	-	-	-	+	+	89,53	17,11
	- 0,067	0,0025	- 0,0375	- 0,0075	0,001	-	-
	+ 2,100	0,0825	- 0,5625	- 1,6125	- 0,025	-	-
Ш а г	-10,0	0,0119	-2,6786	- 7,678	- 0,119	-	-
9	710	2	35	415	17,5	128,00	13,20
10	720	1,9884	37,67	407	17,38	120,30	13,57
11	730	1,9762	40,35	499	17,26	93,60	12,64
12	740	1,9643	43,02	492	17,14	94,00	13,20
13	750	1,9524	45,69	485	17,02	128,00	13,76
14	760	1,9405	48,37	477	16,90	90,50	11,90
15	770	1,9286	51,05	470	16,78	97,10	12,27
16	780	1,9167	53,73	463	16,67	109,90	11,71
17	790	1,9048	56,41	455	16,55	104,50	11,16
18	800	1,8929	59,09	447	16,43	88,3	10,41

Опираясь на анализ регрессионных уравнений, полученных по данным табл. 2

$$y_1 = 0,812 - 0,067x_1 - 0,00254x_2 - 0,0375x_3 - 0,0075x_4 + 0,01x_5$$

$$y_2 = 109,4 - 6,29x_1 - 0,97x_2 + 3,81x_3 - 6,27x_4 - 1,68x_5$$

и по табл. 3

$$y_1 = 0,7975 - 0,0925x_1 - 0,0175x_2 - 0,0425x_3 - 0,01125x_4 - 0,0025x_5$$

$$y_2 = 104,20 + 3,96x_1 - 7,04x_2 - 2,03x_3 - 6,46x_4 + 11,42x_5$$

можно заметить, что при влажности литопона-сырца (9—20%) необходимо, меняя уровни остальных четырех факторов, ставить новую серию экспериментов, т. е., используя полученные уравнения, реализовать расчет и движение вдоль линии направления крутого восхождения по минимизации маслосемкости с наблюдением за укривистостью.

Полученные результаты (табл. 3) показывают, что в поставленных экспериментах маслосемкость литопона значительно меньше предусмотренного ГОСТ-ом. Минимальное значение — 7,44 г/100 отмечается при 800°. При этом наблюдается некоторое ухудшение укривистости.



стости. Однако за исключением опытов 9 и 13 (табл. 2) показатель укрывистости значительно превосходит допустимое ГОСТ-ом. За оптимальные можно принять условия прокаливания (табл. 3), начиная

Таблица 3

Условия плаширования и результаты оптимизации процесса прокаливания

Уровни факторов	Ф а к т о р ы						у ₁ , г/м ²	у ₂ , г/100 г
	ζ ₁ , °С	ζ ₂ , л/мин	ζ ₃ , мин	ζ ₄ , мк	ζ ₅ , влажность			
Основной уровень ζ;	710	2	20	415	12,6			
Интервал варьиров. Р ₁	30	1	10	215	3,0			
Нижний уровень (-1)	680	1	10	200	9,6			
Верхний уровень (+1)	740	3	20	630	14,6	УКРЫВИ- СТОСТЬ	МАССОМ- КОСТЬ	
О п ы т ы	Кодированный уровень факторов							
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅			
1	+	+	+	+	+	105,16	11,90	
2	+	—	—	—	—	83,33	14,13	
3	+	—	+	—	+	113,86	12,65	
4	+	—	—	—	—	144,51	13,75	
5	—	—	+	—	—	88,48	15,25	
6	—	—	—	—	—	111,11	16,74	
7	—	—	+	—	—	84,87	16,37	
8	—	—	—	—	—	117,04	17,85	
	-0,0925	-0,0175	-0,0425	0,0125	-0,0025			
	-2,775	-0,0175	-0,0425	2,69	-0,0088			
	-10,0	-0,063	-1,53	9,69	-0,0315			
9	710	2	20	415	12,60	93,00	12,27	
10	720	2,063	21,53	404	12,63	97,10	12,64	
11	730	2,126	23,06	394	12,66	98,00	13,02	
12	740	2,189	24,59	384	12,69	85,30	11,16	
13	750	2,252	26,12	375	12,73	93,40	11,16	
14	760	2,315	27,65	365	12,76	100,20	10,23	
15	770	2,378	29,18	354	12,79	104,60	9,30	
16	780	2,441	30,71	344	12,72	104,80	8,93	
17	790	2,564	32,24	335	12,75	102,80	7,81	
18	800	9,567	33,77	325	12,79	105,10	7,44	

с 14 до 18. Повышение температуры прокаливания до 800° и выше нецелесообразно. При высоких температурах наблюдается частичное окисление сульфида цинка. Нецелесообразно также проводить прокаливание сырца влажности выше 17%, т. к. технические показатели литопона значительно ухудшаются.

Результаты серий опытов, проведенных в условиях присутствия в дутье 8—60% водяного пара, свидетельствуют, что процесс прокаливания литопона в указанных условиях можно осуществить с положительным эффектом (табл. 4). Подтверждением этого служат регрессионные уравнения и соответственно величины коэффициентов переменных факторов:

$$y_1 = 12,99 - 0,40x_1 + 0,5x_2 - 0,66x_3 - 1,53x_4 - 1,03x_5$$

$$y_2 = 78,43 - 404x_1 + 0,67x_2 + 0,70x_3 - 3,43x_4 - 2,37x_5$$

Замечается некоторое увеличение количества окиси цинка в целевом продукте, однако содержание последнего не превышает допустимой нормы ($<1\%$).

Таблица 4

Условия планирования и результаты экспериментов

Уровни факторов	Ф а к т о р ы							укрыв- тость	маслоем- кость
	$\zeta_1, ^\circ\text{C}$	$\zeta_2,$ л/мин	$\zeta_3,$ мк	$\zeta_4,$ влаж- ность	$\zeta_5,$ мин	$Y_1,$ г/м ²	$Y_2,$ г/100 г		
Основной уровень ζ_1	700	3	800	50	30				
Интервал варьиров. P_1	50	1	200	10	10				
Нижний уровень (-1)	650	2	600	40	20				
Верхний уровень (+1)	750	4	1000	60	40				
О п ы т ы	Кодированный уровень факторов								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5				
1	+	+	+	+	+	70,42	9,86		
2	+	+	-	+	-	72,56	13,32	0,96	
3	+	-	+	-	+	77,38	15,90	0,79	
4	+	-	-	-	-	77,38	15,25		
5	-	+	+	-	-	85,18	15,99	0,37	
6	-	+	-	-	+	88,82	13,76		
7	-	-	+	+	-	83,92	11,53	0,18	
8	-	-	-	+	+	72,60	12,27		

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе прокаливания литопона-сырца в условиях КС в качестве дутья и одновременно теплоносителя могут быть использованы продукты полного сгорания природного газа. При этом, как показала серия опытов, проведенная в условиях присутствия различных количеств кислорода в дутье, недопустимо содержание последнего выше 2%.

В технической литературе до сегодняшнего дня нет единого мнения о причинах приобретения литопоном в процессе прокаливания пигментных свойств.

Данные табл. 5 свидетельствуют, что в процессе прокаливания в интервале 700—750° средний диаметр мелкодисперсных частиц увеличивается приблизительно на 0,03—0,04 м, значительнее — укрупнение мелкодисперсной фазы. Процент частиц диаметром 0,27 м в необожженном литопоне составляет 52%, а в прокаленном — 65%. Но такое изменение размеров частиц сульфида цинка не может быть определяющим фактором для придания литопону пигментных свойств, так как сульфид цинка со средним диаметром частиц более 0,27 м в необожженном состоянии характеризуется низкими пигментными свойствами.

Результаты рентгенофазового исследования образцов литопона, прокаленных при оптимальной температуре (400—750°), однозначно по-

Зависимость размеров частиц литопона от температуры прокаливания

№№	Условия прокалики образца				Гранулометрический состав образца			Слабо связанные		Суммарный		Средний диаметр частиц, μ	Стандартное отклонение	Значение для 50%
	Условия получения образца	Температ. прокаливания	Продолжит. прокаливания, мин	К-во частиц в пробе	Диаметр частиц μ	К-во частиц	%	%	Диаметр	%	Диаметр			
1	Заводской нормальный литопон	—	—	73	0,09	31	42	42,4650	0,000000	100	0,000000	0,20	0,1050	0,20
					0,27	38	52	52,0548	0,178125	57,542	0,178125			
					0,45	4	5	5,47575	0,356250	5,47945	0,356250			
					0,62	9	0	0,00000	0,534376	0,00000	0,534376			
2	Заводской нормальный литопон, прокаленный в КС	700	30	119	0,09	49	41	41,1765	0,000000	100,00	0,000000	0,21	0,1123	0,21
					0,27	64	54	53,7815	0,178125	58,8235	0,148125			
					0,45	4	3	3,36134	0,356250	5,04202	0,356250			
					0,62	2	2	1,68067	0,534375	1,68067	0,534375			
					0,80	0	0	0,00000	0,712500	0,00000	0,712500			
3	Заводской нормальный литопон, прокаленный в КС	750	60	120	0,09	3	28	28,3333	0,000000	100,00	0,000000	0,23	0,0985	0,24
					0,27	78	65	65,0000	0,178125	71,6667	0,178120			
					0,45	8	7	6,6667	0,356250	6,6667	0,356250			
					0,62	0	0	0,0000	0,534375	0,00000	0,534375			

казывают, что в процессе прокаливания происходят структурные изменения находящегося в литопоне сульфида цинка: из β -модификации (сфалерит) переходит в α -модификацию (вюрцит). Последний, как отмечают [1], и характеризуется пигментными свойствами.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН Грузии

Поступило 03.02.1989

ვ. გაპრინდაშვილი, ო. ჯაოშვილი, ბ. ლაშხი, ჯ. ვაწაძე, ჯ. მერაძე, მ. რუხაძე,
რ. გოგორიშვილი

ლითონის გამოწვის პროცესის გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია ლითონის ნახევარდაბრიატის მდულარე შრის ღუმელში წინასწარი შრობის ჩატარებლად გამოწვის პირობები.

დადგენილია, რომ 20%-მდე სინესტის შემცველი ნახევარდაბრიატის 400—800°-ზე გამოწვის შედეგად მიიღება პროდუქტი, რომლის ტექნიკური მაჩვენებლები სრულიად აკმაყოფილებს სტანდარტს.

ლითონის ნახევარდაბრიატის მდულარე შრის ღუმელში გამოწვისას სითბომატარებლად შეიძლება გამოვიყენოთ ბუნებრივი აირის სრული წვის პროდუქტები.

გამოწვის პროცესში ლითონის მიერ პიგმენტური თვისებების შექმნა განისაზღვრება თუთიის სულფიდის β -მოდულირებადიდან (სფალერიტი) α -მოდულირებაში (ვურციტი) გადასვლით.

V. N. GAPRINDASHVILI, O. A. JAOSHVILI, B. A. LASHKHI, J. V. KERKADZE
Z. Sh. VATSADZE V. V. RUKHADZE, R. P. GOGORISHVILI

THE INVESTIGATION OF LITHOPONE CALCINATION PROCESS

Summary

The conditions of lithopone raw material calcination in fluidized bed furnace have been studied. It has been ascertained, that at 400°—800° and moisture content of the raw material up to 20%, lithopone can be obtained which is up to the requirements (oil absorption and hiding power).

It has been shown, that at calcination of lithopone raw material in the fluidized bed furnace, the complete combustion products of natural gas can be applied as the blast and heattransfer medium.

Lithopone acquisition of pigmentary properties in the calcination process is determined by zinc sulphide transition from β -modification to α -modification.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Белевский Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. М.: Химия, 1974, с. 199.
2. Шапиро И. С., Рискин И. В. Технология минеральных пигментов. Л.: ГОНТИ, 1939, с. 272.
3. Козулин Н. А., Горловский И. А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности. Л., Химия, 1968, с. 159.
4. Пуларияни Ю. И., Гаприндашвили В. Н. Способ получения высокопроцентного литопона. Авт. свид. № 827516, 1981, Б. И. № 17, 1981, 93. 07.05.81.

УДК 678.742.2.028.6

М. С. БАТИАШВИЛИ, И. Г. СОХАДЗЕ, М. В. ЧХАНДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ (ПЭНД), НАПОЛНЕННОГО ОТХОДАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕШЕНИТОВЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Расширению ресурсов полимерных материалов способствует модифицирование свойств базовых полимеров для повышения эксплуатационной надежности и долговечности получаемых изделий. С этой целью в полимер вводят минеральные наполнители — мел, каолин, тальк и др. [1].

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования отходов переработки тешенитовых горных пород в качестве наполнителя при создании полимерных композиционных материалов. Утилизация отходов производства не только экономически эффективна, но и позволяет решать задачи охраны окружающей среды.

Объектами исследования служили полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и тешенит Опурчхетского месторождения Республики Грузия. Наполнитель перед введением в композицию предварительно измельчали. Полученный дисперсный порошок прокаливали при 300° в течение 3 ч. Порошки наполнителей были просеяны через серию сит, а затем отобраны фракции частиц диаметром 40... 315 мкм. Компоненты смешивали в экструдере при температуре 180°. Из композиций на литьевой машине изготавливали образцы для физико-механических испытаний.

Технологический процесс получения композиционных материалов проводили таким образом, чтобы термомеханическая активация наполнителя и гомогенное распределение полимера на поверхности наполнителя осуществлялись одновременно на стадии их измельчения. Температурная обработка измельченного наполнителя снимает напряжения кристаллической решетки и уменьшает ее дефектность. Кроме того, повышение активности тешенитового наполнителя в результате прокаливания при температуре 300° можно объяснить также очисткой поверхности частиц наполнителя и удалением загрязнений с поверхностного слоя.

Для оптимизации состава композиционных материалов с помощью математического планирования экспериментов изучено влияние количества (X) и диаметра (Y) частиц тешенитового наполнителя на разрушающее напряжение при растяжении (Z) ПЭНД. При этом диаметр частиц принимал следующие значения: 0,04; 0,06; 0,14; 0,16; 0,2 и 0,315 мм, а процентный состав менялся на уровнях 0, 10, 20 и 30%. Для составления матрицы планирования был осуществлен переход от натуральных переменных к безразмерным кодированным. План эксперимента в натуральных и кодированных переменных приведен в таблице 1.

План эксперимента в кодированных и натуральных переменных

У \ X	натур. велич.						
		0,4	0,06	0,14	0,16	0,2	0,315
натур. велич.	кодир. велич.						
	кодир. велич.	-1	-0,856	-0,273	-0,127	-0,164	1
0	-1	162	162	162	162	162	162
10	$-\frac{1}{3}$	237,6	241,4	235,6	228,6	226,4	236,4
20	$\frac{1}{3}$	232,7	238,1	239,9	234,6	223,1	232,6
30	1	232,8	228	239,4	233,6	226	232,6

Функцию отклика искали в виде кубического полинома от двух переменных:

$$Z = a_0 + a_1X + a_2Y + a_3X^2 + a_4Y^2 + a_5XY + a_6X^3 + a_7Y^3 + a_8X^2Y + a_9XY^2 \quad (1)$$

Неизвестные коэффициенты в (1) искали методом наименьших квадратов. В результате расчетов получено, что $a_0 = 235,632$; $a_1 = -3,745$; $a_2 = -20,158$; $a_3 = -41,129$; $a_4 = 2,846$; $a_5 = 0,035$; $a_6 = 40,809$; $a_7 = 19,351$; $a_8 = 2,052$; $a_9 = -1,523$.

С помощью критерия Стьюдента оценивалась значимость коэффициентов a_k , где $k = 0...9$. Установлено, что незначимыми являются коэффициенты a_5 , a_8 и a_9 . Окончательно уравнение регрессии принимает вид:

$$Z = 235,632 - 3,745X - 20,158Y - 41,129X^2 + 2,846Y^2 + 40,809X^3 + 19,351Y^3 \quad (2)$$

Проверка полученного уравнения (2) на адекватность осуществлялась по критерию Фишера. Так как расчетные значения критерия Фишера меньше табличного значения, уравнение регрессии было признано адекватным.

Оптимизация уравнения (2) была проведена методом математического анализа с помощью производных высшего порядка. При этом получена единственная точка максимума $M (-0,043; -0,64)$. Значение функции отклика в точке M дает значение $Z_{\max} - 244,708$. В натуральных величинах получаем, что максимальное значение разрушающего напряжения при растяжении соответствует содержанию наполнителя 14,36 масс.% и диаметру частиц 0,09 мм. Проведенные эксперименты подтвердили полученные выше расчетные данные.

На рис. 1 представлены зависимости разрушающего напряжения при растяжении ПЭНД, наполненного тешенитом, от содержания и размера частиц наполнителя. Как видно из рисунка, кривые зависимости разрушающего напряжения при растяжении от количества и размера частиц наполнителя имеют экстремальный характер и проходят через максимум. Наилучшие результаты получаются при 10—20% наполнении и диаметре частиц 0,06—0,14 мм. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя (свыше 30%) в полимерной матрице наблюдается появление слоев с более рыхлой упаковкой макромолекул, что приводит к снижению упорядоченности структуры и, соответственно, к ухудшению механических свойств композиций.

С целью выявления воздействия наполнителя на степень кристалличности ПЭНД, исследование осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 на медном излучении, фильтрованном никелем. Кривые зависимости степени кристалличности K , определенной по методу Гер-

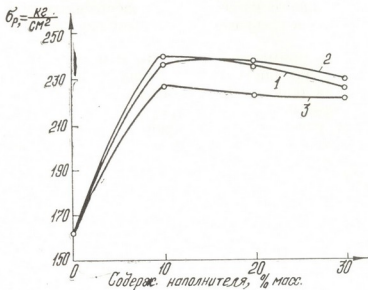


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ПЭНД от содержания и размера частиц наполнителя. 1—диаметр частиц наполнителя 0,06 мм; 2 — диаметр частиц наполнителя 0,14 мм; 3—диаметр частиц наполнителя 0,20 мм

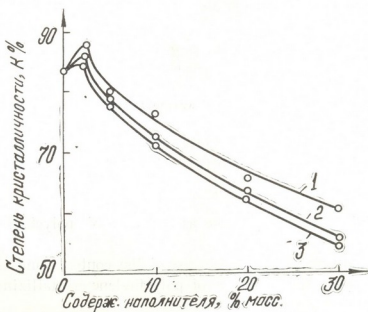


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности ПЭНД от содержания и размера частиц наполнителя. 1—диаметр частиц наполнителя 0,06 мм; 2 — диаметр частиц наполнителя 0,14 мм; 3—диаметр частиц наполнителя 0,20 мм

манса—Вейдингера [2], от количества наполнителя носят также экстремальный характер (рис. 2).

Введение до 2 масс.% мелкодисперсного наполнителя вызывает некоторое возрастание степени кристалличности полимера.

Увеличение содержания и размера частиц тешенитового наполнителя приводит к уменьшению степени кристалличности.

Исследование влияния наполнения на основные параметры распределения сферолитной структуры полиэтилена показало, что при переходе к высоким степеням наполнения (20 масс.%) расширяется пик на дифференциальной кривой распределения сферолитов в связи с возникновением большого количества несовершенных по форме сферолитов. Кроме того, увеличивается число неоднородных по размерам сферолитов.

Следует обратить внимание на то, что изменение разрушающего напряжения при растяжении композиционных материалов на основе ПЭНД от содержания тешенита коррелирует с данными, полученными с помощью структурных исследований.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют рекомендовать тешенит для применения в качестве наполнителя в композициях на основе ПЭНД.

კუთავის კომპლექსური
სამეცნიერო ცენტრი
ინსტიტუტი
მეტალურგია ან გრუზინ

Поступило 10.09.89

მ. ბათიაშვილი, ი. სოხაძე, მ. ჩხაიძე

ბათიაშვილის მითი კანონის ნარჩენებით შევსებული დაბალი წნევის
პოლიეთილენის თვისებების გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია ტეშენიტის როგორც პოლიეთილენის შემავსებლის გამოყენების შესაძლებლობა. დადგენილია, რომ შემავსებლის რაოდენობისა და ნაწილაკების ზომების ზრდა იწვევს პოლიეთილენის კრისტალიტობის ხარისხისა და სიმტკიცის შემცირებას.

ექსპერიმენტის მათემატიკური დაგეგმვის დახმარებით ოპტიმიზირებულია ახალი პოლიმერული კომპოზიციური მასალების შედგენილობა.

M. S. BATIASHVILI I. G. SOKHADZE, M. V. CHKHAIDZE

THE INVESTIGATION OF LOW - PRESSURE POLYETHYLENE PROPERTIES FILLED WITH TESHENIT ROCK WASTES

Summary

The possibility of teshenit use as a filler of polyethylene has been investigated

It was established, that the increase of the contents and the size of the filler particles causes the decrease of polyethylene crystallizing degree and tensile strength.

The optimal composition of the new polymer materials has been established by method of mathematical planning.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. К.: Наукова думка, 1980, 264 с.
2. Мартынов М. А., Вылегжанин К. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 14.
3. Ахназарова С. А., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985, с. 174.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 622.7:552.313.8

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Н. Д. ШУКАКИДЗЕ, М. А. ХАЧМАНУКЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОГАТИМОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ ЗАКАВКАЗЬЯ

Промышленные месторождения цеолитсодержащих пород широко распространены на территории Советского Союза — на Украине, в Закавказье, в Средней Азии и Восточных районах нашей страны. Наиболее перспективными являются клиноптилолитсодержащие туфы Закавказья, в частности, месторождения Тедзами (Грузия), Айдаг (Азербайджана) и Ноэмберян (Армения) [1—4]. На базе тедзамского месторождения клиноптилолита действует первое и пока что единственное в Союзе предприятие «Грузцеолит» ПО Грузгорнохимпрома Минудобрений СССР. Это предприятие выпускает фракции молотого клиноптилолита с размером частиц в пределах 0,4—12 мм применительно к различным областям использования. Содержание клиноптилолита в породе колеблется в значительных пределах (25—80%) и при существующих методах добычи часто затрудняет получение стандартной продукции с высоким содержанием цеолита.

Настоящая работа посвящена изучению возможности обогащения клиноптилолитсодержащих туфов Закавказья. В таблице 1 приведены значения мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и количественного содержания клиноптилолита в изученных пробах. Кроме основного компонента — клиноптилолита эти пробы содержат в виде минеральных примесей монтмориллонит, кальцит, полевой шпат и аморфную фазу.

Таблица 1

Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и процентное содержание цеолита в исходных пробах

Характеристика проб	Наименование месторождений и номер проб											
	Ноэмберян			Айдаг			Тедзами					
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4	5	6
Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,2	8,6	6,8	7,1	10,3	7,0	6,8	6,7	6,6	6,6	7,1	6,7
Содержание клиноптилолита, %	60	70	26	61	23	33	43	53	57	63	79	56

Примечание: содержание клиноптилолита определялось количественным рентгенофазовым методом на приборе ДРОН-1,5

Разделение цеолитов и примесей друг от друга общезвестными методами обогащения возможно лишь в том случае, если раскрытие минералов осуществляется при относительно грубом измельчении (более 50 мкм). Отделение клиноптилолита от примесных минералов осуществлялось нами по гравитационной схеме и с предварительной об-

работкой суспензии на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 при частоте 22 кГц (рис. 1). Озвучивание проводилось только тех проб, в которых содержание клиноптилолита было ниже 50%. Степень обогатимости оценивалась по отношению содержания цеолита в обогащен-

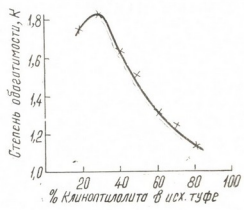


Рис. 1. Схема обогащения клиноптилолитсодержащих туфов

Рис. 2. Степень обогатимости клиноптилолитсодержащих туфов

ном продукте к его содержанию в исходной пробе (K). Результаты исследования обогатимости клиноптилолитсодержащих туфов изученных месторождений показывают (рис. 2), что наиболее высокая степень обогатимости (K=1,6—1,8) достигается при содержании клиноптилолита в исходной пробе 20—40%, а с увеличением содержания цеолита в исходной пробе, как и следовало ожидать, постепенно уменьшается. Анализ полученных данных позволяет считать, что при содержании в исходных пробах не менее 40% клиноптилолита, путем сравнительно простого обогащения может быть получен кондиционный продукт, отвечающий существующим техническим требованиям на клиноптилолит.

Кавказский институт минерального сырья, г. Тбилиси

Поступило 23.03.89

მ. მღვიმევილი, ნ. შუბაკიძე, მ. ხაჩანაშვიანი

საბუნებისმეტყველების მეცნიერებათა აკადემიის ცენტრალური ტიფლისის განყოფილება

რეზიუმე

შესწავლილია თეძამის (საქართველოს), ნოემბერიანის (სომხეთის) და აიდაგის (აზერბაიჯანის) საბადოთა კლინობტილოლითშემცველი ტუფების გამდიდრება. პროცესი განხორციელებულია გრავიტაციული მეთოდით ულტრაბერის ველის ენერჯის გამოყენებით.

კვლევათა შედეგად დადგენილია, რომ გამდიდრების მაღალი ხარისხით ხასიათდებიან 20—40% კლინობტილოლითშემცველი სინჯები. კონდიციური კონცენტრატები, რომლებიც უპასუხებენ კლინობტილოლითზე არსებულ ტექნიკურ პირობებს, შეიძლება მივიღოთ არანაკლებ 40% ცეოლითის შემცველი გამოსავალი სინჯიდან.

THE STUDY OF CONCENTRATION CAPACITY OF ZEOLITE-
CONTAINING TUFFS OF TRANSCAUCASIA

Summary

Concentration capacity of clinoptilolite-containing tuffs from Tedzami (Georgia), Noemberyan (Armenia) and Ai-Dag (Azerbaijan) deposits have been studied. Concentration was carried out by gravitational method using ultrasonic treatment.

The samples, containing 20—40% of clinoptilolite, have the highest concentration capacity. Standard concentrates corresponding to technical requirements for clinoptilolite can be obtained when the zeolite content in the initial raw material is not less than 40%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве. Тбилиси, ГрузНИИНТИ, 1978.
 2. Клиноптилолит. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита. Тбилиси, Мецниереба, 1977.
 3. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. Цеолиты — новый тип минерального сырья, М., Недра, 1987.
 4. Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Труды конференции, Тбилиси, Мецниереба, 1985.
-

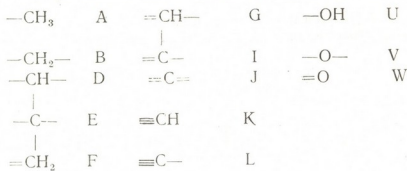
УДК 541.127

Л. Л. ДЖИБУТИ, Г. А. ГАМЗИАНИ, М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ

ГЕНЕРАЦИЯ СЕМЕЙСТВ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методику нахождения семейств в гомологических рядах углеводородов [1—3] можно обобщить и на другие классы органических соединений. Рассмотрим метод генерации семейств для органических веществ, содержащих углерод, водород и кислород — $C_xH_yO_z$.

Введем следующие обозначения для атомных фрагментов:



С использованием вышеприведенных обозначений в общем случае соединения $C_xH_yO_z$ можно записать в виде семейства:



где: a, b, d, e, f, g, i, j, k, l, u, v, w обозначают количество фрагментов: A, B, D, E, F, G, I, J, K, L, U, V, W.

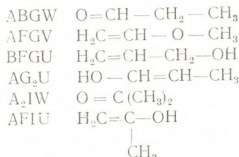
Разработана программа на языке БЕЙСИК, позволяющая генерировать количество и вид семейств для любого соединения типа $C_xH_yO_z$. Для определения количества циклов (1), двойных (2) и тройных (3) связей используются формулы:

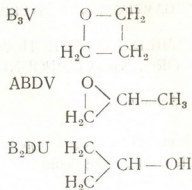
$$\Delta = X - Y/2 - \pi - 2\lambda + 1 \quad (1)$$

$$\pi = 1/2 (f + g + i + 2j + w) \quad (2)$$

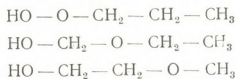
$$\lambda = 1/2 (k + l) \quad (3)$$

Например, соединение с молекулярной формулой C_3H_6O содержит пять семейств, каждое из которых объединяет по одному структурному изомеру:

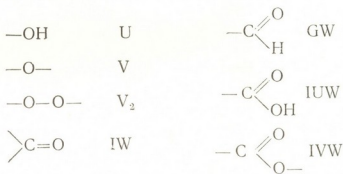




Естественно, существуют семейства, объединяющие несколько структурных изомеров. Например, семейство AB_2UV (молекулярная формула $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) объединяет три структурных изомера:



Анализ вида семейств позволяет фиксировать наличие той или иной функциональной группы. Можно выделить следующие важнейшие функциональные группы:



Данный метод упрощает переход от молекулярной формулы соединения к структурной формуле. Таким образом, его можно эффективно применять для первичной расшифровки структуры сложных молекул.

Тбилисский государственный университет
им. И. А. Джавахишвили

Поступило 16.05.89

ლ. ჯიბუტი, ზ. ბაჟიანი, მ. ზვერდითელი

ოჯახების გენერაცია ორგანულ ნაერთთა კომპლუტერული რიგებაში

რეზიუმე

შემუშავებულია ოჯახების გენერაციის კომპიუტერული მეთოდი ისეთ ორგანულ ნაერთთა კომპლუტერული რიგებში, რომელთა მოლეკულები შეიცავს ნახშირბადის, წყალბადისა და ჟანგბადის ატომებს.

GENERATION OF FAMILIES IN THE HOMOLOGOUS
SERIES OF ORGANIC COMPOUNDS

S u m m a r y

A computer method has been developed for generation of families in the homologous series of organic compounds containing carbon, hydrogen and oxygen.

The formulas for the determination of the cycles amount, double and triple bonds in the given family, have been obtained.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гамзиани Г. А., Гвердцители М. И. Сообщ. АН ГССР, 1981, **104**, № 3, 613.
 2. Гвердцители М. И., Гамзиани Г. А. Сообщ. АН ГССР, 1983, **109**, № 2, 309.
 3. Гвердцители М. И., Гамзиани Г. А. Журн. структ. хим., 1987, **28**, № 5, 151.
-

612/52

Цена 1 руб.

Индекс 76203



ISSN - 0132-6074 Изв. АН Грузии, сер. химическая, 1991, т. 17 №1, I-80