

7/3

თბილისის უნივერსიტეტის შრომები

ТРУДЫ ТБИЛИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF TBILISI UNIVERSITY

256



ISSN 0876—2687

ქ ი მ ი ა  
Х И М И Я  
CHEMISTRY

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა  
ИЗДАТЕЛЬСТВО ТБИЛИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
TBILISI UNIVERSITY PRESS



Х И М И Я  
C H E M I S T R Y



# ქ ი მ ი ა

ქ. მ. კ. მარტოვი  
თბ. უნივერსიტეტი  
ბიბლიოთეკა

სარედაქციო კოლეგია

რ. გახოკიძე, მ. გვერდსიითელი, შ. მიქაძე, შ. სიღამონიძე, გ. სუპა-  
ტაშვილი, (რედაქტორი)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. А. Гахокидзе, М. И. Гвердцители, Ш. Г. Микадзе,  
Ш. И. Сидамонидзе, Г. Д. Супаташвили (редактор)

EDITORIAL BOARD

R. Gakhokidze, M. Gvertsiteli; Sh. Mikadze, Sh. Sidamonidze,  
G. Supatashvili (editor).

УДК 545.81:546.621

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ХРОМАЗУРОЛОМ S В ПРИСУТСТВИИ СИНТАНОЛА ДС-10

Н. Г. АРЕВАДЗЕ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

Изучение распределения микроэлементов в биологических объектах является важнейшей сферой исследования в биохимии, биогеохимии и химии окружающей среды. Тормозящим фактором получения фактической формации часто является сложность и трудоемкость определения ультрамикрочислеств элемента в носителе сложного состава. Поэтому разработка высокочувствительных и селективных методов анализа биологических объектов диктуется требованием практики.

Целью данной работы является разработка нового фотометрического метода определения микро — и ультрамикрочислеств алюминия в пищевых продуктах растительного происхождения с помощью хромазуrolа S (ХАЗ) в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ). Ранее было установлено, что в присутствии НПАВ чувствительность и контрастность фотометрической реакции между алюминием и хромазуrolом S заметно возрастает [1, 2]. Из испытанных с этой целью НПАВ одним из наилучших оказался синтанол ДС-10. Высокое значение молярного коэффициента поглощения ( $\epsilon = 1,37 \cdot 10^5$   $\lambda = 655$  нм) дает возможность работать с микронавесками, чем упрощается наиболее трудоемкий этап анализа — озоление пробы. В случае необходимости при применении микровесов навеску образца можно довести до 5—10 мг. Для минерализации пробы наиболее подходящим оказался метод мокрого сжигания в присутствии концентрированной серной кислоты. Растительный материал быстро и количественно озоляется нитратами магния, кальция и др. [3], однако возникает опасность образования оксида алюминия, растворение которого требует длительной обработки остатка кислотами.

Хромазуrol S не является специфичным реагентом, однако с помощью триглицолево́й кислоты возможно маскирование мешающих определению алюминия ионов [4]. Весьма ответственным фактором при фотометрическом определении алюминия хромазуrolом S в присутствии НПАВ является pH раствора [2]. Оптимальное значение pH ( $7,0 \pm 0,2$ ) можно установить с помощью б́ufferного раствора или с применением pH-метра [5].



**Реагенты и аппаратура.** Основной стандартный раствор алюминия (1мг/мл) готовили растворением навески металлического алюминия спектральной чистоты в разбавленном HCl. Соответствующим разбавлением получали рабочий раствор (1мкг/мл, pH=2). Для приготовления раствора реагента в отдельных порциях (20—30 мл воды) растворяли при слабом нагревании 0,3027 г ХАЗ и 0,325 г синтанола ДС-10, растворы смешивали и разбавляли водой до 100 мл. Раствор реагента следует использовать не ранее, чем через 0,5 ч после его приготовления, и пригоден он в течение 6 месяцев. В качестве буферного раствора применяли 1М  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с pH 7,0. Для маскирования мешающих ионов применяли триглицоловую кислоту, разбавленную 1:100. Все использованные реагенты имели квалификацию х. ч. Соляную кислоту и аммиак дополнительно очищали от следов алюминия путем изотермической дистилляции. Все растворы приготавливали на биде-стилляте и хранили в сосудах из синтетического материала.

Фотометрические работы выполняли на СФ-16 и ФЭК-56М, pH растворов измеряли на потенциометре pH-340.

**Ход анализа.** 100 мг сухого и тонкого измельченного материала помещают в кварцевый или фарфоровый тигель, добавляют 0,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают на электроплитке до прекращения выделения паров серного ангидрида. Тигель переносят в муфельную печь и нагревают в течение получаса при температуре около 600°C. После охлаждения в тигель вносят 2 мл HCl (1:1), остаток растирают стеклянной палочкой, слегка нагревают, разбавляют 10 мл воды и через 10—15 мин. раствор переносят в 100 мл мерную колбу. В случае надобности раствор фильтруют через неплотный бумажный фильтр, который предварительно промывают разбавленным раствором HCl. Тигель обрабатывают несколько раз слабо подкисленной водой, растворы собирают в мерной колбе и объем раствора водой доводят до 100 мл. В зависимости от ожидаемой концентрации алюминия, для анализа берут аликвотную часть раствора, содержащую 0,5—5 мкг Al, переносят в 50 мл стакан, добавляют 0,5 мл триглицоловой кислоты и объем раствора доводят водой примерно до 10 мл. Раствор в присутствии метилкрасного осторожно нейтрализуют 0,1—0,01 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , добавляют 2 мл реагента, 5 мл буферного раствора, разбавляют водой до 25,0 мл и через 15 мин измеряют оптическую плотность (ФЭК—56М, толщина поглощающего слоя 1,0 см, светофильтр № 9) относительно раствора холостого опыта. Содержание алюминия отсчитывают на градуировочном графике. Данные оптических плотностей для построения градуировочного графика получают анализом серии стандартных растворов, содержащих 0—5 мкг Al. Чистоту реагентов систематически проверяют проведением контрольных анализов.

Точность предложенного фотометрического метода определения алюминия была проверена способом добавок. Абсолютная ошибка определений не превышает 0,2 мкг, а относительная — 5,7 %. Относительное стандартное отклонение составляет 0,143 (табл.). По предложенной методике содержание алюминия можно определить в различных биологических материалах. По полученным нами результатам содержание алюминия в пищевых продуктах растительного происхождения составляет 0,16—0,54 мг/г, что находится в полном согласии со справочными данными [6].

Результаты определения алюминия (n=4)

Продукты	Al I, мкг			Разница		Содержание Al мкг/г	x	S <sub>r</sub>	± δ
	Добавлено	Расчитано	Определено	мкг	%				
Пшеница	0,0	—	1,1	0,1	4,5	220	0,0237	0,102	0,0052
	1,0	2,1	2,2						
Кукуруза	0,0	—	0,8	0,0	0,0	160	0,0156	0,136	0,0046
	1,0	1,8	1,8						
Табак	0,0	—	1,8	0,0	0,0	360	0,0310	0,159	0,0119
	1,0	2,8	2,8						
Сусло (вина)	0,0	—	2,7	0,2	5,7	540	0,0520	0,046	0,0059
	1,0	3,7	3,5						
Вино (саперави)	0,0	—	1,3	0,1	4,5	260	0,0252	0,114	0,0062
	1,0	2,3	2,2						
Вино (ркацитли)	0,0	—	1,4	0,1	4,0	260	0,0277	0,303	0,0180
	1,0	2,4	2,5						

ЛИТЕРАТУРА

1. Röbisch G. Chem. anal. (PRL), 21, 1061 (1976).
2. Немодрок А. А., Аревалдзе Н. Г., Супаташвили Г. Д.—журн. Аналит. химия, т. 35, вып. 8, 1511 (1980).
3. Методы анализа пищевых, сельскохозяйственных продуктов и медицинских препаратов. М., «Пищевая промышленность», 1974.
4. Мартынов А. П., Новак В. П., Резник Б. Е., Мальцев В. Ф. — Деп. ВИНТИ № 68—74 (1976).
5. Немодрок А. А., Супаташвили Г. Д., Аревалдзе Н. Г., Кикабидзе Т. А. —журн. Аналит. химия, т. 37, вып. 6, 1028 (1982).
6. Химический состав пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1979.

ბ. არემბაძე, ზ. სუბატაშვილი

მცენარულ მასალაში ალუმინის ფოტომეტრული განსაზღვრა ქრომაზურულ S-ით სინთაზულ DC-10-ის თანაობისას

რეზიუმე

დამუშავებულია მცენარეული წარმოშობის მასალებში ალუმინის განსაზღვრის მალალმგრძობიარე ფოტომეტრული მეთოდი ქრომაზურულ S-ით სინთაზულ DC-10 თანაობისას. ხელის შემსუღელი ონგების გავლენა აცილებულია თიოვლიკოლის მეჯით. მეთოდის განსასაზღვრავი მინიმუმი 0,5 მკგ შეადგენს, ფარდობითი სტანდარტული გადახრა — 0,14, საანალიზო მასალის მინერალიზებისათვის გამოყენებულია კონცენტრირებული გოგირდის მეჯავ. მარტელელში, ლვინობში და სხვ. ალუმინის შემცველობა 0,16—0,54 მკ/გ შეადგენს.





N., AREVADZE, G. SUPATASHVILI

**PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM IN VEGETABLE  
MATERIALS BY MEANS OF CHROMAZUROL S IN THE  
PRESENCE OF SINTANOL DC-10**

**Summary**

The photometric method of determination of aluminium in vegetable materials by means of chromazurol S in the presence of sintanol DC-10 has been elaborated. Definable minimum of the method is 0,5 mkg Al<sup>3+</sup>, relative standard deviation is 0,14.

## О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Г. А. МАХАРАДЗЕ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Г. М. ВАРШАЛ

Определение химических форм элементов в природных водах является актуальной задачей аналитической химии, геохимии и химии окружающей среды. В этом аспекте особое внимание уделяется изучению форм миграции токсичных металлов (ртуть, медь, кадмий, свинец, цинк и др.). Определение только валового содержания металла в водах может дать искаженную информацию об экологической ситуации в водоемах из-за зависимости токсичности металла от химических форм нахождения.

Так например, для водных организмов ион меди более токсичен, чем медь, связанная с органическими веществами [1]. С другой стороны, скапливающийся в больших количествах в донных отложениях в виде органо-минеральных комплексов свинец может быть причиной серьезных нарушений, энзимных систем водных организмов [2]. Раздельное определение миграционных форм металлов в растворенном и во взвешенном виде — сложная аналитическая проблема. Для решения задачи применяются как расчетные [3—7], так и экспериментальные методы (прямые физико-химические измерения, методы предварительного разделения и др.).

**Расчетные методы.** Для расчета распределения металла по формам нахождения составляют уравнение баланса массы:

$$\sum_{Me} = [Me] + \sum_{n=1}^a \sum_{l=1}^J [MeL_{(l)n}], \quad (1)$$

где  $\sum_{Me}$  — суммарная концентрация металла

$[Me]$  — концентрация свободных или гидратированных ионов металла

$[MeL_{(l)n}]$  — концентрация комплексов

$J$  — число всех типов лигандов, учитываемых в модели.

Концентрация комплекса  $MeL_{(l)n}$  может быть выражена через его общую константу образования  $\beta_{(l)n}$ , концентрации свободного лиганда и свободных ионов металла и их соответствующие коэффициенты активности. Таким образом

$$[MeL_{(i)n}] = \beta_{(i)n} [Me] [L_{(i)}]^n \frac{\gamma_{Me} \gamma_{L_{(i)}}^n}{\gamma_{MeL_{(i)n}}}$$

где  $\gamma_{Me}$ ,  $\gamma_{L_{(i)}}$ ,  $\gamma_{MeL}$  термодинамические коэффициенты активности металла, лиганда и комплекса. Преобразованием уравнений 1 и 2 получаем

$$\% [Me] = 100 / [1 + \sum_{n=1}^4 \sum_{i=1}^j \beta_{(i)n} (L_{(i)})^n \frac{\gamma_{Me} \gamma_{L_{(i)}}^n}{\gamma_{MeL_{(i)n}}}] \quad (3)$$

$$\% [MeL_{(i)n}] = \frac{100 \beta_{(i)n} (L_{(i)})^n \frac{\gamma_{Me} \gamma_{L_{(i)}}^n}{\gamma_{MeL_{(i)n}}}}{1 + \sum_{n=1}^4 \sum_{i=1}^j \beta_{(i)n} (L_{(i)})^n \frac{\gamma_{Me} \gamma_{L_{(i)}}^n}{\gamma_{MeL_{(i)n}}}}$$

Недостатком расчетного метода является то, что он основан на предположении о химическом равновесии, а как известно, природные воды — системы термодинамически неравновесны. Кроме того, в большинстве случаев в расчетах игнорируется роль органических веществ в миграции металлов в природных водах.

Спектр органических веществ, способных к комплексообразованию в природных водах с ионами металлов, весьма разнообразен: амины, аминокислоты, карбоновые кислоты, вещества гумусовой природы и др. Молекулярная структура, физико-химическая характеристика и природа взаимодействия ионов металлов с этими веществами заслуживают особого внимания и будут рассмотрены отдельно.

**Методы разделения.** В этой группе объединены методы ультрафильтрации, экстракции, электромиграции, диализа, ионообменной и адсорбционной хроматографии.

Для определения миграционных форм ртути, меди, кадмия и свинца в речных водах были использованы ультрафильтры [8]. Авторам удалось растворенные вещества разделить по молекулярным весам (мелес 1600, от 1600 до 45000 и более 45000).

Для идентификации ионной формы металлов используется метод диализа через целлофановые мембраны [9]. При этом принято считать, что доля не подвергающегося диализу металла связана с органическими веществами. Недостатком методов ультрафильтрации и диализа является возможность адсорбции металлов на мембране.

Для определения форм миграции металлов в природных водах нередко применяется метод экстракции (экстрагенты хлороформ и другие органические растворители при разных рН). Как правило, при этом считается, что извлекаются исключительно металл-органические формы [10, 11]. Применение метода экстракции хлороформом для доказательства присутствия в природных водах органических комплексов ограничено некоторыми условиями. Во-первых, заряженные комплексы металлов не могут экстрагироваться хлороформом [1], и, следовательно, полученные результаты будут занижены. С другой стороны, в измерение может быть вовлечена часть металла, адсорбированного на неорганических коллоидах, так как они склонны накапливать металл на поверхности раздела фаз. Та-

ким образом, в конечном счете трудно судить осложняется или решается проблема при определении форм миграции с помощью экстракции.

Для выяснения форм миграции тяжелых металлов применялись и ионообменные смолы [12, 13]. Применение ионитов для этой цели дает представление только о зарядах соединений, не касаясь их природы. Кроме того, в присутствии ионита происходит сдвиг равновесия между анионными и катионными формами, что приводит к изменению соотношений разнозарядных форм существования металлов [14].

Из небогатого арсенала методов разделения форм миграции металлов одним из эффективных является метод гельфильтрации с применением сепаративных адсорбентов — сефадексов. Эффективность применения метода основана на способности сефадексов фракционировать растворенные в воде вещества по молекулярным весам. Из воды таким способом были выделены высокомолекулярные соединения тяжелых металлов и редкоземельных элементов [15—21]. С помощью этого метода нами определено молекулярно-массовое распределение сосуществующих соединений меди в поверхностных водах Грузии [19].

**Прямые физико-химические измерения.** С целью исследования форм миграции металлов в природных водах в последние годы широко применяются электрохимические методы. Для определения истинно ионной формы меди, кадмия и свинца в пресных и морских водах были применены ионоселективные электроды [22—25]. В работах [26—30] для определения и расчетов форм миграции тяжелых металлов в природных водах были использованы данные полярографических измерений.

**Деструкция органических веществ.** В ряде работ по данным анализов вод до и после разрушения органических веществ делается вывод о связи металлов с органическими веществами [31—35]. Для деструкции органических веществ применяются фотохимические методы: облучение проб УФ-светом [31] и так называемые методы мокрого сожжения [32—35] — обработка проб воды смесью минеральных кислот, пероксидом водорода, персульфатом калия и аммония и другими окислителями. Существенное преимущество УФ-облучения для деструкции органических веществ в том, что исключено загрязнение пробы.

**Определение форм элементов во взвеси в донных осадках водоемов.** Для решения многих вопросов, связанных с физико-химическими и биохимическими процессами, которые протекают в водоемах, необходимы сведения о взвешенных формах миграции элементов. По этому вопросу в литературе имеются обширные сведения. Поэтому мы сочли целесообразным ограничиться обзором основных работ.

Ввиду большого разнообразия химических форм элементов в твердой фазе вод (ионно-солевая, сорбированная, закомплексованная, обломочная и др.) их разделение представляет сложную химико-аналитическую задачу. Из арсенала фазового анализа наилучшее применение нашел метод селективных растворителей. Специфичность применяемых растворителей (десорбентов) является условной и на практике приходится довольствоваться реагентами, которые извлекают одну форму элемента и в сравнительно малой степени захватывают другие.

Большинство авторов при определении взвешенных форм ограничивается выделением подвижной (сорбированной) формы [36—39]. Такой подход объясняется тем, что именно эти формы элементов оп-



ределяют степень участия взвесей и донных осадков в гетерогенном равновесии. Чаще других в качестве десорбентов применяются 0,3 и 5 М HCl, ацетатные буферы (рН 3 и 5), 2% CH<sub>3</sub>COOH, смесь 0,01 М солянокислого гидроксилamina и 0,01 М HNO<sub>3</sub> [37—43]. При исследовании морских осадков общепризнанным является кислый редуцирующий реагент (смесь 150 мл 25% хлористого гидроксилamina с 350 мл 35% уксусной кислотой) [44].

В работах, в которых для выделения сорбированных и неорганических подвижных форм применяется кислотная обработка проб, игнорируется возможность разрушения металл-органических комплексов. Ошибочность такого подхода очевидна на примере гумата меди, который полностью разрушается при рН=1 [45].

Для разрушения органических комплексов металлов обычно применяют окислительную деструкцию с помощью пероксида водорода [4, 42] или 0,3 М раствором гипохлорида натрия. Некоторые исследователи считают, что извлекаемые 1-ым раствором пиррофосфата калия металлы связаны с органическими веществами [43, 46].

Для определения форм элементов во взвеси и донных осадках применяются и физические методы. С помощью сканирующего электронного микроскопа во взвеси океана идентифицированы минералы меди (тенорит, малахит, азурит и др.) [47]. Метод ЭПР был использован для определения форм ванадия и меди в битумноидах осадков Черного моря [48].

Таким образом, сложность проблем, связанных с определением химических форм элементов в жидкой и твердой фазах вод, очевидна. Существующий методический арсенал требует усовершенствования и дополнения. Однако умелое использование уже разработанных методов и обоснованная интерпретация полученных результатов может дать ценную химическую и геохимическую информацию.

Гонимский госуниверситет  
Институт геохимии и аналитической химии АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Florence T. M., Batley G. E. *Talanta*, v. 24, № 3, 151 (1977).
2. Wershaw R. L. *Geol. Surf. Profess. Par.* № 957, 13 (1976).
3. Брусилковский С. А. — *Гидрохим. материалы*, т. 35, 3 (1963).
4. Zirino A., Yamamoto S. *Lim. and Oceanography*, v 17, № 5, 661 (1972).
5. Соломин Г. А. В сб. *Вопросы гидрогеохимии*, с. 104 (1973).
6. Long D. G., Angino E. E. *Geo. et Cosmochimica Acta*, v 41, 1183 (1977).
7. Залетов В. Г. Автореферат канд. диссертации, Новочеркасск, 1969.
8. Бидовицкий А. П., Миркин М. Б. *Гидрохим. материалы*, т. 79, 112 (1982).
9. Холкина Ю. Б., Хитров Л. М. В кн. *Формы элементов и радионуклидов в морской воде*, М., «Наука», с. 52, 1974.
10. Slowey J. F., Seffrey L. M., Hood D. M. *Nature*, 214, 377 (1967).
11. Беляев Л. И., Овсяный Е. И. В сб. *Морские гидрофизические исследования*. Изд. АН Укр. ССР, Киев, с. 162, 1969.
12. Еременко В. Я. *Спектрографическое определение микроэлементов в природных водах*. Л., «Гидрометиздат», с. 106, 1969.
13. Sygimura Y., Suruk Y., Miyake Y. *J. of the Oceanographical Society of Japan*, v 34, 93 (1978).

14. Новиков П. Д., Челенко Б. А., Кандыбина Г. М. В кн. *Формы элементов и радионуклидов в морской воде*. М., «Наука», с. 55, 1974.
15. Индикривели Л. Н. Автореферат канд. диссертации. М., 1975.
16. Линник П. Н., Набиванец Б. И. *Гидробиологический журн.*, № 1, 104 (1978).
17. Mantoura R. F., Dixon A., Riley S. R. *Thalassia Jugosl.* v 14, № 1—2 127 (1978).
18. Варшал Г. М., Сенявин М. М., Ярцева Р. Д. В кн. *Очерки современной геохимии и аналитической химии*. М., «Наука», с. 534, 1972.
19. Махарадзе Г. А., Варшал Г. М., Супаташвили Г. Д. *Сообщ. АН Груз. ССР*, т. 89, № 3, 625 (1978).
20. Варшал Г. М., Кошеева И. Я., Сироткина И. С., и др. *Геохимия*, № 4, 598 (1979).
21. Betz M. *Mar. Chem.*, v 7, № 2, 165 (1979).
22. Jasinski R., Trachtenberg I., Andychuk D. *Analytical chemistry*, v, 46 № 3, 364 (1974).
23. Ramamoorthy S., Kushner D. I. *Nature*, № 5516, 399 (1975).
24. Smith M. H., Manahan S. E. *Analytical chemistry*, v 45, 836 (1973).
25. Briese L. A., Lerversee C. I. *Environ. Geol.* v 2, № 5, 517 (1978).
26. Allen. H. E. Maison W. R., Mancy K. H. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* v 2, № 4, 573 (1970).
27. Chau Y. K., Lum-Shue-Chan K. *Water Res.*, v 8, № 6, 383 (1974).
28. Fukai R., Vas D. *Oceanogr. Soc. Japan*, v 25, № 2, 109 (1969).
29. Gardiner J., Stiff M. J. *Water Res.*, v 9, № 5, 517 (1975).
30. Lund W., Onshus D. *Anal. chim. Acta.*, v 86, № 1, 109 (1976).
31. Williams P. M. *Limnology and Oceanography*, v. 14, № 1, 156 (1969).
32. Махарадзе Г. А., Супаташвили Г. Д. *Сообщ. АН Груз. ССР*, т. 75, № 3, 573 (1973).
33. Демина Л. Л., Гордеев В. В., Фомина Л. С. *Геохимия*, № 8, 1211 (1978).
34. Демина Л. Л. *Формы миграции тяжелых металлов в океане*. М., «Наука», 1982.
35. Голева Г. А., Быкова Е. Л., Воробьева И. Н. *Геохимия*, № 5, 586 (1968).
36. Иванова А. А., Каплин В. Т., Гончарова Т. О. *Тр. IV Всесоюзного гидрологич. съезда*, т. 9, 44 (1977).
37. Супаташвили Г. Д., Шарова И. А., Голладзе Н. С. *Литология и полезн. ископаемые*, № 6, 99 (1977).
38. Ramamoorthy S., Rust V. R. *Environ. Geol.* v 2, № 3, 165 (1978).
39. Красиццева В. В., Кузмин Н. П., Сенявин М. М. *Формирование минерального состава речных вод*. М., «Наука», 1977.
40. Мальков И. И., Левашов Г. Б. *Геохимия*, № 9, 1353 (1963).
41. Роуз А. В., СУР Н. X. В кн. *Геохимические поиски*, М., «Мир», с. 313, 1973.
42. Лукашев В. К., Симуткина Т. Н. В кн. *Опыт и методика изучения форм нахождения элементов в горных породах и зрелых рассеяния*. Таллин, с. 57, 1976.
43. Schmidts R. L. *Critical Rev. in Environ. Control*, v 8, № 2, 101 (1978).
44. Chester, R., Hughes M. J., *Chem. Geol.*, v 2, № 3, 249 (1967).
45. Broadbent E. E. *Soil Science*, v 84, № 2, 127 (1957).
46. Melaren R. G. Grawford D. V. *Soil Science* 24, 172 (1975).
47. Chesselet R. *Thalassia Jugosl.* v II, № 1—2, 135 (1975).
48. Чиченов В. А., Маров И. Н., Беляева В. К. и др. *Геохимия*, № 1, 112, (1975).



ბ. მახარაძე, ბ. სუპატაშვილი, გ. ვარშალი

**ბუნებრივ წყლებში მეტალების მიგრაციის ფორმების განსაზღვრის მეთოდები**

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია და კრიტიკულად არის შეფასებული ბუნებრივ წყლებში მეტალების მიგრაციის ფორმების განსაზღვრის მეთოდები. მოცემულია ულტრაფილტრაციული, ექსტრაციული, დაქანგვით დესტრუქციული, ელექტროფორეზული, იონგაცვლიანი და გელქრომატოგრაფული და სხვ. მეთოდების შედარებითი დახასიათება.

G. A. MAKHARADZE, G. D. SUPATASHVILI, G. M. VARSHAL

**ON THE METHODS OF DETERMINATION OF METAL MIGRATION FORMS IN NATURAL WATERS**

Summary

The critical literature review is given for calculation and determination of chemical forms of metals in liquid and solid phases of natural waters. The comparative estimation of the methods: ultrafiltration, extraction, oxidizing splitting, electrophoresis, ionchanging chromatography, gel-chromatography, selective solvents and others, used for determination of forms of metal migration is given.



## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ТАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАКЦИЕЙ ГРИНЬЯРА И ПРЯМЫМ ВВЕДЕНИЕМ ТАЛЛИЯ В СВЯЗЬ С УГЛЕРОДОМ

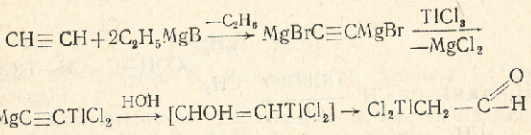
[ И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ, ]    Н. А. РТВЕЛИАШВИЛИ

Настоящая работа является исследованием металлоорганических соединений таллия. Известны следующие типы органических соединений таллия:  $RTiX_2$ ,  $R_2Ti$ ,  $R_3Ti$  и лишь два представителя металлоорганических соединений одновалентного таллия [1].

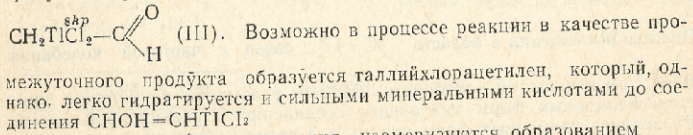
Изучению реакции таллирования ацетилен и некоторых представителей оксацетилен по методу Гриньяра и прямым введением талла посвящена наша работа.

Среди методов синтеза перечисленных выше типов веществ следует прежде всего отметить синтез при помощи магнийорганических соединений [2] и прямым введением таллия в связь с углеродом [3].

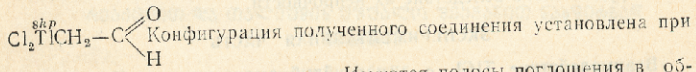
При взаимодействии дималлийдибромацетилен (I) с треххлористым (II) таллием в эфирном и тетрагидрофурановом растворе реакция протекает по схеме:



Попытка синтеза таллийхлорацетилен не увенчалась успехом. Из продуктов реакции выделено карбонильное соединение таллия—

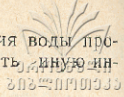


Обычно подобные соединения изомеризуются образованием

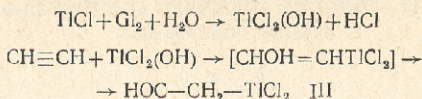


Ввиду того, что полученное соединение является продуктом гидратаций, реакцию проводили в условиях, где исключена возможность





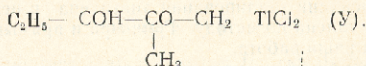
присоединения воды по тройной связи. В случае удаления воды процесс протекает однозначно. Поэтому реакции трудно дать какую-либо интерпретацию, чем выраженную уравнением



При действии хлора в водном растворе одновалентного таллия образуется дихлорталлий гидроксид. Поскольку в  $\text{TiCl}_3$  реакционно-способный ион хлора легко отщепляется, его место занимает оксо-группа. Дихлор-ион  $\text{TiCl}_2^+$  очень устойчив, вследствие того, что он линейен [4]. Так уже в реакцию может быть введен кристаллогидрат треххлористого таллия, ( $\text{TiCl}_3$  связана с четырьмя молекулами воды).

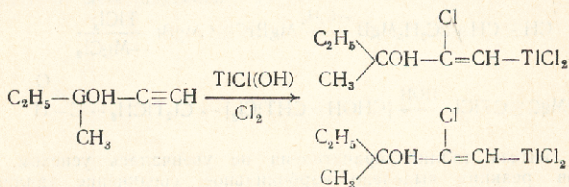
Продолжая работы по изучению металлоорганических соединений таллия, мы провели взаимодействие  $\text{TiCl}_3$  с различными третичными ацетиленовыми спиртами.

Взаимодействие 3-метил-1-пентанола-3 (IV) с  $\text{TiCl}_3$  протекает с образованием таллийорганического продукта (V). Полосы поглощения 3500—3450 см и 730—700 см указывают на наличие в соединении  $\text{C}_2\text{H}_5$ —,  $\text{C}_2\text{H}_5$ —OH, C—Cl групп:



Выделен таллийсодержащий 3-метил-ол-1-пентанон-2-дихлорталлий при взаимодействии 3-метил-пентинол-3 с  $\text{TiCl}_3$ .

Для получения соединения типа  $\text{RTiX}_2$  необходим значительный избыток хлора. Тогда в реакцию может быть введен треххлористый таллий, а не  $\text{TiCl}_2(\text{OH})$ .



Полосы поглощения в области  $\text{>C=C<}$  связи с частотой колебания

$1659^{-1}$  см и частотой колебания  $1632^{-1}$  см указывают на наличие двух стереоизомерных форм указанного соединения в реакционной смеси. Разделение изомерных форм продукта 3-метил-1-пентенон-3-дихлорталлий затруднительно вследствие их непрочности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие  $\text{TiCl}_3$  с димагнийдихлоридом ацетиленом. К реактиву Гриньяра (1,6 г. Mg, 3,8 г.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  ацетилен и 50 мл ТГФ) подливали при охлаждении эфирный раствор 10 г (I). После соответствующей обработки выделено вещество III с t пл.  $278^\circ\text{C}$  (с разл.).

Действие  $TiCl_3$  на ацетилен. В эфирный раствор 10 г (II) в течение 18 часов пропускался ацетилен. Наблюдалось выделение белого осадка. После соответствующей обработки выделено чистое вещество (III) с t пл.  $278^\circ C$ .

Взаимодействие  $TiCl_3$  с 3-метилпентином-3 по методу Гриньяра. К охлажденному до  $3-5^\circ$  эфирному раствору 20 г (II) прибавляли реактив Гриньяра. Затем нагревали в течение 6 часов. После разложения и соответствующей обработки выделено (V), которое темнеет при  $250^\circ C$  и разлагается при  $270^\circ C$ .

Взаимодействие  $TiCl_3$  с 3-метилпентином-3. Эфирный раствор 10 г (II) (в который пропускался хлор) и 10 г метилэтилацетилкарбинола нагревали в течение 24-х часов при t плавления  $30-35^\circ C$ .

Выпавший осадок после соответствующей очистки имел t пл.  $289^\circ C$  (VI).

Константы полученных соединений

Таблица I

№№	% выход	Температура плавления, разложения С					формула	Вычислено %			
			С	Н	Cl	Ti		С	Н	Cl	Ti
III	30	278	8,09	1,01	21,40	62,99	$C_2H_3OTiCl_2$	7,6	0,9	22,35	63,87
			8,11	1,25	21,50	62,89					
III	32	278	7,99	1,81	21,91	62,97	$C_2H_3OTiCl_2$	7,6	0,9	22,35	63,87
			8,00	1,29	21,15	62,28					
V	20	270	17,90	2,27	17,09	51,80	$C_6H_{11}O_2TiCl_2$	18,52	3,00	18,02	52,30
			18,11	2,82	18,41	52,91					
VI	86	289	22,09	2,10	26,21	50,91	$C_8H_9OTiCl_3$	22,51	2,80	25,70	50,24
			22,16	2,07	26,00	51,00					

ლიტერატურა

1. Strehmeier W., Hümpfner K., Miltenberger K., Seifert F. Z. Elektrochem. 63, 557 (1959).
2. Goddard, A. E., Goddard D. J., J. chem Soc. 36, 256, 482, 672. (1922).
3. Gilman H., Abbott, R. K., J. Am. Chem. Soc. 65, 122 (1943).
4. Коттон Ф., Уидкинсон Дж., Современная неорганическая химия, ч. II, 286 (1969).
5. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., Методы элементоорганической химии. Галлин, 453 (1964).

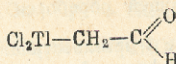
ი. ჰვარციანი, ბ. რევიანი

თალიუმის მარილის წარმოების სინთეზის მეთოდით და თალიუმის უწყვეტ რეაქციის მეთოდით დასაბუთებლად  
გამოსტავ

რეზიუმე

შესწავლილია თალიუმის რეაქცია ორი მეთოდით: გრინიარის რეაქციით და თალიუმის მარილების პირდაპირი ურთიერთქმედებით უჯერ ბმობა.

აცეტილენზე და დიმაგნიდიბრომაკეტილენზე  $TlCl_3$  ურთიერთქმედების  
 სას მადებულ და გამოყოფილ იქნა შემდეგი კარბონილური ნაერთი



ჩატარებულ იქნა ჩანაცვლებულ აცეტილენზე კერძოდ მესამედ აცეტი-  
 ლენის რიგის სპირტებზე  $TlCl_3$ -ის ურთიერთქმედების რეაქციები. გამო-  
 ყოფილ იქნა თალუმიქლორიდის მიერთების პროდუქტები. მიღებულ ნა-  
 ერთების კონფიგურაცია დადგენილ იქნა  $IK$ -სპექტრით.

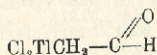
I. M. GVERDTSITELI | , N. A. RTVELIASHVILI

### SYNTHESIS OF SOME ORGANOTHALLIUM COMPOUNDS BY GRIGNARD REACTION AND BY DIRECT INTERACTION OF $TlCl_3$

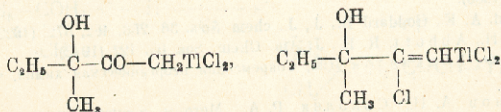
#### Summary

The reaction of thallination has been investigated: by Grignard reaction and by direct interaction of thallium salts with unsaturated bond.

By interaction of  $TlCl_3$  with acetylene and dimagnesiumdibromacetylene the following carbonyl containing compounds has been obtained:



The reaction of  $TlCl_3$  interaction with tertiary acetylenic alcohols has been carried. The following compounds were isolated and investigated:



The latter was isolated in the form of two isomers. The configuration of obtained compounds were established by i. r. spectroscopy.

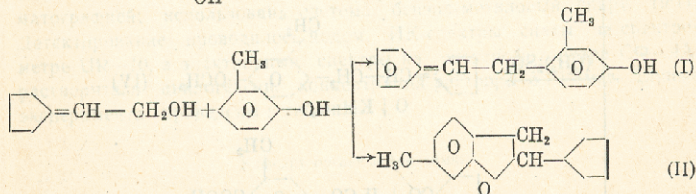
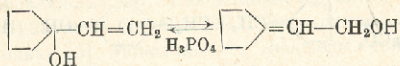
## АЛКИЛИРОВАНИЕ М-КРЕЗОЛА 1-ВИНИЛЦИКЛОПЕНТАНОМ-1

Г. Ш. ГЛОНТИ, И. И. БЕГИАШВИЛИ

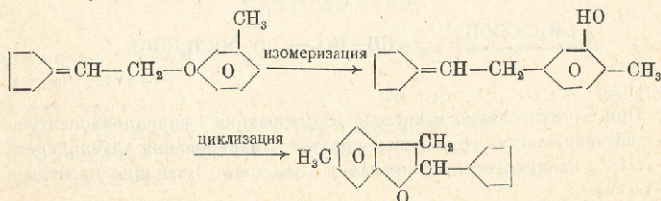
На примере алкилирования м-крезола 1-винилциклопентанолем-1 в присутствии фосфорной кислоты выяснено влияние природы фенола на порядок замещения.

Установлено, что алкилирование м-крезола происходит путем изомеризации 1-винилциклопентанола-1 в первичный циклопентилденэтанол и полученные алкилаты соответствуют последнему. В данном случае алкилирования наблюдается как орто-, так и паразащещение в м-крезоле; наличие циклического радикала в спирте способствует орто-алкилированию. По сравнению с 1-винилциклогексанолем-1 алкилирование м-крезола 1-винилциклопентанолем-1 происходит с увеличением выходов продуктов алкилирования [1].

При алкилировании м-крезола вышеуказанным спиртом получены: пара-замещенный м-крезол (I) и продукт циклизации орто-замещенного м-крезола (II):



Предполагаем, что продукт циклизации образован из крезоло-эфира по следующей схеме:



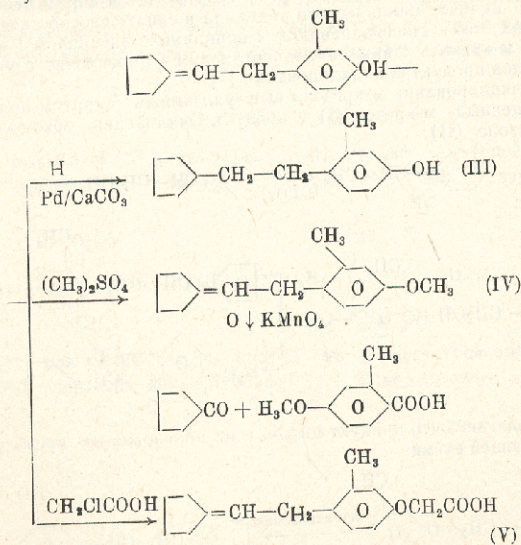
Наше предположение находится в полном соответствии с литературными данными [2].

Порядок замещения в м-крезоле установлен тонкослойной хроматографией и данными УФ-спектров.

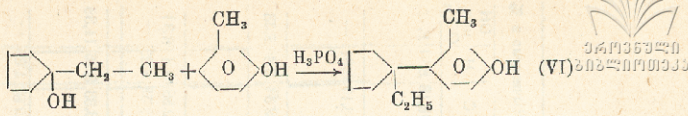
В ИК-спектрах соединений (I) и (II) отсутствует заметное поглощение в области 3075—3095 см<sup>-1</sup>, соответствующее концевой винильной группировке Н<sub>2</sub>С=СНR, что, по-видимому, свидетельствует об изомеризации 1-винилциклопентанола-1 в циклопентилиденэтанол. В спектре пара-замещенного м-крезола (I) наблюдается заметное усиление около 3020 см<sup>-1</sup>, характерное для группировки R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>С=СН—R, и проявляется полоса гидроксильной группы в области 3300—3600 см<sup>-1</sup>, а в спектре (II) соединения отсутствуют эти поглощения, что, по-видимому, свидетельствует о циклическом строении последнего.

УФ-спектры моноалкилатов резко отличаются друг от друга. Пара-замещенный м-крезол дает пик около 280 нм, что свидетельствует о пара-замещении, а спектр (II) соединения сходен со спектром бензофурана [3].

Непрелетность пара-замещенного м-крезола установлена гидрированием в присутствии Pd/CaCO<sub>3</sub>; получен соответствующий алкил-крезол. Место замещения алкенильного радикала и двойной связи в боковой цепи доказано окислением метилового эфира пара-замещенного м-крезола; наличие фенольного ОН доказывается конденсацией с монохлоруксусной кислотой:



При алкилировании м-крезола изомеризация 1-винилциклопентанола-1 подтверждается сравнением продукта гидрирования алкенилкрезола (III) с продуктом алкилирования м-крезола 1-этилциклопентанол-ом-1 (VI):



Эти продукты не идентичные, а изомерные соединения, и при конденсации монохлоруксусной кислотой дают различные крезоксуксусные кислоты. Эти факты еще раз свидетельствуют о том, что при алкилировании м-крезола 1-винилциклопентанол-1 полученные моноалкаты соответствуют не исходному, а изомерному ему спирту циклопентилденэтанолу.

В результате исследования синтезировано и описано в литературе 8 неизвестных новых соединений. Изучение биологической активности этих соединений представляет практический интерес.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные спирты для алкилирования: 1-винилциклопентанол-1 и 1-этилциклопентанол-1. 1-этилциклопентанол-1 получен путем магниий-органического синтеза. 1-винилциклопентанол-1 (т. к. 148—152°,  $n_D^{20}=1.466$ ) получен гидрированием 1-этинилциклопентанола-1, последний синтезирован конденсацией ацетилен с циклопентанолом в присутствии порошкообразного едкого калия в среде абсолютного эфира [4].

Для каталитического алкилирования к смеси 15 г.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 25 г м-крезола добавлялось 40г 1-винилциклопентанола-1; длительность алкилирования 25 часов при 60—70°C. Эксперимент выполнялся по известной методике [5]. Моноалкаты очищены тонкослойной хроматографией; использована система бензол-метилловый спирт (9:1). Детектирование проводилось иодом. ИК-спектры сняты на спектрометре UR—10, а электронные спектры на спектрофотометре СФ—4А; растворитель циклогексан, концентрация раствора  $5 \cdot 10^{-1}$  м/л. Данные эксперимента приведены в таблице.

Кафедра органической химии

### ЛИТЕРАТУРА

1. Какниашвили А. И., Глонти Г. Ш., Джиджешвили Ш. И., Тр. ТГУ 104, 296 (1964).
2. Викторова Е. А., Шуйкин Н. И., Изв. АН СССР, ОХН, 6, 1094 (1961).
3. Hart, H., Haglund E., J. Org. Chem., 4, 15 (1950).
4. Фаворская Т. А., ЖОХ, 9, 2919 (1963).
5. Какниашвили А. И., Глонти Г. Ш., ЖОРХ, 2, 327 (1966).

Константы полученных соединений

№ п/п	Название вещества	Формула	Выход в %	t <sub>пл</sub> <sup>жидк.</sup> (°С) (р. в мм)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		Найдено в %			Эмпирическая формула			Вычислено в %	
							Найдено	Вычислено	С	Н	ОН или ОСН <sub>3</sub>	С	Н	ОН или ОСН <sub>3</sub>	С	Н
1	п-(диололентил-иденэтил)-м-крезол		20	144— 146/1мм	1,551	1,043	62,24	62,63	83,08 83,28	8,76 8,92	8,36	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O	88,16 8,91	8,42		
2	6-метил-2-циклолентилукмарав		35	128— 130/1мм	1,542	1,036	61,18	61,31	83,14 83,46	8,74 8,86	—	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O	83,16 8,91	—		
3	п-(1-этилциклопентил)-м-крезол		25	148— 149/3мм	1,545	1,029	63,42	63,10	82,20 82,36	9,88 9,70	8,20	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	82,33 9,8	8,38		
4	п-(2-циклопентилэтил)-м-крезол		80	132— 133/1мм	1,548	1,0235	62,59	63,10	82,27 82,40	9,98 9,94	8,16	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	82,38 9,8	8,33		
5	п-(2-циклопентилэтил)-м-метил-метоксibenзол		68	117— 118/1мм	1,539	1,003	67,03	67,54	83,18 83,56	9,34 9,26	14,24	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	83,38 9,26	14,38		

6	<p>п-(2-циклопентилден)л-м-метилфеноксисульфоновая к-та</p> <p>(V)</p>	86	Т. пл. 98—99	—	—	М*— 258,90	260,00	73,94 73,86	7,64 7,56	—	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	73,85	7,69
7	<p>п-(2-циклопентилден) м-метилфеноксисульфоновая к-та</p> <p>(VII)</p>	28	Т. пл. 94—95	—	—	М*— 261,90	262,00	73,58 73,41	8,36 8,42	—	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	73,28	8,39
8	<p>п-(1-этилциклопентил) м-метилфеноксисульфоновая к-та</p> <p>(VIII)</p>	70	85—86 Т. пл.	—	—	М*— 261,20	262,20	73,12 73,36	8,48 8,22	—	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	73,28	8,59

М\* — молекулярный вес полученных кристаллических соединений





მ-კრეზოლის ალკილირება 1-ვინილციკლოპენტანოლ-1-ით

რეზიუმე

ალკილირების დროს ჩანაცვლების რიგზე ფენოლის ბუნების გავლენის შესწავლის მიზნით ჩატარებულია მ-კრეზოლის კატალიზური ალკილირება 1-ვინილციკლოპენტანოლ-1-ით ფოსფორმჟავას არეში.

ალკილირება წარინართა აღნიშნული სპირტის იზომერიზაციის გზით; მიღებულია პარა-ჩანაცვლებულ ალკენილკრეზოლი და ორთო-ჩანაცვლებული ალკენილკრეზოლის ციკლიზაციის პროდუქტი.

ალკილატების აგებულება დადგენილია კვლევის ქიმიური და ფიზიკური მეთოდებით.

აღწერილია ლიტერატურაში უცნობი 8 ახალი ნაერთი.

G. GLONTI, I. BEGIASHVILI

ALKYLATION OF m-CRESOL BY 1-VINYLCYCLOPENTANOL-1

Summary

The alkylation of m-cresol by vinylcyclopentanol-1 in the presence of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> has been studied. The alkylation has been found to proceed concurrently with isomerization of alcohol. p-substituted m-cresol and product of cyclisation of o-substituted m-cresol have been obtained in the result of alkylation. Hydration, methylation and oxidation of methyl ethers have been carried out. The structure of alkylation has been ascertained by physicochemical method.



УДК 547. 345: 547. 363. 2

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА МЕТИЛ- ФЕНИЛВИНИЛКАРБИНОЛОМ

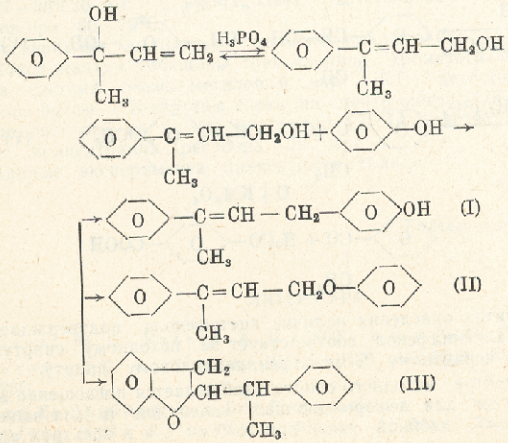
Г. Ш. ГЛОНТИ, Э. Н. ЧИКОВАНИ

Для выяснения влияния строения ароматического спирта на характер алкилирования и на природу полученных алкилатов изучено каталитическое алкилирование фенола метилфенилвинилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты.

Алкилирование фенола происходит путем изомеризации исходного спирта метилфенилвинилкарбинола в первичный 3-метилфенилаллиловый спирт, и полученные моноалкаты соответствуют последнему.

На изомеризацию исходного спирта в среде фосфорной кислоты указывает наличие в нейтральных продуктах реакции низкокипящей фракции, идентичной описанному в литературе 3-метилфенилаллиловому спирту [1].

В данном случае алкилирование происходит как в орто-, так и в пара-положении и получены как нейтральные, так и кислые продукты реакции: пара-замещенный фенол (I), соответствующий фенолоэфир (II) и продукт циклизации ортозамещенного фенола (III):





тов для концевой винильной группировки эти характерные поглощения не наблюдаются.

В ИК-спектрах (I), (II), (III) соединений наблюдается для метилена- $\text{CH}_2$  характерное поглощение в области  $2930 \text{ см}^{-1}$  и  $2850 \text{ см}^{-1}$ . Это могло бы проявиться только лишь в спектрах алкилатов, соответствующих первичному 3-метилфенилаллиловому спирту.

В спектре алкилфенола наблюдается поглощение в области  $830 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на пара-замещение в ароматическом ядре. УФ-спектр алкилфенола сходен со спектром пара-крезола, пара-этилфенола, что тоже подтверждает пара-замещение в алкилфеноле [3].

УФ-спектр (III) сходен со спектром бензофурана, поэтому можно ему приписать циклическое строение. Спектр фенолэфира (II) сходен со спектром анизола, что заведомо свидетельствует о его строении.

Химические превращения, изучения ИК- и УФ-спектров дают возможность заключить, что при каталитическом алкилировании фенола метилфенилвинилкарбинолом образуются моноалкилаты, соответствующие не исходному, а изомерному ему 3-метилфенилаллиловому спирту.

В результате исследований получено пять новых соединений и изучение их биологической активности представляет практический интерес, так как ранее нами синтезированные некоторые алкилфенолы и их производные оказались хорошими стимуляторами роста [6].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для алкилирования исходный спирт метилфенилкарбинол получен гидрированием метилфенилэтилкарбинола в присутствии Pd/CaCO<sub>3</sub>; последний синтезирован конденсацией ацетилена с ацетофеноном в присутствии порошкообразного едкого калия в среде абсолютного эфира [4].

Для каталитического алкилирования к смеси 12 г фосфорной кислоты и 20 г фенола добавлялось 25 г метилфенилвинилкарбинола ( $T_{\text{кип}} 87-88^\circ\text{C}/6 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20} = 1,5344$ ). Длительность алкилирования 10 часов при  $60-70^\circ\text{C}$ .

Эксперимент выполнялся по известной методике [5].

Моноалкилаты очищены тонкослойной хроматографией; использована система бензол-метиловый спирт (9:1), детектирование проводилось йодом. ИК-спектры сняты на спектрометре UR-10, а электронные спектры—на спектрофотометре СФ-4А; растворитель циклогексан, концентрация раствора  $5 \cdot 10^{-6} \text{ м/л}$ .

Данные эксперимента приведены в таблице

Кафедра органической химии

#### ЛИТЕРАТУРА

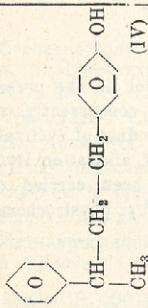
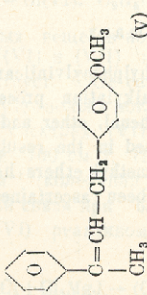
1. Залкинд Ю. С., Иванов А. И., ЖОХ, т. II, в. 10, 803 (1941).
2. Викторова Е. А., Шуйкин Н. И., ИЗВ. АН СССР, ОХН 1094, 9, 1669 (1961).
3. Hart H., Haglund E., J. Org. Chem., 4, 15/1950.
4. Назаров И. Н., Рябченко В. Ф. Изв. АН СССР, ОХН II, 1370 (1956).

Константы полученных соединений

№ п/п	Название вещества	формула	Выход в %	Т. кип. С° (р в мм)	П <sub>2</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	M <sub>rD</sub>		Найдено в %		Эмпирическая формула		Вычислено в %	
							Найденно	Вычислено	С	Н	С	Н	С	Н
1	п (3-фенилбутен-2-ил) фенилэфир		10	Т. пл. 66—67°	—	—	M*—224,00 223,50	85,58 85,54	7,56 7,38	7,46	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O	85,71	7,14	7,58
2	(3-фенилбутен-2-ил) фенилоэфир		2	145—146/2мм	1,575	1,071	—	86,28 85,56	7,52 7,42	—	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O	85,71	7,14	—
3	2-метилбензилкумаран		18	64—65° Т. пл.	—	—	M*—24,00 223,50	85,58 85,64	7,58 7,26	—	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O	86,71	7,14	—

M\* — молекулярный вес полученных кристаллических соединений



4	<p>п(3-фенилбутил)- фенол</p>  <p>(IV)</p>	74	158— 159,2мм	1,571	1,0537	70,45	70,68	84,72 84,62	6,64 7,48	7,36	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O	84,90	7,99	7,52
5	<p>п(3-фенилбутен- 2-ил) метокси- бензол</p>  <p>(V)</p>	63	154— 165,2мм	1,555	1,083	75,02	75,96	85,82 86,54	7,48 7,52	12,98	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O	85,70	7,57	13,02



საქართველოს  
აкадеმიის  
ბიულეტენი

5. Кахвиашвили А. И., Глonti Г. Ш. ЖОХ, 2, 327 (1966).  
 6. Кахвиашвили А. И., Коберидзе А. В., Бендианишвили Н. К.,  
 Бугвианишвили Д. Я., Глonti Г. Ш., Сооб. АН ГССР, 57, № 3, 1970.

ბ. ლლონტი, ე. ჩიქოვანი

### ფენოლის კატალიზური ალკილირება მეთილფენილვინილ- კარბინოლით

რეზიუმე

ალკილირების რეაქციის მიმდინარეობაზე არმატული სპირტის აგებულების გავლენის შესწავლის მიზნით ჩატარებულია ფენოლის ალკენილირება მეთილფენილვინილკარბინოლით ფოსფორმეფას არეში.

ალკენილირება წარმართა აღნიშნული სპირტის იზომერიაციის ვხით და მიღებული ალკილატები შეესაბამება არა საწყის, არამედ მის იზომერულ პირველად სპირტს — მეთილფენილვინილის სპირტს.

აღნიშნული ალკენილირების დროს გამოყოფილია პარა-ჩანაცვლებული ალკენილფენოლი, შესაბამისი ფენოლოეთერი და ორთო-ჩანაცვლებული ფენოლის ციკლიზაციის პროდუქტი.

ქიმიური გარდაქმნებით და კვლევის ფიზიკური მეთოდებით დადგენილია სინთეზირებული ნაერთების აგებულება.

G. GLONTI, E. CHIKOVANI

### CATALYTIC ALKYLATION OF PHENOL BY METHYLPHENYL-VINYLCARBINOL

Summary

The alkylation of phenol by methylphenylvinilcarbinol in the presence of  $H_3PO_4$  has been studied. The alkylation proceed concurrently with isomerization of alcohol. p-Alkenylphenol, ether and product of cyclization of o-alkenylphenol have been obtained in the result of alkylation. Hydration, methylation and oxidation of methyl ethers have been carried out. The structure of alkylation has been ascertained by physicochemical methods.



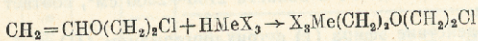
УДК 547.362+547.345

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\beta$ -ХЛОРЕТИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА С НЕКОТОРЫМИ ГИДРИДАМИ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Т. П. ГУНЦАДЗЕ, М. А. БУАЧИДЗЕ

При взаимодействии гидридов германия с непредельными соединениями, содержащими функциональные группы, как правило, получаются продукты присоединения по кратным связям. Реакции в основном протекают по правилу Фармера /1, 2/.

Нами было проведено взаимодействие  $\beta$ -хлорэтилвинилового эфира (I) с  $\text{HGeCl}_3$  (II),  $\text{HGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (III) и  $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (IV) в присутствии катализатора Слейера. Во всех случаях реакция протекала за счет двойной связи эфира (I) с образованием (VI), (VII), (VIII)

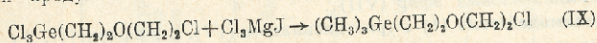


где  $\text{Me} = \text{Ge}$  (VI) и (VII),  $\text{Si}$  (VIII)

$\text{X} = \text{Cl}$  (VI),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (VII) и (VIII)

Строение полученных веществ подтверждено спектральным анализом. В ИК-спектре (VI) и (VII) имеются полосы поглощения при  $580 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует C-Ge связи, полоса поглощения при  $400 \text{ см}^{-1}$  (связь Ge — Cl в VI), полоса поглощения при  $1220 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{SiC}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub> в VIII), кроме того в спектрах (VI), (VII) и (VIII) присутствуют полосы поглощения при  $700 \text{ см}^{-1}$ ,  $1100 \text{ см}^{-1}$  (связи C-Cl и C-O-C) и  $2870\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ ,  $1460 \text{ см}^{-1}$  (колебания  $\text{CH}_2$  групп), отсутствует полоса поглощения для двойной связи при  $1630 \text{ см}^{-1}$ .

Метилированием (VI) реактивом Гриньяра получен соответствующий продукт:

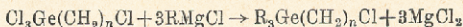


В спектре соединения (IX) в отличие от спектра (VI) не наблюдается поглощение, соответствующее Ge-Cl связи, однако сохраняется полоса в области  $1100 \text{ см}^{-1}$  (фрагмент-C-O-C-) и дополнительно появляются полосы в области  $2870 \text{ см}^{-1}$   $\nu$  C-H (aS) и  $2960 \text{ см}^{-1}$   $\nu$  C-H (S). Остаются также полосы поглощения в области  $680 \text{ см}^{-1}$  (C-Cl связь), что указывает на то, что четвертый атом хлора не вступает в реакцию.

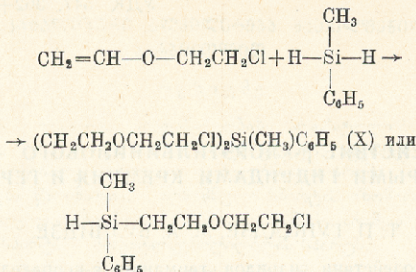




Такое поведение С-Сl связи в реакции Гриньяра известно из литературы: [3]



Нас интересовало поведение (I) в реакции с метилфенилдигидридсиланом (V). Ожидалось протекание реакции в двух направлениях:



Нами выделен продукт (X). В ИК спектре сохраняется поглощение, соответствующее С-Сl и С-О-С связям в области  $700\text{ см}^{-1}$  и  $1100\text{ см}^{-1}$ , кроме того, имеется поглощение, характерное для  $\text{CH}_2$  группы, как в области валентных, так и деформационных колебаний ( $2870\text{—}3000\text{ см}^{-1}$  и  $1460\text{ см}^{-1}$ ), а также полосы поглощения при  $1260^{-1}$  и  $1430\text{ см}^{-1}$ , характерные для Si- $\text{CH}_3$  и Si- $\text{C}_6\text{H}_5$  связей. Отсутствует интенсивное поглощение в области  $2100\text{—}2300\text{ см}^{-1}$ , соответствующее Si—H связи.

**Взаимодействие эфира (I) с трихлоргерманом (II).** К 5 г свежеперегнанного эфира (I) по каплям добавляем 12 г хлорсилана (II), реакция протекала энергично. Перегонкой в вакууме выделен продукт (VI)  $\beta$ -хлорэтилтрихлоргермилэтиловый эфир.

Ту же реакцию проводили в среде абсолютного эфира. Пришлось подогреть реакционную смесь. Константы полученного продукта совпали с константами продукта (VI).

**Метилирование эфира (VI).** К реактиву Гриньяра добавляли продукт (VI), затем разлагали соляной кислотой. Перегонкой выделен продукт (IX) хлорэтилтриметилгермилэтиловый эфир.

**Взаимодействие (I) с гидрогерманом (III).** Смесь 8 г эфира (I), 0,2 мл катализатора Спейера и 13 г  $\text{HGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (III) выдерживали при  $t\ 70^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, после чего перегоняли. Выделен хлорэтилтриэтилгермилэтиловый эфир (VII).

**Взаимодействие (I) с триэтилсиланом (IV).** 8 г эфира (I), 9 г (V) и 1 мл катализатора Спейера нагревали при  $60\text{—}70^\circ$  8 часов. Выделен хлорэтилтриэтилсилилэтиловый эфир (VIII).

**Взаимодействие I с метилфенилсиланом (V).** 8 г эфира (I), 4,4 г (V) и 0,5 мл катализатора Спейера нагревали на кипящей бане 10 часов. Перегонкой в вакууме выделен продукт (X).



1. Lesbre, M. H., Satge J. Compt. Rend., 250, 2220 (1960).
2. Lesbre M. H., Satge J. Compt. Rend., 247, 471 (1958).
3. Lesbre M. H., Satge J., Massol H. Compt. Rend., 256, 1548 (1963).

თ. გუნტაძე, მ. ბუაჩიძე

„**β — ქლორეთილვინილის ეთერის ურთიერთქმედება  
სილიციუმისა და გერმანიუმის ზოგირით ჰიდრიდთან**“

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაშრომში აღწერილია β-ქლორეთილვინილის ეთერის ურთიერთ-  
ქმედების რეაქციები ტრიქლორგერმანიუმთან, ტრიეთილგერმანიუმთან, ტრი-  
ეთილსილანთან, და მეთილფენილსილანთან. მიღებულია სილიციუმისა და  
გერმანიუმის ჰიდრიდების ეთერის ორმავ ბმასთან მიერთების პროდუქტები.

ჩატარებულია ტრიქლორსილანთან ქლორეთილვინილის ეთერის ურთი-  
ერთქმედების პროდუქტის მეთილირება.

T. GUNTSADZE, M. BUACHIDZE

**ACTION OF CHLOROETHYLVINYLETHER ON SOME  
HYDRIDES OF SILICON AND GERMANIUM**

Summary

The reactions of chlorovinylethylether with trichlorogermanium, tri-  
thylsilane, triethylgermanium and methylphenyldisilane have been stu-  
died. The reaction products have been isolated and characterized.

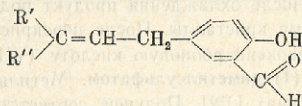
The methylation of the product obtained by the reaction of chloro-  
ethvinylether with trichlorogermanium has also been carried out.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА ДИМЕТИЛ — И ФЕНИЛВИНИЛКАРБИНОЛОМ В ПРИСУТВИИ $H_3PO_4$

Д. С. ПАРДЖИКИЯ, Л. И. ДЖИБЛАДЗЕ

Нами изучены реакции алкилирования фенолов вторичными и третичными винилкарбинолами в присутствии фосфорной кислоты [1, 2]. Установлено, что реакции протекают изомеризацией исходных карбинолов в первичные. Выделенные вещества оказались физиологически активными, обладают высоким ростстимулирующим свойством.

Интересно было выяснить влияние введения альдегидной группы в фенольном ядре на реакции конденсации. С этой целью нами изучено алкилирование салицилового альдегида диметил—и фенилвинилкарбинолами в присутствии фосфорной кислоты. В обоих случаях основными продуктами реакции являются пара-замещенные альдегидофенолы, соответствующие изомерным первичным карбинолам:



где (I)  $R' = R'' = CH_3$

(II)  $R' = H$

$R'' = C_6H_5$

В ИК спектрах соединений (I) и (II) пара-замещенной ароматической системе соответствуют поглощения в области 3060, 3030, 1600, 1500, 1400, 800-900  $cm^{-1}$ , гидроксильной группе соответствует широкая полоса поглощения в области 3200-3400  $cm^{-1}$ , ароматическим протонам — поглощение в области 274 и 1670  $cm^{-1}$ . В ИК спектрах отсутствуют поглощения концевой вицильной группы в области 3080, 990, 910  $cm^{-1}$ .

Проведен ряд химических превращений: гидрированием (I и II) выделены соответствующие предельные продукты (III и IV), конденсацией (I и II) с динитрофенилгидразином выделены соответствующие гидразоны (V и VI), конденсацией (I) с хлористым бензоилом и монохлоруксусной кислотой выделены соответствующие бензоат (VII) и



феноксикарбоновая кислота (VIII), метилированием (I) метиловый эфир (IX), окислением которого выделены 2-метоксиизофта-левая кислота и ацетон (Таблица).

**Алкилирование салицилового альдегида диметил— и фенилвинил-карбинолами.** К смеси 25 г салицилового альдегида и 20 г фосфорной кислоты было добавлено 20 г карбинола. Смесь перемешивалась 12 часов при температуре 65-70°C. После охлаждения растворена в эфире, промыта водой и после отгонки эфира перегнана в вакууме. Выделены соответствующие пара-замещенные продукты (I, II).

**Гидрирование продуктов (I, II).** 2 г вещества (I) растворено в 30 мл спирта, добавлен катализатор Pd/CaCO<sub>3</sub>, поглотилось требуемое количество водорода. После отгонки спирта продукт перегнан в вакууме. Выделено 1,5 г вещества (III).

Аналогично было проведено гидрирование продукта (II). Выделен соответствующий предельный производный (IV).

**Конденсация (I и II) с 2,4-динитрофенилгидразином.** 2 г вещества (I) растворено в 4 мл этилового спирта, добавлено 5 мл концентрированного водного раствора 2,4-динитрофенилгидразина. Выделен осадок. После перекристаллизации из спирта выделено 0,72 г вещества (V).

Аналогично проведена конденсация (II) с 2,4-динитрофенилгидразином. Выделен соответствующий гидразон (VI).

**Конденсация продукта (I) с хлористым бензоилом.** 2 г вещества (I) растворено в 20 мл 10%-ного раствора едкого натрия, добавлено по каплям 4г хлористого бензоила. Выделено смолистое вещество, которое закристаллизовалось через несколько дней. После перекристаллизации из изооктана выделено вещество (VII).

**Конденсация продукта (I) с хлористым бензоилом.** 2 г вещества растворено в 25 мл 10%-ного раствора едкого натрия, добавлено по каплям 3 г монохлоруксусной кислоты. Смесь нагревали на водяной бане 1,5 часа. После охлаждения продукт подкислен соляной кислотой. Выпали белые кристаллы. После перекристаллизации из изооктана выделяли феноксикарбоновую кислоту (VIII).

**Метилирование (I) диметилсульфатом.** Метилирование проведено в аналогичных условиях [1,2]. Получен соответствующий эфир (IX).

**Окисление метилового эфира перманганатом калия.** Реакция проводилась в ранее описанных условиях [1,2]. В результате анализа продуктов окисления обнаружен ацетон и выделена 2-метоксиизофта-левая кислота с т. пл. 214-216°C. Проба смещения с известным образцом депрессии температуры плавления не дала.

Кафедра органической химии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кахнашвили, Д. С. Парджикия, Труды ТГУ, 80 (1961).
2. А. И. Кахнашвили, Д. С. Парджикия, Сообщения АН ГССР, 74, № I (1974).



Характеристика полученных соединений

Таблица

№	Соединения	Т. кип. С° (Р мм) Т. пл.	20 4	20	MR		Найдено %		Формула	Вычислено %	
					найд.	вычис.	С	Н		С	Н
I	2-метил, 4 (3-ал, 4-оксифенил), бутен-2	122—124 (1 мм)	1,0661	1,5540	57,01	55,36	76,02	7,58	$C_{12}H_{14}O_2$	75,78 75,81	8,36 7,41
II	1-фенил, 3 (3-ал, 4-оксифенил), пропен-1	171—173 (2 мм)	1,1241	1,6022	72,95	74,67	80,18	5,59	$C_{10}H_{12}O_2$	80,37 79,89	6,28 6,72
III	2-метил, 4 (3-ал, 4-оксифенил) бутан	144—145 (? мм)	1,0642	1,5851	56,17	54,29	75,23	8,68	$C_{12}H_{16}O_2$	75,00 76,84	8,33 8,59
IV	1-фенил, 3 (2-ал, фенокси)-пропан	161—163 (2 мм)	1,0939	1,5845	72,23	73,78	79,42	6,89	$C_{11}H_{14}O_2$	79,67 79,33	7,05 6,80
V	Динитрофенилгидразон 2-метил, 4 (3-ал, 4-оксифенил) бутен-2	183—185	—	—	—	—	58,76	5,55	$C_{13}H_{17}O_3N_4$	58,37 58,49	4,86 5,01
VI	Динитрофенилгидразон 1-фенил 3 (3-ал, 4-оксифенка) пропе- на-1	246—247	—	—	—	—	62,80	4,13	$C_{22}H_{18}O_3N_4$	63,08 63,16	4,51 4,27
VII	Бензоат 2-метил, 4 (3-ал, 4-ок- сифенил) бутен-2	87—89	—	—	—	—	78,61	6,52	$C_{14}H_{16}O_3$	78,08 78,21	6,16 6,14
VIII	2-метил, 4- (3-ал, 4-карбоксите- нил)фенил) бутен-2	63—65	—	—	—	—	68,11	6,84	$C_{14}H_{16}O_4$	67,74 67,84	6,45 6,67
IX	2-метил, 4 (3-ал, 4-метилксифе- нил)бутен-2	136—136 (2 мм)	1,0378	1,5422	61,88	60,22	76,90	8,22	$C_{12}H_{16}O_2$	76,17 76,41	7,84 7,98



**სალიცილის ალდეჰიდის ალკილირება დიმეთილ-და ფენილვინილ კარბინოლზებით ფოსფორმზავას თანდასწრებით**

**რეზიუმე**

შესწავლილია სალიცილის ალდეჰიდის ალკილირება დიმეთილ-და ფენილ-ვინილკარბინოლებით ფოსფორმზავას თანდასწრებით. დადგენილია, რომ რეაქციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს პარა-ალკილფენოლი.

იწ-სპექტრებით დადგენილია მიღებული ნაერთების აგებულება. ჩატარებულია გარდაქმნები: ჰიდრირება; მეთილარება, კონდენსაცია 2,4-დინიტროფენილჰიდრაზინთან, ქლორიან ბენზოილთან, მონოქლორომზარმზავასთან. მიღებულია 9 ახალი ნივთიერება.

D. S. PARJIKIA, L. I. JIBLADZE

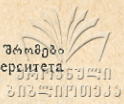
**ALKYLATION OF SALICYL ALDEHYDE BY DIMETHYL-AND PHENYLVINYL CARBINOL IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID**

**summary**

Alkylation of salicyl aldehyde by dimethyl- and phenylvinyl carbinol in the presence of phosphoric acid was studied. It was established that the main products of the reaction are p-alkylphenols.

The structure of the obtained products was established by IR-spectra.

Transformations of p-alkylphenols were made: hydrogenation, methylation, condensation with 2,4-dinitrophenyl hydrazine, benzoyl chloride, monochloroacetic acid.



**თანაქვეჯავის ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების  
 დამოკიდებულება აღნაგობაზე**

**3. კაციტატი**

ელემენტების ფიზიკური და ქიმიური თვისებები მათი აღნაგობით არიან განპირობებულნი. ცნობილია, რომ ატომგულის მუხტის ზრდასთან ერთად პერიოდულად იცვლება ელემენტების ფიზიკური და ქიმიური თვისებები. აღსანიშნავია ისიც, რომ ეს კანონზომიერება მთელი თავისი სიზუსტით მხოლოდ მთავარი ქვეჯავის ელემენტებზე ვრცელდება. რაც შეეხება თანაურ ქვეჯავის ელემენტებს, მათი მკვეთრი პერიოდული ცვლილებები ატომგულის მუხტის ზრდასთან ერთად არ შეიმჩნევა. ამის მიზეზი შეიძლება იყოს ის, რომ *d*-ელემენტების ბევრ წარმომადგენელს ელექტრონული შრეების არასტანდარტული აღნაგობა აქვთ — მათი ბოლო შრის 1, ზოგჯერ კი 2 ელექტრონი ბოლოსწინა შრეზე არის გადანაცვლებული<sup>1</sup>.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ არასტანდარტული ელექტრონული აღნაგობის მქონე თანაქვეჯავის ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მკვეთრად განსხვავდება თანაქვეჯავის სხვა ელემენტების თვისებებისაგან. ამ მიმართულებით ზაინტერესოა დაკვირვება სუბლიმაციის სიბოძსა და კრისტალიზაციის ენერჯიაზე.

გამოირკვა, რომ *d* ელემენტების ყოველ მეოთხე-მეხუთე ელემენტზე ხდება სუბლიმაციის სიბოძის მკვეთრი კლება. ეს კი სწორედ ის უბნებია, სადაც განლაგებულნი არიან ელემენტები არასტანდარტული ელექტრონული აღნაგობით (ცხრილი 1).

ცხრილი 1

სუბლიმაციის სიბოძე თანაქვეჯავის ელემენტებისათვის (ჯგ. მოლი—1)

1.	Sc	305	11.	Y	391	21.	La	400
2.	Ti	397	12.	Zr	141	22.	Hf	571
3.	V	456	13.	Nb	695	23.	Ta	753
4.	Cr	349	14.	Mo	590	24.	W	799
5.	Mn	225	15.	Tc	500	25.	Re	707
6.	Fe	354	16.	Ru	—	26.	Os	787
7.	Co	373	17.	Rh	496	27.	Ir	564
8.	Ni	381	18.	Pd	367	28.	Pt	520
9.	Cu	305	19.	Ag	254	29.	Au	310
10.	Zn	115	20.	Cd	99	30.	Hg	58





ირკვევა, რომ ელემენტების თვისებათა გარკვეულ ცვალებადობას მანქანებში ადგილი მათი აღნაგობის ცვლილებასთან ერთად. მხოლოდ ცვლილების ეს წესი გაცილებით რთულია და დამოკიდებულია „გადახვევებთან“ ელექტრონულ გარსებში. კერძოდ, შეიძლება გამოვთქვათ შემდეგი მოსაზრება: ელემენტების სუბლიმაციის სიძობო, ჰიდრატაციის სიძობო, E იზოლაციისა და E კრისტალიზაციისა მონოტონურად იზრდება, მაგრამ ყოველ მეხუთე ელემენტზე ხდება ამ თვისებების სიდიდის მკვეთრი შემცირება. თუ გავითვალისწინებთ იმასაც, რომ თანაური ქვეჯგუფის ელემენტების რიცხვი 30-ის ტოლია, შემოაღნიშნული კანონზომიერების მიხედვით შეგვიძლია გამოვყოთ ექვსი „მცირე პერიოდი; სახელდობრ:

Sc	Ti	V	Cr	Mn
Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zn	Nb	Mo	Tc
Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re
Os	Ir	Pt	Au	Hg

მიღებული „მცირე“ პერიოდული სისტემა ჰგავს ელემენტთა პერიოდულ სისტემას. კერძოდ, მსგავსად „დიდი“ პერიოდული სისტემისა, აქაც მარცხნიდან მარჯვნივ ხდება სუბლიმაციის სიძობისა და E იზოლაციის ზრდა და შემდეგ მკვეთრი ვარდნა. მსგავსება შეიმჩნევა ელექტროუარყოფითობების განაწილებაშიც.

შემოაღნიშნული მოვლენები იმაზე მიგვითითებენ, რომ თანაქვეჯგუფის ელემენტებს გააჩნიათ ფარული, ჩვენთვის ჯერჯერობით უცნობი კანონზომიერებანი. აქვე უნდა შევხიზნოთ ისიც, რომ შემოაღნიშნული ჩვენი მოსაზრება მოითხოვს ფაქტობრივად უფრო გამდიდრებასა და ახსნას.

**ლიტერატურა**

1. ვ. კაციტაძე, მ. გვერდწითელი. ელემენტების ელექტრონული კონფიგურაციები და მათი კავშირი იზოლირებული ატომის წარმოქმნის ენერგიასთან. ჟურნ. „მეცნიერება და ტექნიკა“, № 7, 1984.

**В. КАЦИТАДЗЕ**

**ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ**

**Резюме**

Исходя из основ квантовой теории строения d-элементов, была найдена связь между их строением и свойствами.

Физические и химические свойства этих элементов периодически изменяются с изменением их строения.

Периодичность чётко проявляется в случаях сублимации тепла  $E_{кр}$  и  $E_{из}$ .

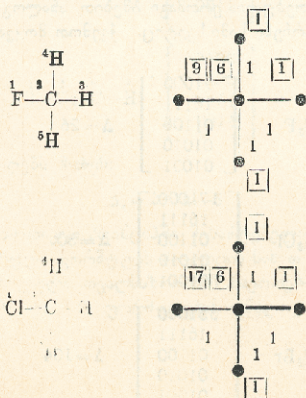


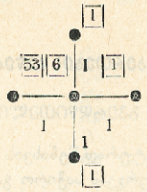
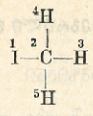
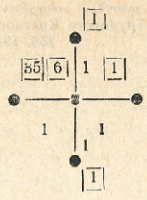
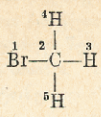
## ორგანული ნაერთების ჩაწერის ალგებრული მეთოდი

მ. გვერდუთელი, ბ. ბაზანიანი

ინფორმაციის ავტომატურად შენახვის და გადამუშავების თანამედროვე ხელსაწყოების ფართოდ დანერგვამ საჭირო გახადა ორგანული ნაერთების ჩაწერის განსაკუთრებული მეთოდის შემუშავება. არსებობს ორგანული ნაერთების წრფივი კოდირების რამდენიმე სისტემა (ე. წ. შიფრების სისტემა), რომლებშიც უმთავრესად გამოიყენება სიმბოლური აღნიშვნები [1, 2].

ჩვენს მიერ შემუშავებულია ორგანული ნაერთების მატრიცების სახით ჩაწერის მეთოდი, რომელიც აგებულია ორი პარამეტრის — ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომრის და ნაერთის სტრუქტურულ ფორმულაში ბმების ჯერადობის საფუძველზე. ამ მეთოდის საილუსტრაციოდ განვიხილოთ ოთხი შედარებით მარტივი ორგანული ნაერთი: ფტორმეთანი, ქლორმეთანი, ბრომმეთანი და იოდმეთანი. ქვემოთ მოყვანილია ამ ნაერთთა სტრუქტურული ფორმულები, მათში შემავალი ატომების ნუმერაციასთან ერთად. თითოეული ფორმულის მარჯვნივ ჩაწერილია შესაბამისი მოლეკულის გრაფი [3], რომლის წვერობთან კვადრატებში ჩაწერილია შესაბამისი ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომერი, ხოლო წიბოების გასწვრივ კი მათი ჯერადობა (განხილულ ოთხ ნაერთში ყველა ბმის მარტივია, ამგვარად დაწერილია ციფრი „1“):





ამ ნაერთების შესაბამისი კვადრატული მატრიცების შედგენის პრინციპი განვიხილოთ ფტორმეთანის მაგალითზე. მატრიცის პირველი სვეტი შეესაბამება ატომს, რომელთანაც სტრუქტურულ ფორმულაში დგას ციფრი „1“ (ფტორს), მეორე სვეტი ატომს, რომელთანაც სტრუქტურულ ფორმულაში დგას ციფრი „2“ (ნახშირბადს) და ა. შ. პირველი სვეტი იწყება სტრუქტურულ ფორმულაში ციფრით „1“ დანომრილი ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომრით—„9“, შემდეგ მოდის ციფრები, რომლებიც აფიქსირებენ აღნიშნული ელემენტის ატომის მიერ წარმოქმნილი ქიმიური ბმების ვერადობას (სვეტის მეორე წევრია ციფრი „1“, რომელიც მიუთითებს, რომ ფტორი ნახშირბადთან შეერთებულია ერთმაგი ბმით, შემდეგი სამი წევრია „0“, რადგან ფტორი ნახშირბადის გარდა არც ერთ სხვა ატომთან არაა შეერთებული). მატრიცის მეორე სვეტი იწყება ციფრით „1“, რომელიც მიუთითებს, რომ ნახშირბადი ფტორთან შეერთებულია ერთმაგი ბმით. შემდეგ დაწერილია ციფრი „6“—ნახშირბადის რიგობრივი ნომერი, შემდეგ კი ციფრები „1“, რაც მიუთითებს, რომ ფტორმეთანში ნახშირბადი სამივე წყალბადთან შეერთებულია ერთმაგი ბმებით. ანალოგიური პრინციპითაა ჩაწერილი მატრიცის დანარჩენი სამი სვეტიც. ქვემოთ მოყვანილია ეს მატრიცები:

$\text{CH}_3\text{F}$	$  \begin{bmatrix}  91000 \\  16111 \\  01100 \\  01010 \\  01001  \end{bmatrix}  $	$\Delta = 26$
$\text{CH}_3\text{Cl}$	$  \begin{bmatrix}  171000 \\  16111 \\  01100 \\  01010 \\  01001  \end{bmatrix}  $	$\Delta = 50$
$\text{CH}_3\text{Br}$	$  \begin{bmatrix}  351000 \\  16111 \\  01100 \\  01010 \\  01001  \end{bmatrix}  $	$\Delta = 104$

$$\text{CH}_3\text{I} \begin{bmatrix} 531000 \\ 16111 \\ 01100 \\ 01010 \\ 01001 \end{bmatrix} \Delta = 158$$

ამ კვადრატული მატრიცების შესაბამისი დეტერმინანტები შეიძლება ჩაიწეროს როგორც:

$$\Delta_z = a \cdot z - b \quad (1)$$

სადაც:  $Z$  — შესაბამისი პალოგენის რიგობრივი ნომერია, ხოლო  $a$  და  $b$  მოცემული ოთხი შემთხვევისათვის ტოლია:  $a=3$  და  $b=1$ . ამგვარად, საბოლოოდ გვექნება:

$$\Delta_z = 3 \cdot z - 1 \quad (2)$$

(2) ფორმულით გამოთვლილი დეტერმინანტების მნიშვნელობები მოყვანილია მატრიცების მარჯვნივ.

პალოგენაცეტილენებისათვის:  $\text{FC} \equiv \text{CH}$ ,  $\text{ClC} \equiv \text{CH}$ ,  $\text{BrC} \equiv \text{CH}$  და  $\text{IC} \equiv \text{CH}$  შესაბამისი მატრიცები და მათი დეტერმინანტები ტოლია:

$$\overset{1}{\text{F}} - \overset{2}{\text{C}} \equiv \overset{3}{\text{C}} - \overset{4}{\text{H}} \begin{bmatrix} 9100 \\ 1630 \\ 0361 \\ 0011 \end{bmatrix} \Delta = 184$$

$$\overset{1}{\text{Cl}} - \overset{2}{\text{C}} \equiv \overset{3}{\text{C}} - \overset{4}{\text{H}} \begin{bmatrix} 17100 \\ 1630 \\ 0361 \\ 0011 \end{bmatrix} \Delta = 352$$

$$\overset{1}{\text{Br}} - \overset{2}{\text{C}} \equiv \overset{3}{\text{C}} - \overset{4}{\text{H}} \begin{bmatrix} 35100 \\ 1630 \\ 0361 \\ 0011 \end{bmatrix} \Delta = 730$$

$$\overset{1}{\text{I}} - \overset{2}{\text{C}} \equiv \overset{3}{\text{C}} - \overset{4}{\text{H}} \begin{bmatrix} 53100 \\ 1630 \\ 0361 \\ 0011 \end{bmatrix} \Delta = 1108$$

(I) ფორმულა იღებს სახეს:

$$\Delta_z = 21 \cdot z - 5 \quad (3)$$

განხილული მეთოდიკით პრინციპში შესაძლებელია ნებისმიერი ორგანული ნაერთის სტრუქტურული ფორმულის მატრიცის სახით ჩაწერა, ხოლო ერთიპიური (ზემოთ განხილული თვალსაზრისით) ნაერთების მატრიცების დეტერმინანტებისათვის (2) და (3) ფორმულების ანალოგიური გამოთვლებების შედეგადა.

ორგანული ქიმიის კათედრა

1. Дж. Бенкс. Названия органических соединений. М., «Химия», 1980.
2. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Реманс. Органическая химия. М., «Химия», 1979.
3. Chemical Application of Graph Theory. Ed. A. T. Balaban. London etc. 1976.

М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Г. А. ГАМЗИАНИ

## АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ СПОСОБ ЗАПИСИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Резюме

Разработана методика записи органических соединений в виде матриц. При этом использованы только два параметра: порядковый номер химического элемента и кратность связей в структурной формуле органического соединения.

M. GVERDTSITELI, G. GAMZIANI

## THE ALGEBRAIC METHOD OF REGISTERING ORGANIC COMPOUNDS

### Summary

The method of register of organic compounds in form of matrix was elaborated. Two parameters were turned to account: atomic number of chemical element and the multiple of chemical bonds in constitutional formula of organic compounds.



## СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ АНИОННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛ- И ФЕНИЛ-СИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

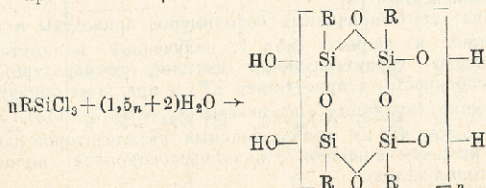
М. Г. КАРЧХАДЗЕ, Р. Ш. ТКЕШЕЛАШВИЛИ,  
 Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

В настоящее время производство основных видов кремнийорганических олигомеров и полимеров, выпускаемых отечественной промышленностью, основано на реакции гидролитической конденсации различных органохлорсиланов с последующей поликонденсацией или каталитической полимеризацией продуктов гидролитической конденсации или соконденсации [1]. При этом образуются гомополимеры и сополимеры статистического состава с различной молекулярной массой и произвольным распределением органосилоксановых звеньев в макромолекулярных цепях. Вследствие этого выпускаемые в настоящее время промышленностью полиорганосилоксановые смолы и лаки на их основе подчас нестабильны и трудновоспроизводимы по своим физико-химическим свойствам.

Целью настоящей работы является синтез полиорганосилоксанов, в частности, полиметилфенилсилсесквиоксанов с помощью рационального метода получения олигомеров (форполимерных блоков) с последующим превращением их в полимеры заданного строения при помощи реакции поликонденсационной полимеризации.

Синтез полиметилфенилсилсесквиоксанов осуществляли в две стадии. На первой стадии — отдельной гидролитической конденсацией метил- и фенилтрихлорсиланов получали соответствующие полициклические форполимеры, на второй стадии — анионной поликонденсационной сополимеризацией форполимеров, т. е. продуктов гидролитической конденсации метил- и фенилтрихлорсиланов, получены соответствующие полиметил(фенил)силсесквиоксаны.

Гидролитическую конденсацию метил- и фенилтрихлорсиланов проводили в среде ацетона и толуола по видоизмененной методике [2,3] при 20°C по реакции:



где R = CH<sub>3</sub>, n = 4, 5, 8; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n = 2, 4.

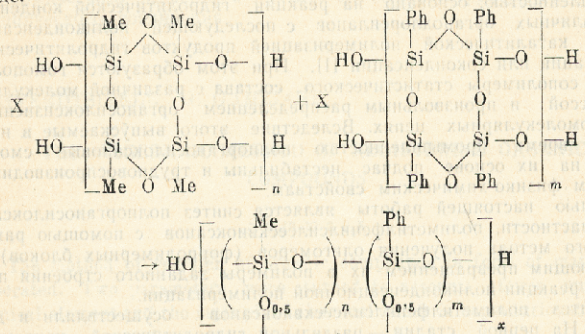
Раствор полученных олигоорганосилсесквиоксанов промывали насыщенным раствором NaCl до нейтральной реакции и сушили над безводным CaF<sub>2</sub>. Затем растворители отгоняли и полученные олигомеры вакуумировали.

Синтезированные продукты — метил — и фенилсилсесквиоксано-вые форполимеры представляют собой порошкообразные вещества белого цвета, полностью растворимые в различных растворителях.

Состав полученных органосилсесквиоксановых форполимеров установлен элементным и функциональным анализами (табл. I). В ИК — спектрах продуктов реакции обнаружены полосы поглощения, характерные для связей Si—CH<sub>3</sub> (продукты 1—3, табл. II), Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (продукты 4,5 табл. I), Si—OH и Si—O—S при 1260, 1470, 3400—3600 и 1040—1150 см<sup>-1</sup> соответственно.

Анионную поликонденсационную полимеризацию метил — и фенилсилсесквиоксанов проводили при соотношении 1:1 в среде толуола и при температуре 75—85°C в атмосфере азота. В качестве катализаторов были использованы KOH, KF или CaF<sub>2</sub>, взятые в количестве 0,1% от общей массы.

Общая схема реакции может быть представлена в следующем виде:



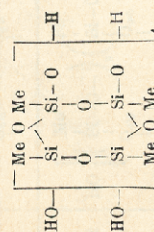
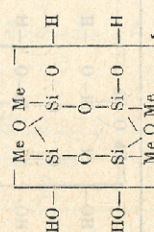
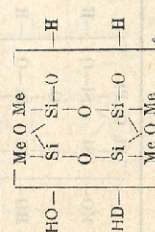
После удаления растворителя были получены порошкообразные сополимеры белого цвета.

В ИК — спектрах, наряду с характерными полосами поглощения для Si—CH<sub>3</sub> и Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> при 1260 и 1470 см<sup>-1</sup> соответственно, наблюдаются достаточно хорошо разрешенные дублеты с двумя максимумами поглощения при 1045—1055 и 1110—1130 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных ассиметричных колебаний Si—O—Si связей в полисилсесквиоксанах [4].

Свойства синтезированных сополимеров приведены в таблице 2.

Как видно из данных табл. 2, полученные полиметил (фенил) силсесквиоксаны характеризуются высокой температурой размягчения, в особенности, в присутствии KF, и при этом образуются наиболее высокомолекулярные сополимеры ( $\eta_{\text{вг}} = 0,113—0,13$ ). Это свидетельствует о том, что из использованных катализаторов наиболее активным в процессе анионной поликонденсационной полимеризации является фторид калия.

Следует отметить, что в случае применения катализатора CaF<sub>2</sub> и KF образуются преимущественно растворимые полимеры, в то время

№	Формолимеры	Выход %	η <sub>вн</sub> 1% раствора в толуоле	Т <sub>размягч</sub> °С	Выведено %				Брутто формула	Найдено %			
					Si	C	H	OH		Si	C	H	OH
1		19,4	0,11	30	40,3	17,42	4,59	6,13	Si <sub>16</sub> C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>26</sub>	39,58 39,72	18,01 17,88	4,91 4,60	6,75 6,41
2		31,8	0,011	38—40	40,7	17,44	4,65	5,1	Si <sub>20</sub> C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>32</sub>	40,32 39,83	18,19 18,83	4,66 4,52	5,3 5,27
3		9,5	0,021	43—47	41,1	17,6	4,58	3,1	Si <sub>132</sub> C <sub>32</sub> H <sub>160</sub> O <sub>50</sub>	39,9 40,5	18,1 17,98	4,41 4,49	3,12 3,19





$  \begin{array}{c}  \text{HO} - \left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{O} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad   \quad / \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_3 \\  \text{HO} - \left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{O} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad   \quad / \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_3  \end{array}  $	76,7	0,012	128—132	20,97	53,93	4,1	6,4	Si <sub>8</sub> C <sub>48</sub> H <sub>14</sub> O <sub>14</sub>	21,16 20,92	54,41 54,28	4,81 4,39	7,2 6,98
$  \begin{array}{c}  \text{HO} - \left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{O} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad   \quad / \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_4 \\  \text{HO} - \left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{O} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad   \quad / \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_4  \end{array}  $	80,2	0,02,2	142—145	21,3	54,3	4	3,18	Si <sub>16</sub> C <sub>96</sub> H <sub>84</sub> O <sub>28</sub>	21,3 20,97	54,8 54,83	4,93 4,79	8,24 8,25

Физико-химические данные и элементный состав синтезированных полимеров

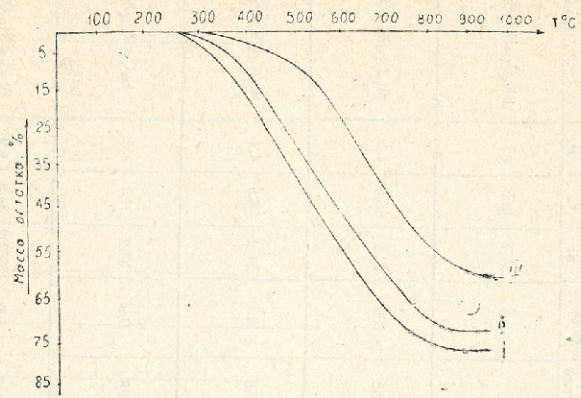
Таблица № 2

№	Полимеры	Катализатор	Выход, %	Уд. л. в раст. в толуоле	Т размягчения °С	Вычислено %			Найдено, %		
						Si	C	H	Si	C	H
1	HO $\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.05} \end{array} \right]_8 \left( \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array} \right)_4 ]_x$	KF	82,3	0,13	320	31,2	36,5	4,2	30,65	36,1	4,41
2	HO $\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.05} \end{array} \right]_8 \left( \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array} \right)_4 ]_x$	KOH	69,7	0,098	290	31,2	36,5	4,2	30,42	35,71	4,38
3	HO $\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.05} \end{array} \right]_8 \left( \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.05} \end{array} \right)_4 ]_x$	CaF <sub>2</sub>	92,7	0,033	170	31,2	36,5	4,2	30,75	36,2	4,37
4	HO $\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.05} \end{array} \right]_5 \left( \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ (\text{Si}-\text{E}-) \\   \\ \text{C}_{0.5} \end{array} \right)_2 ]_x$	CaF <sub>2</sub>	95,1	0,028	150	33,2	34,3	4,21	32,80	33,72	4,11
5	HO $\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.05} \end{array} \right]_5 \left( \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ (\text{Si}-\text{O}-) \\   \\ \text{O}_{0.5} \end{array} \right)_2 ]_x$	KF	88,1	0,113	300	33,02	34,3	4,21	32,92	34,5	4,95



как в присутствии КОН, наряду с растворимыми, в значительных количествах образуются и нерастворимые полимеры.

Исследование термоокислительной устойчивости полимеров I—III методом термогравиметрического анализа (рис) показало, что начальные 5%-ые потери массы для сополимера III, полученного в присутствии  $\text{CaF}_2$ , наблюдаются при  $400^\circ$ , а при  $500^\circ$  потери массы не превышают 16%. Конечные потери массы у сополимера III при  $900^\circ$  составляют 60%. Наименьшей термоокислительной стабильностью обладает сополимер I, полученный в присутствии КОН.



Термогравиметрические кривые для сополимеров:  
I— для сополимера I (KOH), II (KF), III ( $\text{CaF}_2$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили. Технология элементоорганических мономеров и полимеров, М., Изд. «Химия» 1973, с. 142—145.
2. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко, Е. И. Симановская, Б. В. Молчанов, С. А. Голубцов. Изв. АН СССР, сер. хим. № 1, 76 (1973)
3. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Т. А. Пряхина, Н. М. Петровнина, Б. И. Дьяченко Изв. АН СССР сер. хим. № 2, 402 (1975)
4. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина. Высокомолекулярные соединения 18А, 1203 (1976).

მ. ქარჩხაძე, რ. ტყეშელაშვილი, ლ. ხუნანაშვილი

ავლიორგანოსილოქსანების სინთეზი — მეთილ- და ფენილსილესქვიოქსანური ოლიგომერების ანიონური კოლიომონდენსაციური თანაკოლიმერიზაციით

### რეზიუმე

მეთილ- და ფენილტრიქლორსილანების ჰიდროლიზური კონდენსაციით მიღებული შესაბამისი მეთილ- და ფენილსილესქვიოქსანური ოლიგომერები. შესწავლილია მათი ანიონური კონდენსაციური თანაკოლიმერიზაცია სხვა-



დასვა კატალიზატორების /KOH, KF, CaF<sub>2</sub>/ თანაობისას მოლური შეფარდებით 1:1, ნაჩვენებია, რომ ტოლუოლის არეში 75—85° C ტემპერატურაზე CaF<sub>2</sub> და KF გამოყენებით აღვილი აქვს ძირითადად ხსნადი პოლიმერის წარმოქმნას, მაშინ როდესაც KOH-ის დროს ხსნად პოლიმერთან ერთად მნიშვნელოვანი რაოდენობით წარმოიქმნება უხსნადი პოლიმერიც. KF-ის გამოყენებით მიიღება შედარებით მაღალი სიბლანტის მქონე პოლიმერები ( $\eta_{sp} = 0,113—0,13$ ), რაც მიგვანიშნებს იმაზე, რომ გამოყენებული კატალიზატორებიდან ანიონური პოლიკონდენსაციური პოლიმერისაციის აქტიურ კატალიზატორს წარმოადგენს KF.

შესწავლილია პოლიმეტილ /ფენილ/ სილსესქვიოქსანური პოლიმერების თერმოოქსიდაციით მდგრადობა თერმოგრავემეტრიული მეთოდით. CaF<sub>2</sub>-ის თანაობისას მიღებული პოლიმერის თერმომდგრადობა რამდენადმე მაღალია. ეიღრე KOH-ისა და KF-ის შემთხვევაში.

M. KARCHKHADZE, R. TKESHELASHVILI, L. KHANANASHVILI

**THE SYNTHESIS OF POLYORGANOSILOXANES BY THE ANIONIC POLYCONDENSATIONAL COPOLYMERIZATION OF METHYL—AND PHENYL SILSESQUIOXANIC OLIGOMERS**

**Summary**

By the hydrolytic condensation of methyl-and phenyltrichlorosilanes the corresponding methyl-and phenylsil sesquioxanic oligomers have been obtained. Their anionic condensational copolymerization in the presence of various catalyts (KOH, KF, GaF<sub>2</sub>) at the molar ratio 1:1 has been studied. In the medium of toluene at 75—85°C in the presence of both CaF<sub>2</sub> and KF the reaction yields mainly the soluble polymer, while in the case of KOH a considerable amount of the unsoluble polymer is formed together with the soluble polymer. The use of KF leads to the formation of polymers of relatively high viscosity ( $\eta = 0,113—0,13$ ), indicating that from the probed catalyts KF is the active catalyts for anionic polycondensational polymerization.

The thermooxidative stability of methyl(phenyl)sesesquioxanic polymers has been investigated by means of thermogravimetric method. The thermostability of the polymer obtained in the presence of CaF<sub>2</sub> is somewhat higher than of those obtained in the presence of KOH and KF.



## СИНТЕЗ ТИЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ АЦЕТОКСИОРГАНОСИЛАНОВ И ОРГАНОСИЛОКСАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

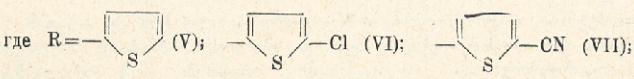
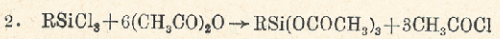
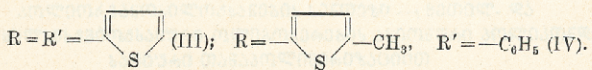
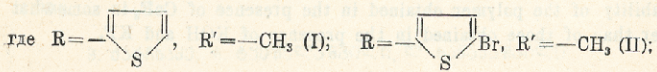
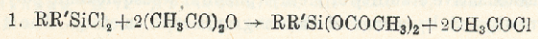
Э. Г. МАРҚАРАШВИЛИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ,  
 Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, Ц. Н. ВАРДОСАНИДЗЕ, В. И. САВУШКИНА,  
 М. Л. ҚАНТАРИЯ, Б. М. ТАБЕНҚО.

Для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров, стойких к действию органических растворителей, в качестве исходных мономеров определенный интерес представляют тиенилсодержащие органохлорсиланы [1].

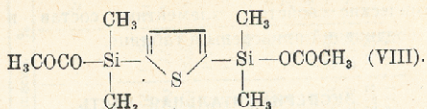
Однако, следует отметить, что тиенилорганохлорсиланы при гидролизе в сильноокислой среде не устойчивы так как в присутствии выделяющегося в ходе реакции хлористого водорода тиенильная группа отщепляется от атома кремния [2], что осложняет получение высокомолекулярных тиенилсодержащих соединений.

В этом аспекте представляет интерес осуществление синтеза новых тиенилсодержащих ацетоксипроизводных кремнийорганических мономеров, так как при гидролизе последних выделяется слабая уксусная кислота, которая в меньшей степени будет затрагивать тиенильную группу у атома кремния.

Нами впервые синтезированы тиенилсодержащие ди- и триацетоксиланы реакцией соответствующих хлорсиланов с уксусным ангидридом по схемам:



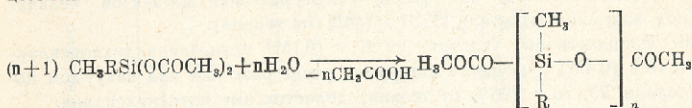
Аналогично реакцией ацетилирования 2,5-бис (диметилхлор-силлил) тиофена уксусным ангидридом был получен 2,5-бис (дима- тилацетоксисиллил) тиофен:



Интересно отметить, что выход целевых продуктов возрастает при введении избытка уксусного ангидрида.

Все синтезированные тиенилсодержащие ацетоксисиланы хорошо перегоняющиеся бесцветные, прозрачные жидкости.

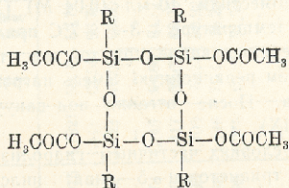
Частичной гидролитической конденсацией диацетоксиметилтиенилсилана при различных температурах были получены  $\alpha$ : $\omega$ -диацетоксиметилтиенилсилоксаны по схеме:



где  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}$ ;  $n=2$  (IX);  $n=8$  (X);  $n=11$  (XI)

Проведение реакции при низких температурах ( $-3 + -7^\circ\text{C}$ ) приводит к преимущественному образованию (до 40%) димера, а осуществление реакции при комнатной температуре позволяет выделить олигомеры с  $n=8$  и II.

Частичной гидролитической конденсацией триацетокси-5-хлортиенилсилана и триацетокси-5-циантиенилсилана при  $5^\circ\text{C}$  были выделены соответствующие тетраацетокситетратиенилциклотетрасилоксаны строения:



где  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}$  (XII);  $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-\text{CN}$  (XIII).

Изучение ИК спектров показало, что во всех синтезированных соединениях наблюдаются сильные полосы поглощения при 705, 1220  $\text{cm}^{-1}$  и средние — при 1500, 1520 и 1800  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие C—S связи в тиенильных группах, а полосы поглощения при 1742  $\text{cm}^{-1}$  характерны для C=O связей ацетоксигрупп.



Кроме того, в ИК спектрах соединений XII и XIII наблюдаются полосы поглощения при  $1060 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие Si—O—Si связи в восьмичленном цикле.

Физико-химические свойства, элементный состав и выходы синтезированных соединений приведены в таблице.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК — спектры синтезированных соединений снимались на приборе «UR» — 10 в жидком виде.

**Синтез диацетоксиметилтиенилсилана.** (I) а/. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загрузили 20 г (0,1M) метилтиенилдихлорсилана и при температуре  $51-52^\circ\text{C}$  из капельной воронки приливали 20 г (0,2M) уксусного ангидрида. После разгонки продуктов реакции под вакуумом выделили 13,37 г (54% от теории).

б/. В аналогичных условиях из 20 г (0,1M) метилтиенилдихлорсилана и 40 г (0,4M) уксусного ангидрида после разгонки под вакуумом выделили 23,76 г (96% от теории) диацетоксиметилтиенилсилана.

По методике (б) были получены: диацетоксиметил-5-бромтиенилсилан (II), диацетоксидтиенилсилан (III), диацетокси-5-метилтиенилфенилсилан (IV), 2,5-бис(диметилацетоксисиллил)тиофен (VIII).

**Синтез триацетокситиенилсилана (V).** В трехгорлую колбу поместили 50 г (0,23 M) тиенилтрихлорсилана и из капельной воронки при температуре  $50-52^\circ\text{C}$  приливали 140,6 г (1,36 M) уксусного ангидрида. После разгонки продуктов реакции под вакуумом выделили 48,88 г (76,5% от теории) (V).

Аналогично были получены триацетокси-5-хлортиенилсилана (VI) и триацетокси-5-циантиенилсилана (VII).

**Частичный гидролиз диацетоксиметилтиенилсилана (I).** а/. В трехгорлую колбу поместили 10 мл (0,04 M) (I), добавляли 50 мл сухого эфира и при температуре  $-3- -7^\circ\text{C}$  прилили 1 мл (0,05 M) воды. Продолжали перемешивание при той же температуре в течение двух часов, затем реакционную смесь нагревали до кипения растворителя три часа. После отгонки под вакуумом выделили 7,7 г (40,3% от теории) (IX).

В аналогичных условиях частичным гидролизом триацетокси-5-хлортиенилсилана и триацетокси-5-циантиенилсилана были выделены тетраацетокситетра-5-хлортиенилциклотетрасилоксан (XII) и тетраацетокситетра-5-циантиенилциклотетрасилоксан (XIII).

б/. Смесь 10 мл I, 1,50 мл сухого эфира и 1 мл воды перемешивали при комнатной температуре 5 часов, затем смесь нагревали в течение 3 часов при температуре кипения эфира. Отгоняли эфир и легколетучие продукты. Вакуумированием при  $50-60^\circ\text{C}/ 2,66 \text{ гПа}$  выделили олигомер с  $n=8$ . (X), а вакуумированием при  $70-80^\circ\text{C}/ 2,66 \text{ гПа}$  — олигомер с  $n=11$ .

Характеристика титанилсодержащих кремнийорганических аэтоксисиланов и силосанов

Таблица

Соединения	Т.кпл., °С/рПа или Тпл.	pD	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		M		Найдено, %				Формула	Вычислено, %				Выход, %
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	C	H	S	Si		C	H	S	Si	
I	115-116/2,66	1,4915	1,1821	59,82	59,78	200	244	44,71	4,56	11,92	11,80	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> SSi	44,6	4,56	11,94	11,81	96
II*	118/1,33	1,515	1,441	67,59	66,70	325	323	33,44	3,42	9,89	8,67	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>4</sub> SSi	33,43	3,40	9,90	8,66	98,7
III	181/1,33	1,552	1,423	70,09	69,30	314	318	46,17	4,88	20,56	8,97	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	46,15	3,84	20,51	8,97	92,4
IV***	157/1,33	—	—	—	—	319	320	56,26	5,1	10,1	8,77	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> SSi	56,25	5,0	10,0	8,75	99,2
V	140/1,33	1,478	1,248	64,90	64,2	281	278	43,17	4,40	11,53	10,07	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> SSi	43,16	4,31	11,51	10,07	76,5
VI**	157-158/1,33	1,476	1,317	69,06	69,28	324	322	37,21	3,43	9,93	8,69	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>4</sub> SSi	37,22	3,41	9,92	8,68	79,5
VII***	116/1,33	1,296	1,409	70,24	69,92	309	313	42,71	3,52	10,23	8,98	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> SSi	42,17	3,51	10,2	8,95	73,79
VIII	114/1,33	1,486	1,146	79,11	79,23	314	316	45,57	6,41	10,14	17,75	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> SSi <sub>2</sub>	45,56	6,3	10,12	17,72	97,10
IX	180/2,66	1,499	1,275	91,25	91,36	389	396	42,43	4,52	16,18	14,57	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	42,42	4,5	16,16	14,56	40,3
X	—	—	—	—	—	1240	1238	42,64	4,36	20,67	18,09	C <sub>44</sub> H <sub>64</sub> O <sub>11</sub> S <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	42,67	4,31	20,64	18,11	56,2
XI	—	—	—	—	—	1663	1664	42,62	4,29	21,14	18,52	C <sub>53</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub> S <sub>11</sub> Si <sub>11</sub>	42,54	4,32	21,15	18,50	42,9
XII**	119	—	—	—	—	883	882	32,67	2,28	14,49	12,64	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	32,65	2,26	14,51	12,69	78,6
XIII***	117	—	—	—	—	743	844	42,82	2,50	16,14	14,11	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	42,31	2,51	16,12	14,10	79,8

\*) для соединения II найдено, %; Br—24, 77; вычислено, % Br—24, 75.

\*\*) для соединений VI и XII найдено %: Cl—II, II и 16, 12; вычислено, % Cl, O и I, O<sub>9</sub>, соответственно.

\*\*\*) для соединений VII и XIII найдено, %: N—4,45 и 7,07; вычислено, % 4,41 и 6,65 соответственно.

\*\*\*\*) соединение IV при состоянии в течение нескольких часов кристаллизуется.







1. W. C. Hammann, C. F. Hobbs, D. J. Bauer I. Am. chem soc. 1967, v. 89, p. 2841.
2. С. Р. Напушвян, Е. И. Симановская, В. В. Северный, В. И. Савушкина, Е. А. Чернышев, Б. М. Табенко. Авт. свид. СССР 556157, Бюлл. изобр. № 16 (1977).

მ. მარქარაშვილი, ლ. ხანანაშვილი, ე. ჩერნიშოვი,  
 ც. ვარდოსანიძე, ვ. სავუშკინა, მ. კანთარია, ბ. ტაბენკო

**თიენილშემცველი აცეტოქსიორგანოსილანების და მათ  
 სავუშკველზე ორგანოსილოქსანების სინთეზი**

რ ე ზ ი უ მ ე

თიენილ- და ტრიქლორსილანებზე ძმარმყავა ანჰიდრიდის მოქმედებით სინთეზირებულია თიენილშემცველი დი- და ტრიაცეტოქსისილანები. აღსანიშნავია, რომ მიღებული პროდუქტების გამოსავალი იზრდება მძარმყავა ანჰიდრიდის ორმაგი რაოდენობის შემთხვევაში.

მეთილთიენილდიაცეტოქსისილანის ნაწილობრივი ჰიდროლიზური კონდენსაციით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე მიღებულია  $\alpha$ ,  $\omega$  — დიაცეტოქსისეთილთიენილსილოქსანები. რეაქციის ხატარებისას დაბალ ტემპერატურაზე /—3: —7°C/ მიმდინარეობს უმეტესად დიმერის წარმოქმნა /40 %/, ოთახის ტემპერატურაზე ხატარებისას კი გამოიყოფა ოლიგომერები პოლიმერიზაციის ხარისხით  $n=8$  და 11.

ტრიაცეტოქსი—5—ქლორთიენილსილანის და ტრიაცეტოქსი—5—ციანთიენილსილანის ნაწილობრივი ჰიდროლიზური კონდენსაციით —5°C-სის მიიღება ტეტრააცეტოქსიტეტრა — 3 — ქლორ- და 5—ციანთიენილცაქლოტეტრა-სილოქსანები.

სინთეზირებული ნაერთების აგებულება დადგენილია ინფრაწითელი სპექტრებით, ელემენტური ანალიზითა და მოლეკულური მასის განსაზღვრით.

E. G. MARKARASHVILI, L. M. KHANANASHVILI, E. A. CHERNISHEV  
 Ts. N. VARDOSANIDZE, V. I. SAVUSHKINA, M. L. KANTARIA,  
 B. M. TABENKO

**SYNTHESIS OF THIENYLCONTAINING ACETOXYORGANOSILANES  
 AND ORGANOSILOXANES ON THEIR BASIS**

Summary

By the acetylation of thienylcontaining organodi- and trichlorosilanes, as well as that of 2,5-bis (dimethylchlorosilyl) thiophene with acetic anhydride the corresponding thienylcontaining acetoxysilanes have been synthesized.

4.8253231  
513-117033

By the partial hydrolytic condensation of methylthienyldiacetoxy silane at various temperatures,  $\alpha, \omega$ -diacetoxymethylthienylsiloxanes have been obtained. It has been established that when the reaction is carried out in mild conditions and at low temperature ( $-3 \div -7^\circ\text{C}$ ) it leads mainly to the formation of the dimer, while at the room temperature oligomeric products ( $n=8$  and  $11$ ) are formed.

The synthesis of tetraacetoxytetra-5-chlorothieryl- and tetraacetoxytetra-5-cyanothieryl cyclotetrasiloxanes by the partial hydrolytic condensation of triacetoxy-5-chloro- and triacetoxy-5-cyanosilanes has also been carried out.

The composition and structure of the synthesized compounds has been established by elemental analysis, molecular weight determination and IR-spectroscopic data.



УДК 547.52:542.27

**არომატული ნახშირწყალბადების ნარევის დაყოფა ხეობრძულას  
ხეობის გუნებრივი კლინოკბილოლიტის გამოყენებით**

მ. კობიძე, ნ. ლაჭავაძე, მ. ხატიანვილი

უკანასკნელ წლებში გაზრდილ ინტერესს იწვევს ცეოლითები (მოლეკულური საცრები). ცეოლითებს მათი სპეციფიკური შთანთქმითი უნარის გამო წარმატებით იყენებენ მრეწველობის სხვადასხვა დარგში გამწრობად, კატალიზატორად, ქრომატოგრაფიულ ტენიკაში რთული ნარევის დასაცილებლად და სხვა.

ვანსაკუთრებული ყურადღება მიიქცეის სინთეზურმა ცეოლითებმა, როგორც კატალიზატორებმა. კრეკინგის, იზომერიზაციის, დეჰიდროგენიზაციისა და სხვა რეაქციებს დროს ცეოლითები გამოყენებულია როგორც კატალიზატორი.

ცნობილია, რომ სინთეზური ცეოლითები და მათგან დამზადებული სხვადასხვა კატალიზატორი ამორფულ ალუმინილიკატთან შედარებით ხასიათდება მთელი რიგი უპირატესობით. ცეოლითები დიდხანს ინარჩუნებენ აქტივობას რეგენერაციის გარეშეც და მდგრადები არიან სხვადასხვა მომწამლავების მიმართ.

მნიშვნელოვან ყურადღებას იმსახურებს ცეოლითების გამოყენება აირად-ადაორბციულ ქრომატოგრაფიაში, რომელიც საშუალებას იძლევა გამოვთვალოთ ზოგიერთი თერმოდინამიკური ფუნქციები: ადაორბციის სიბრტე, მოლეკული ენტროპიის და ნოლეური თავისუფალი ენერჯიის ცვლილება ადაორბციულ პროცესებში.

ამ ბოლო წლებში დიდი წარმატებით გამოიყენება ქრომატოგრაფიული მონაცემები ადაორბცია იზოთერმის ასაგებად, რაც მნიშვნელოვნად აადრულება ადაორბენტის დახასიათებას.

ცეოლითების გამოყენებამ ქრომატოგრაფიაში, პრაქტიკული გამოყენება პბოვა რთული ნარევის იდენტიფიკაციის საქმეში.

ცეოლითს უნდა გააჩნდეს დამახასიათებელი და ისეთი აუცილებელი თვისებები, რომლებიც განსაზღვრავენ მის პრაქტიკულად გამოყენების შესაძლებლობას. ასეთი თვისებებია: 1. თერმოდგრადობა — რაც საშუალებას გვაძლევს ნოვახდინოთ ცეოლითის დეჰიდრატაცია კრისტალური სტრუქტურის შეცვლის გარეშე.

2. ადაორბენტებად და კატალიზატორებად გამოსაყენებელ ცეოლითება უნდა ჰქონდეთ გამაღეობა წყლია ორთქლისადმი.



3. გამძლეობა აგრესიული აირისადმი.
4. საკმარისი სიმაგრე, რაც საშუალებას იძლევა მივიღოთ ცეოლიტის უკონტაინერული გამძლე მარცვლები და მას მივცეთ ჩვენთვის სასურველი ფორმა.
5. ცეოლიტს უნდა ჰქონდეს განსაზღვრული ადსორბციული ტევადობა, ჩამოთვლილი თვისებები საშუალებას იძლევა მრავალჯერ მოვახდინოთ მისი რეგენერაცია და კვლავ გამოვიყენოთ სამუშაოდ.

ამ უკანასკნელ წლებში მეცნიერების განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს ბუნებრივი ცეოლითი — კლინობტილოლიტი, რომლის კრისტალური სტრუქტურა ჯერ კიდევ არ არის დადგენილი [1]. ზოგიერთი მკვლევრის აზრით ეს ცეოლითი გეილანდიტის მსგავსია. ბრეკის მიხედვით მათ შორის განსხვავება უფრო მეტია, ვიდრე მსგავსება. განსაკუთრებული განსხვავება ჩანს თერმულ მდგრადობაში, რომლის მაქსიმუმი კლინობტილოლიტისათვის 700°-ის ტოლია, ხოლო გეილანდიტის სტრუქტურა 215°-ზე უკვე რღვევა იწყებს.

კლინობტილოლიტი სილაციუმის მაღალი შემცველობის ცეოლიტებს მიეკუთვნება,  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$  8, 5-10 ფარგლებში იცვლება. კლინობტილოლიტი შეიცავს ტუტე და ტუტემიწა მეტალების კატიონებს (კალიუმი, ნატრიუმი, მაგნიუმი, კალციუმი).

კლინობტილოლიტის თერმულ მდგომარეობაზე დიდი გავლენა აქვს ტუტე და ტუტე მიწა მეტალთა კატიონების თანაფარდობას. კალიუმისა და ნატრიუმის დიდი რაოდენობით შემცველობისას ის ხასიათდება მაღალი თერმული მდგრადობით.

შესწავლილია წყლის ორთქლის, ბენზოლისა და  $\sigma$ -პექსანის ადსორბცია სხვადასხვა ქვეყნის და მათ შორის საქართველოს კლინობტილოლიტზე [2].

დიდზნიშვნელოვან პერსპექტიულ საქმეს წარმოადგენს ნახშირწყალბადების იზომერების ნარევის დაყოფა.

იმის გამო, რომ იზომერებს თითქმის ერთნაირი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტები აქვთ, მათი ერთმანეთისაგან დაცილება ძნელია. მიუხედავად ამისა, იზომერების ნარევის დაყოფა მაინც ხერხდება.

არომატული ჯგუფის ნახშირწყალბადები, იზომერების დიდ რიცხვს შეიცავენ. ნარევის დაცილება, გარდა მეტა და პარაქსილოლისა, შედარებით ადვილად ხდება პარაფინზე, პოლიეთილენგლიკოლზე, დინონილფტალატზე. სრული დაყოფა კი წარმოებს 15% ბენზილდიფენილზე, როცა გამოყენებულია 5 მეტრიანი ქრომატოგრაფიული სვეტი და ტემპერატურაა 100°.

ბუტან ბუტილენური ფრაქციიდან იზომერების ნარევის სრულად დაყოფა მოხერხდა ფოთაზიტის ტიპის (X) ცეოლიტის წყალბადურ ფორმაზე [3]. აირგადამტანად შერჩეულია He და Ne, რომლის მოცულობითი სიჩქარეა 100 მლ/წთ, საადსორბციო სვეტის სიგრძეა 3 მ. დიამეტრია 4 მმ. t°- 220°.

საკვლევ ობიექტად აღებულია ხეკორძულის ხეობის კლინობტილოლიტი. მისი დისპერგირებისა და სტანდარტულ საცრებში გაცრის შემდეგ ავიღეთ 2—2,5 მმ დიამეტრის მქონე მარცვლები, რომლებიც გავახურეთ ღუმელში 400°-ზე მუდმივი წონის მიღებამდე. ხეკორძულის ხეობის ბუნებრივი დეჰიდრატირებული კლინობტილოლიტი 10,87 გრამის რაოდენობით მოვათავსეთ

JXM—7A ტიპის ქრომატოგრაფის საადსორბციო სვეტში, ცდის დაწყებამდე სვეტში მოთავსებული კლინობტილოლიტი კვლავ გავახურეთ 350°C-ზე. ამის შემდეგ ქრომატოგრაფში დავამყარეთ სასურველ t°-ზე თერმული წონასწორობა

ბა. აირგადამტანად გამოვიყენეთ გამშრალი სუფთა აზოტი, რომლის ოპტიმალური მოცულობითი სიჩქარე (W) ტოლია 50 მლ/წთ. ცდები ჩატარებულნია 130; 170 და 190°-ზე.

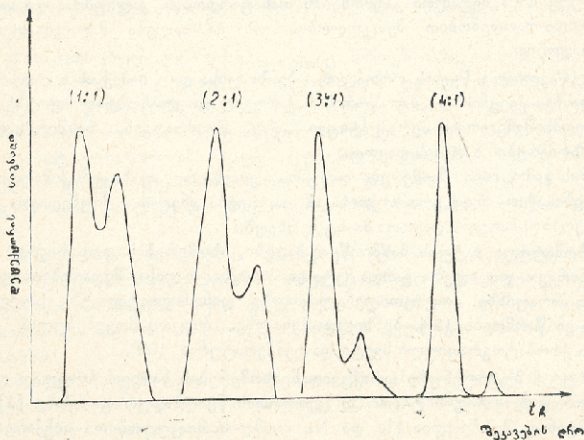
ზემოთ აღნიშნულ პირობებში შევისწავლეთ ბენზოლისა და ორთოქსილოლის ნარევის დაყოფა, რისთვისაც მოვაშაადეთ სხვადასხვა თანაფარდობით მოდელოური ნარევი.

ცდებში გვიჩვენა, რომ როდესაც ბენზოლისა და ორთოქსილოლის ნარევის თანაფარდობაა (1:1), ნარევის დაყოფა არასრულად მიმდინარეობს, ხოლო თანაფარდობის გაზრდით დაყოფა უმჯობესდება და როდესაც ნარევის თანაფარდობაა (4:1), მაშინ სრულ დაყოფას აქვს ადგილი. ნახ. 1.

ქრომატოგრაფების შესაბამისად გამოთვლილია არასრული დაყოფის კოეფიციენტები [4].

არასრული დაყოფის კოეფიციენტი გამოთვლილია განტოლებით  $\delta = \frac{f}{g} \cdot 100$ , სადაც f წარმოადგენს ორი მეზობელი პიკის საშუალო სიმაღლისა და მრუდის მინიმუმის ნულოვანი ხაზიდან დაშორების სიმაღლის სხვაობას, ხოლო g — ორი მეზობელი პიკის საშუალო სიმაღლე.

როდესაც ნარევის თანაფარდობაა (1:1),  $\delta = 31\%$ , (2:1) თანაფარდობას შეესაბამება  $\delta = 49\%$ , ხოლო (3:1) თანაფარდობას კი  $\delta = 79\%$ .



ნახ. 1. ბენზოლისა და ორთოქსილოლის სხვადასხვა თანაფარდობით აღებული ნარევის დაყოფის ქრომატოგრაფია სტეორატულას ბუნებრივ კლინობტალზე.  $t^\circ = 170$ .

როგორც შედეგებიდან ჩანს, ნარევის თანაფარდობის გაზრდით, დაყოფა უმჯობესდება. (4:1) თანაფარდობის შემთხვევაში გვაქვს სრული დაყოფა. გა-

მოთვლილია დაყოფის კოეფიციენტი უხსოვიცკის განტოლებით:  $K = \frac{\Delta x}{\eta_1 + \eta_2}$

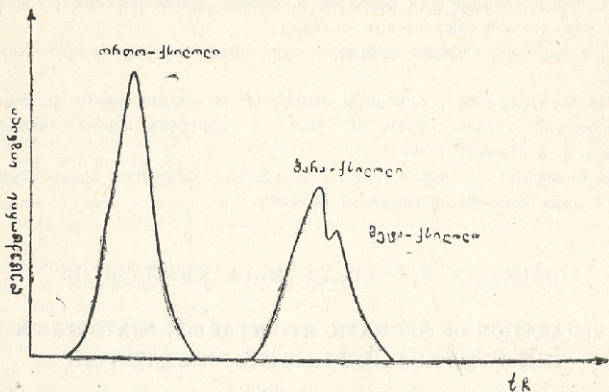
სადაც  $\Delta x$ -ი წარმოადგენს ქრომატოგრაფიაზე ორი მეზობელი პიკის მაქსიმუმს

შორის მანძილს, ხოლო  $\eta_1$  და  $\eta_2$  პირველი და მეორე პიკის სიგანეა შესაბამისი პიკის სიმაღლის ნახევარზე [4].

განგარიშების შედეგად მივიღეთ, რომ  $K_1 = 1,87$ , რაც სრულ დაყოფას შეესაბამება.

ამგვარად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ზეკორძულას ბუნებრივი კლინოპტილოლიტი შეიძლება გამოვიყენოთ ბენზოლისა და ორთოქსილოლის ნარევის დასაყოფად, როდესაც ნარევი მეტი რაოდენობითაა ბენზოლი.

შევისწავლეთ არომატული ნახშირწყალბადების იზომერების ნარევის დაცილება ზეკორძულას ხეობის ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის გამოყენებით. რისთვისაც ავიღეთ ქსილოლის იზომერების მოდელური ნარევი სხვადასხვა თანფარდობით.



ნახ. 2. ორთო, მეტა და პარაქსილოლის ნარევის დაყოფის ქრომატოგრამა ზეკორძულას ბუნებრივ კლინოპტილოლიტზე.  $T = 170$ .

ნარევი ქრომატოგრაფში შეგვეყავდა სხვადასხვა დოზით. ცდები ჩატარებულია  $160, 180$  და  $200^{\circ}$ -ზე.

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე დადგინდა, რომ მეტა და პარა ქსილოლის პიკები ერთმანეთს გადაფარავს (ნახ. 2).

ამგვარად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ზეკორძულას ხეობის ბუნებრივი კლინოპტილოლიტით შეიძლება ორთოქსილოლი გამოვიყოთ მეტა და პარა ქსილოლისაგან.

ლიტერატურა

1. Дубнини М. М., Ложкова Н. С., Опусаитис В. А. Особенности адсорбционных свойств клиноптилолита, Сб. клиноптилолит. Тбилиси, с. 5—10, 1974.
2. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н. и др. Исследование сорбции паров воды бензола и н-гексана на природных цеолитах. Сб. Природные цеолиты, Тбилиси, с. 251—256, 1979.
3. Кобидзе М. Н., Качава Н. С. Сообщения АН ГССР, 94, № 1, с. 85—88. 1979.

4. Сабелашвили Ш. Д., Андроникашвили Т. Г. Коридзе  
Газохроматографические свойства природного и модифицированных клиноптилолитовых туфов. Сб. Клиноптилолит, Тбилиси, с. 126—133, 1974.

М. Н. КОБИДЗЕ, Н. С. ГАЧАВА и М. Ш. ХАТИАШВИЛИ

## РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ ХЕКОРДЗУЛА

### Резюме

Изучены условия для разделения смесей ароматических углеводородов газохроматографическим методом.

Неподвижной фазой выбран природный клиноптилолит Хекордзула.

Газ-носитель азот с объемной скоростью 50 мл/мин вместе со смесью ароматических углеводородов поступает в адсорбер, длина которого равна 3 м, а диаметр 6 мм.

В отмеченных условиях при 170° удалось отделить ортоксилол от мета и пара ксилола, а также от бензола.

M. N. KOBIDZE, N. S. GACHAVA M. Sh. KHATIASHVILI

## SEPARATION OF AROMATIC HYDROCARBON MIXTURES ON THE NATURAL CLINOPTILOLITE—"KHEKORDZULA"

### Summary

The conditions of separation of aromatic hydrocarbon mixtures have been studied by gas chromatography.

Natural clinoptilolite of Khekordzula is chosen as a fixed phase.

Gas carrier-Nitrogen—with aromatic hydrocarbon mixture at a bulk speed of 50ml/min, enters into the adsorber, 3-m length and 6 mm in diameter.

Under these conditions at 170°C we managed to separate orthoxylene from its isomers as well as from benzole.

## СВИНЕЦ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ГРУЗИИ

Ж. Г. ГУРДЖИЯ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

Изучение распределения химических элементов и веществ в объектах окружающей среды является актуальной задачей современности. Особый интерес вызывают токсичные вещества, имеющие мощные антропогенные источники. К числу таких элементов относится свинец, поставщиком которого являются цветная металлургия, выхлопные газы автомашин, продукты сгорания топлива, реагенты активного воздействия на облака с целью регулирования метеорологических процессов и др.

Природные воды Грузии на содержание свинца изучены слабо. Исключение составляют лишь атмосферные воды Алазанской долины — региона проведения противораковых работ [1, 2].

Нами в 1980—1982 г.г. изучено распределение растворенных и взвешенных форм свинца в разнотипных водах Грузии и близлежащих регионах. Взвешенную форму свинца выделяли путем фильтрации проб через мембранные фильтры (диаметр пор 0,4 мк). Содержание свинца определяли по методике, описанной в работе [3].

**Свинец в атмосферных осадках.** По ранее полученным результатам среднее содержание свинца в атмосферных осадках Грузии составляет 2,3 мкг/л [1]. В результате активного воздействия на облака пирозолями нитрата свинца в осадках Алазанской долины содержание свинца повышено (0-37 мкг/л, среднее 9,0 мкг/л, количество проб — 300) [1, 2].

По новым данным содержание растворенных форм свинца колеблется от 0,0 до 26,6 мкг/л. (табл.1). По среднему содержанию свинца атмосферные осадки Грузии уступают атмосферным водам Европейской территории СССР (4,4—6,2 мкг/л) [4,5]. Содержание свинца в атмосферных осадках определяется степенью урбанизации района (табл. 1.). Важным носителем свинца является взвесь атмосферных осадков. На эту форму приходится приблизительно 70 % от общего свинца. Поэтому контролирование степени загрязненности воздушного бассейна только по содержанию  $Pb_{\text{раств.}}$  может дать искаженную информацию.

Содержание свинца по взвеси атмосферных осадков примерно на два порядка превышает его кларк в почвах и породах. Основной причиной обогащения взвеси свинцом являются поверхностные процессы. Твердая фаза осадков, представленная органоминеральными частицами, сажей и др. высокодисперсными веществами, является хорошим





сорбентом. О сорбционном обогащении взвесей указывает высокое содержание кислоторастворимых форм свинца (80-90 % от общего свинца).

**Растворенный свинец в речных водах.** Региональная и внутригодовая дифференциация водоемов Грузии и Армении по содержанию  $Pb_{раств.}$  не наблюдается (табл. 2-4). Небольшое увеличение содержания свинца в водах р. Вере и оз. Рица объясняется влиянием антропогенных факторов (городской сток, выхлопные газы катеров). Абсолютное содержание  $Pb_{раств.}$  находится в прямой связи с величиной суммы главных ионов ( $\Sigma_{и.}$ , рис. 1).

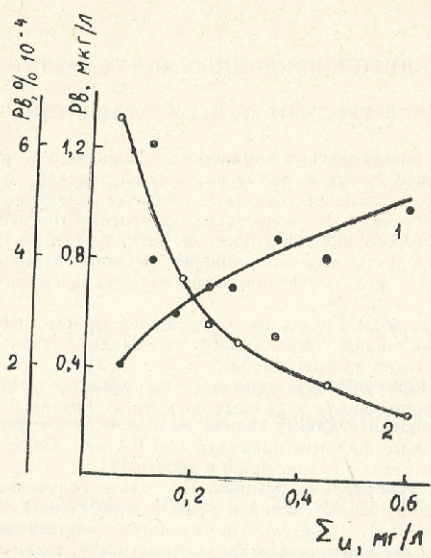


Рис. 1. Зависимость  $Pb_{раств.}$  от суммы главных ионов ( $\Sigma_{и.}$ ).  
1— $Pb_{раств.}$  мкг/л, 2— $Pb_{раств.}$  % от  $\Sigma_{и.}$ .

В отличие от абсолютных концентраций относительное содержание  $Pb_{раств.}$  (% от  $\Sigma_{и.}$ ) более вариабильная величина (табл. 2, 3). Наличие обратной связи между  $\Sigma_{и.}$  относительным содержанием  $Pb_{раств.}$  (рис. 1) обуславливает увеличение доли  $Pb_{раств.}$  в минеральном составе вод горных и высокогорных районов, а также в весенне-зимний период, когда уменьшается минерализация вод (табл. 3).

**Взвешенный свинец в речных водах.** В среднем содержание  $Pb_{взв.}$  равно 24 мкг/л (табл. 3), что в 34 раза превышает содержание  $Pb_{раств.}$ . Определяющим величину  $Pb_{взв.}$  является мутность вод (Q), что обуславливает региональное и внутригодовое распределение взвешенного свинца (рис. 2, табл. 3).

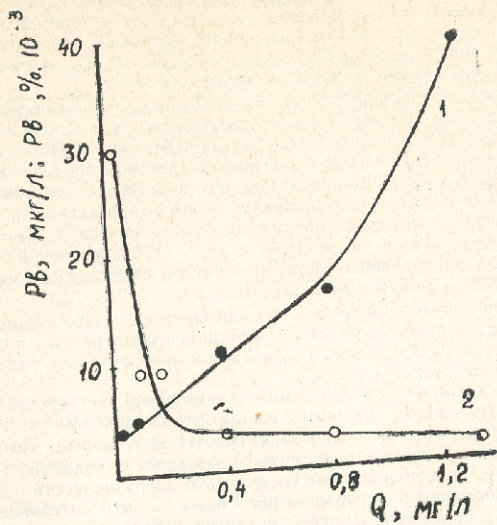


Рис. 2. Зависимость Pb<sub>взв</sub> от мутности вод (Q).  
1—Pb<sub>взв</sub> мкг/л, 2—Pb<sub>взв</sub> % от Q.

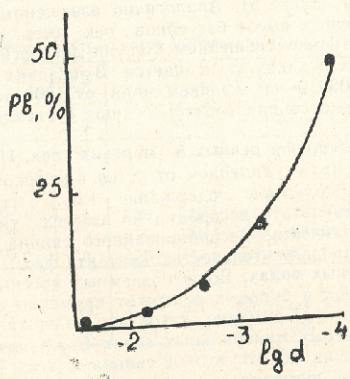


Рис. 3. Зависимость содержания Pb<sub>взв</sub> от гранулометрического состава (содержание свинца в грубой фракции принято за 1).



С точки зрения геохимии и экологии ценную информацию дает изучение распределения содержания свинца во взвеси. Оно меняется в широком диапазоне и в среднем равно  $4,71 \cdot 10^{-8}\%$  (табл. 2 и 3), что примерно вдвое превышает кларк свинца. Причиной обогащения взвеси свинцом может быть седиментационная сортировка при транспортировке взвесей реками и сорбционные процессы.

По содержанию свинца искусственно фракционированные по granulometricкому составу взвеси и осадки заметно отличаются (рис. 3). В грубой фракции (диаметр частиц 0,01—0,05 мм) содержание свинца составляет 8-10 мкг/г, а в тонкой (диаметр меньше 0,0001 мм) — 463-710 мкг/г. Грубая фракция взвеси и донных осадков обычно представлена обломками пород, кварцем, полевыми шпатами и др. [6], в первоисточниках которых содержание свинца низкое. С увеличением мутности вод во взвеси увеличивается доля грубодисперсной фракции [6]. Этим можно объяснить наличие обратной связи между мутностью вод и содержанием свинца во взвеси (рис. 2).

Обратная связь между  $Q$  и относительным содержанием  $Pb_{взв}$  обуславливает вертикальную стратификацию взвеси речных вод по абсолютным высотам бассейнов рек, а также внутригодовое распределение взвешенного свинца (табл. 3).

Являясь хорошими природными коллекторами растворенного свинца, взвеси (глинистая фракция, аморфные гидроксиды металлов и др.) практически количественно захватывают весь свинец, который из природных или техногенных источников попадает в водоемы. Поэтому по их составу однозначно можно судить о загрязненности водоема. На фоне равномерного распределения  $Pb_{раств}$  относительное содержание свинца во взвеси заметно увеличено в водоемах, подвергшихся воздействию антропогенных факторов (Вере-Тбилиси, Кура—ниже городов Тбилиси и Рустави, Храми—устье и др.), и промышленных регионах в целом (табл. 2 и 3). Содержание взвешенного свинца в этих водоемах, в среднем, больше фонового.

Свинец в донных осадках водоемов. Доля грубодисперсной фракции в донных осадках больше, чем во взвешенных, поэтому они содержат меньше свинца (табл. 5). Аналогично взвешенным веществам с увеличением абсолютных высот бассейнов рек (что сопровождается увеличением мутности и уменьшением степени дисперсности) содержание свинца в донных осадках уменьшается. В осадках водоемов, расположенных ниже 1000 м над уровнем моря, от 1000 до 2000 м и выше 2000 м содержание свинца соответственно составляет 24, 17 и 15 мкг/г.

Свинец в зоне смещения речных и морских вод. На примере р. Чорохи установлено, что с удалением от устья в морской воде уменьшается мутность и абсолютное содержание  $Pb_{взв}$  (табл. 6). В том же направлении в результате десорбции во взвесах уменьшается содержание свинца. Количество десорбированного свинца определяется соленостью среды и продолжительностью контакта фаз.

Свинец в подземных водах. Воды подземных пресных источников, фильтратов речных вод и буровых содержат примерно равное количество свинца (таблица 7). Примерно такое же содержание свинца в гидрокарбонато-натриевых минеральных водах Боржомского и Казбегского районов. Сведения об отсутствии свинца в этих водах [7], вероятно, вызвано малой чувствительностью использованного метода.

Ввиду низкого содержания свинца подземные воды не являются поставщиком свинца для речных вод. Тем более, что в процессе осад-

Свинец в атмосферных осадках



Местность	Количество проб	Pb <sub>раств</sub> м/л			Pb <sub>взв</sub>	
		мин.	макс.	среди.	мкг/л	% · 10 <sup>-2</sup>
Тбилиси, ТГУ	17	0,0	26,6	3,6	6,9	10,8
Тбилиси, парк Победы	14	0,0	14,0	1,4	2,8	10,0
г. Шулукидзе	12	0,0	3,0	0,9	—	—
Ледник Девдараки	2	0,0	0,0	0,0	—	—
Оз. Севан	6	0,0	1,1	0,6	1,9	4,0

Таблица 2

Свинец в поверхностных водах Грузии

Водоемы	Количество проб	рН	мг/л		Pb, мкг/л		Pb. % · 10 <sup>-3</sup>	
			Σ <sub>и</sub>	Q	раств.	взв.	раств.	взв.
Кура-Ахалдаба	8	7,80	175	36	0,6	8,7	0,24	2,2
Кура-Мцхета	2	7,85	290	3982	0,8	139	0,28	2,8
Кура-Красный Мост	3	7,80	660	31	0,6	22,7	0,11	8,0
Оз. Паравани	7	7,60	81	79	0,8	2,2	1,02	2,8
Арагви-устье	4	7,90	284	1687	0,9	34,4	0,30	3,9
Вере-Тбилиси	3	7,75	303	68	1,4	6,6	0,18	16,9
Храми-устье	3	7,95	474	78	0,5	17,5	0,11	15,6
Иори-устье	3	7,95	2330	42	0,8	1,3	0,29	1,0
Алазани-Телави	6	7,80	293	122	0,9	1,7	0,32	0,9
Терек-Ларси	2	7,00	239	967	0,9	18,5	0,37	2,1
Притоки Терека	5	7,20	173	226	0,5	1,6	0,37	1,7
Оз. Рица	4	7,70	90	—	1,3	—	1,44	—
Риони-Жонети	7	7,90	223	653	0,7	28,2	0,29	6,2

Таблица 3

Региональное и внутрigoдовое распределение свинца в водоемах

Регион, время года	Количество проб	рН	мг/л		Pb <sub>раств</sub>		Pb <sub>взв</sub>	
			Σ <sub>и</sub>	Q	мкг/л	% · 10 <sup>-4</sup>	мкг/л	% · 10 <sup>-3</sup>
Средняя высота бассейна реки								
менее 1000 м	5	7,80	512	1611	0,7	1,4	95,0	5,9
от 1000 до 2000 м	35	8,10	525	395	0,7	2,2	20,9	5,3
более 2000 м	15	7,30	143	350	0,7	4,8	5,3	1,5
Районы								
Непромышленный	45	7,75	221	626	0,7	3,2	18,3	2,9
Промышленный	10	7,85	621	61	0,9	1,5	7,9	13,2
Времена года								
весна	7	7,80	248	169	0,8	3,2	6,6	3,9
лето	23	7,60	252	952	0,7	2,7	40,0	4,2
осень	8	7,85	470	51	0,7	1,5	3,8	7,5
зима	17	7,90	282	139	0,9	3,2	8,6	6,2
Грузинская ССР	55	7,90	292	511	0,7	2,4	24,0	4,7



Свинец в поверхностных водах Армении

Водоемы	Количество проб	Pb <sub>раств</sub> мкг/л			Pb <sub>взв</sub>	
		мин.	макс.	средн.	мкг/г	мкг/л
Оз. Севан	21	0,0	3,3	0,9	12,2*	—
Притоки оз. Севан	22	0,0	2,4	0,8	11,8	1,1
Другие водоемы	10	0,4	1,1	0,9	15,5	9,9

Таблица 5

Свинец в донных осадках водоемов Грузии

Река-пункт	Горизонт, см.	Pb, мкг/г	Река-пункт	Горизонт, см.	Pb, мкг/г
Кура-Мцхета	0—10	11	Ингури-устье	0—10	12
	10—20	15	Бзыбь-устье	0—10	15
Кура-Шамхори	5—10	45	Лухуни-Урави	0—5	22
Арагви-Мцхета	0—10	12	Лухуни-устье	0—5	15
	10—20	11	Чанчахи-Шови	0—5	17
Рioni-Гумати	10—20	15	Терек-Ларси	0—5	12
	20—30	35	Миа-устье	0—5	11

Таблица 6

Свинец во взвеси и донных осадках в устье р. Чорохи

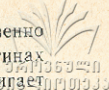
Расстояние от устья, км	Число проб	Мутность мг/л	Pb взв мкг/л	Pb. % 10 <sup>-3</sup>	
				Взвеси	Осадки
0	2	197	21,5	9,5	—
0,3	3	144	6,5	5,0	1,6
0,6	3	82	3,2	4,3	1,4
1,0	3	44	1,4	3,8	1,2
2,0	2	28	1,1	3,9	2,1

Таблица 7

Свинец в подземных водах Грузии

Регионы, воды	Количество проб	% встречаемости	Pb, мкг/л		
			мин.	макс.	средн.
<b>Регионы</b>					
Абхазия	13	62	0,0	13,5	2,1
Западная Грузия	23	61	0,0	10,8	3,1
Картли	15	78	0,0	4,7	1,6
Кахетия	12	75	0,0	4,0	0,9
Окрестности Тбилиси	6	70	0,0	2,0	1,2
Боржомский район	8	100	0,2	5,4	2,1
Казбежский район	12	100	0,7	6,5	2,1
<b>Воды</b>					
Источники, фильтраты	17	47	0,0	13,5	1,8
Буровые	52	65	0,0	15,0	1,6
Минеральные	20	100	0,2	6,5	2,1

\* — свинец в донных осадках



კოობრავონიი იზ მინერალნიქ ვოდ სვინეც პრაქტიკესი კოლიკვესთენო სოსაჟდაესე ს ჰიდროქსიდასი დ კარბონატასი მეტალლს. ვ ტრავერტინას მინერალნიქ ვოდ კაზბეგსკო რაიონას სოფრენი სვინეც დოსტიჟეს 18,8—20,3 მკგ/გ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сунаташвили Г. Д. и др. Сообщ. АН Груз. ССР, т. 66, № 1 (1972).
2. Сунаташвили Г. Д. и др. Тр. Тбилис. ун-та, т. 178 (1976).
3. Сунаташвили Г. Д. и др. Тр. Тбилис. ун-та, т.
4. Drozdova V. M. Makhonko E. P. J. Geophys. Res., v. 75 (1970).
5. Жигалинская Г. Н. и др. Тр. ин-та экспер. метеорологии, вып 2 (41) (1974).
6. Волков И. И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море. В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород. М., «Наука», с. 85, 1975.
7. Эристави Д. И. Избранные труды, т. I. Тбилиси, «Мециереба», с. 227, 1976.

შ. გურჯია, გ. სუპატაშვილი

ბჟევის სჰჰაროთველოს ბუნებრივ წყლებში

რეზიუმე

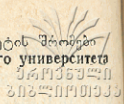
შესწავლილია გახსნილი და შეტეუნარებული ტყვიის რეგიონალური და შიგაწლიური განაწილება სხვადასხვა ტიპის წყლებში (სინჯების საერთო რაოდენობა 275). ატმოსფერულ ნალექებში ტყვიის შემცველობა დამოკიდებულია რაიონის ურბანიზაციის ხარისხზე. ზედაპირულ წყლებში ტყვია ძირითადად გვხვდება შეტეუნარებულ სახით. მისი შემცველობა განისაზღვრება წყლის სიმღვრივით და ტიპტევა ნატანის გრანულომეტრული შედგენილობით. ტიპტევა ნატანში ტყვიის შემცველობის მიხედვით შეიძლება ობიექტურად ვიმსჯელოთ წყალსატევის გაბინძურების ხარისხზე. მდინარისა და ზღვის წყლის შერევის ზონაში ტიპტევა ნატანიდან ხდება ტყვიის დესორბცია.

ZH. G. GURJIA, G. D. SUPATASHVILI

LEAD IN NATURAL WATERS OF GEORGIA

Summary

Regional and annual distribution of dissolved and suspended lead in natural waters of Georgia has been studied. The content of lead in precipitations depends from the urbanization of the region. The mean content of dissolved and suspended lead in river waters fluctuates from 0.7 to 24 mkg/l. The content of lead in underground waters fluctuates from 0 to 14 mkg/l. During mixing river and sea waters the desorption of lead takes place from the suspended matter of river waters.



## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РЕЗУЛЬТАТЕ АКТИВНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ОБЛАКА

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Г. Д. АСАМБАДЗЕ, Ж. Г. ГУРДЖИЯ,  
Н. В. ЛОРИЯ

В связи с ростом урбанизации и техногенизации регионов в антропогенный круговорот вовлекаются все новые вещества. С шестидесятих годов к традиционным поставщикам техногенных веществ добавился новый источник — активное воздействие на облака (АВО). Работы в этом направлении ведутся с целью предотвращения града, увеличения количества осадков, рассеяния туманов и др. Число и площадь регионов, где ведутся работы по искусственному регулированию метеорологических процессов, а также масштабы воздействия на облака постепенно увеличиваются. На данном этапе АВО проводятся на Алазанской долине, в бассейнах озер Севана и Паравани, на Северном Кавказе, в Молдавии и других регионах СССР, а также в ряде зарубежных стран.

Принцип искусственного регулирования метеорологических процессов заключается в введении в облака пирозолей реагента, которые служат центрами кристаллизации и конденсации водяного пара. Из применяемых на практике реагентов наиболее эффективными оказались иодиды серебра и свинца. Ввиду токсичности ионов  $Ag_+$  и  $Pb_2+$  в районах, обхваченных работами АВО, необходим тщательный контроль объемов окружающей среды на их содержание. Практический и теоретический интерес представляет также выявление закономерностей распределения и трансформации в биосфере компонентов, входящих в состав реагента.

За кажущейся простотой решения поставленной задачи скрываются многие трудности организационного, химико-аналитического и методологического характера.

а) Выбор пунктов наблюдения и сравнения. Распределение реагента в пространстве и во времени зависит от многих факторов и носит «пятнистый» характер [1]. Поэтому для получения достоверной информации необходима густая сеть тщательно выбранных, с учетом физико-географических, климатических и техноурбанометрических особенностей, пунктов. Последнему требованию не всегда уделяется должное внимание, что приводит к получению искаженной информации.

б) **Выбор объектов исследования.** С целью получения надежной информации о техногенном сдвиге концентрации трассера большое значение имеет не только абсолютное, но и относительное содержание контролируемого компонента. С этой позиции наиболее подходящей средой контроля является атмосфера, а наименее — геосфера. Дело в том, что в гидросфере и геосфере, по сравнению с атмосферой, концентрация основы  $10^3$  и п.  $10^9$  раз больше. Еще выше разности между фоновыми концентрациями для микрокомпонентов. Так, по среднему содержанию в единице объема гидросферы и геосферы в  $10^4$  и  $10^9$  раз больше свинца, чем в атмосфере. Естественно соответственно уменьшается разность между измеряемым аналитическим сигналом и фоном.

При выборе объекта исследования не менее важным фактором является степень устойчивости трассера в носителе. Часто из-за сдвига фазового равновесия (гидролиз, сорбция и др.) трассер почти количественно выводится из контролируемой среды. По этой причине контролирование содержания растворенных форм металлов, склонных к гидролизу и сорбции, в поверхностных водах часто теряет смысл. Нами на обширном материале, полученном анализом поверхностных вод Закавказья, однозначно доказано, что судить о техногенном загрязнении водоемов по содержанию растворенных форм свинца и др. тяжелых металлов невозможно. Независимо от генезиса 90-99% металлов-гидролизатов мигрируют во взвешенном виде. Поэтому объективным параметром контроля нужно выбрать взвешенную форму элементов, в частности, их относительное содержание в твердой фазе. Определение взвешенных форм элементов занятие сложное и трудоемкое, но дает возможность оценить интегральное содержание элемента в водоемах.

Примером неустойчивости контролируемых компонентов в носителе является также эффект вымывания ионов из снега тальми водами [2]. Поэтому для анализа необходимо брать лишь свежее выпавший снег (кстати весьма подходящий объект для исследования пространственного распределения трассера).

в) **Выбор трассеров.** Выбор основных контролируемых элементов ( $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ) не зависит от нас. Ценную, однозначную информацию дает изучение распределения йода. Преимущество йода в качестве трассера заключается в том, что в отличие от свинца в нем практически отсутствуют другие техногенные источники. Кроме того геохимия йода разработана лучше, чем геохимия свинца и серебра.

С целью выяснения генетических вопросов и влияния среды наряду с элементами, входящими в состав реагента, желательным изучение распределения геохимических аналогов трассеров (медь, бром и др.).

Вторая группа вопросов связана с методами оценки степени загрязнения окружающей среды в результате АВО. Поставленная задача сложная, требует комплексного подхода и методического обоснования. Нами с этой целью применено несколько методов.

а) **Теоретический расчет.** Степень влияния работ по АВО на загрязнение окружающей среды можно оценить путем расчетов. Исходными данными служат количество реагента, площадь вероятного распределения аэрозолей и скорость их седиментации. Получение путем расчетов точных результатов маловероятно, так как из исходных данных точно знаем лишь количество израсходованного реагента. Все же метод даст надежные ориентировочные результаты. С увеличением объема исходной информации (метеорологические условия, распределение реагента в пространстве и во времени и др.) и применением ЭВМ степень надежности результатов заметно увеличивается.



б) **Динамика трассера во времени.** При достаточном объеме информации, полученной до и после начала работ АВО, влияние техногенного фактора можно точно оценить. Ввиду того, что для множества элементов и регионов такая информация за прошлый период отсутствует, использование метода ограничено. Поэтому применяется менее точный, но более доступный метод—группирование информации, полученной за период работ АВО и в ее отсутствие. Серьезным недостатком метода является сезонный характер активных воздействий на сбллка. Поэтому на содержании трассера в атмосфере, атмосферных осадках, частично и в поверхностных водах, кроме техногенного фактора отражается влияние природных факторов, обуславливающих его внутригодовое распределение. Во всех случаях оценки результатов АВО требуется применение статистических методов, так как трудно подобрать пробы с одинаковыми гидро-метеорологическими параметрами, колебание которых резко отражается на аэро—и гидрохимических величинах.

в) **Анализ «изолированных» проб.** В некоторых случаях возможно достать пробы почв, пищевых продуктов и др. взятые до начала работ АВО в регионе исследования. Пробы почв, не подвергшихся влиянию техногенных факторов, можно также собрать под ранее возведенными постройками. Анализом таких проб можно получить достоверную информацию о фоновом содержании трассера в исследуемых объектах. Применение кларковых величин в качестве фоновых не оправдано, так как при этом игнорируются эндемические особенности региона.

г) **Изучение вертикального (радиального) распределения трассеров в почвах и донных осадках водоемов.** Ввиду хорошей сорбции  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$  и др. тяжелых металлов почвами и донными осадками при техногенном загрязнении почв должна быть четко выражена вертикальная стратификация в распределении трассеров. Прослойный анализ донных осадков дает возможность проследить динамику трассера во времени. Источником ошибочной интерпретации могут быть естественное накопление элементов в богатом гумусовом верхнем слое почв и седиментационная сортировка взвеси при образовании донных осадков.

д) **Метод сравнения.** Наряду с наблюдаемым регионом распределение контролируемых элементов изучается в объектах окружающей среды и в районе сравнения. При правильном выборе последнего оценки степени загрязнения региона в результате АВО приемлемы.

За 1965—1983 гг. нами накоплен обширный материал по распределению свинца, серебра и йода в объектах окружающей среды Алазанской долины и озера Севан (табл. 1 и 2).

Для оценки степени загрязнения контролируемых регионов применены вышеописанные методы. Путем расчетов (исходные данные: защищаемая от града площадь, количество израсходованного реагента и атмосферных осадков за период работ по АВО) ожидаемое содержание свинца в осадках Алазанской долины должно быть в пределах 4-5 мкг/д. Учитывая, что фоновое содержание свинца в атмосферных осадках Грузии составляет 1,6-2,0 мкг/д, расчетные и экспериментально полученные величины близки (табл. 1).

Расчеты показывают, что золотой принос свинца в результате АВО примерно на два порядка уступает его содержанию в 10 см слое почв Кахетии. Если допустить, что весь свинец реагента будет осаждаться на территории Алазанской долины (что мало вероятно), то через 100 лет в почвах его содержание с 20 мкг/г увеличится до 20,2 мкг/г.

Геохимическими реперами на содержание свинца и серебра в окружающей среде Алазанской долины и оз. Севан, поставленными до начала работ по АВО, не располагаем. Лишь содержание йода было определено в осадках Алазанской долины (среднее 3,7 мкг/л [3]). На этом фоне влияние техногенного фактора на содержание йода в атмосферных осадках очевидно, так как в сезонных противогололедных работах оно, в среднем, составляет 11,7 мкг/л [4]. По содержанию свинца и йода атмосферные осадки, подвергшиеся и не подвергшиеся активному воздействию, четко дифференцированы (свинец 12,4 и 6,3 мкг/л, йод 14,2 и 8,6 мкг/л [4]).

Методы анализа «изолированных» проб, а также изучение радиального распределения свинца в почвах влияния техногенного фактора не показали.

Распределение свинца, серебра и йода было изучено и в районах сравнения (табл. 1 и 2). Интерпретация полученной фактической информации не представляет трудности.

Комплексная оценка результатов активных воздействий на облака однозначно показывает увеличение элементов, входящих в состав реагента в атмосфере, атмосферных осадках, частично и в поверхностных водах. Однако, ПДК не превышает. Увеличение концентрации свинца, серебра и йода в других объектах окружающей среды нами не обнаружено.

Несмотря на вышесказанное, с целью снятия психологической нагрузки с населения регионов, обхваченных работами по АВО, и исключения возможных последствий в отдаленном будущем желательно ускорить работы по разработке и внедрению менее токсичных, эффективных реагентов.

Таблица 1

Содержание свинца в объектах окружающей среды Алазанской долины

Объекты	Размерность	Алазанская долина		Западная Грузия		Окрестности г. Тбилиси	
		п*	Средн.	п	Средн.	п	Средн.
Атмосферные осадки	мкг/л	276	7,7	36	1,6	39	2,7
Поверхностные воды	мкг/л	11	1,3	58	1,1	10	1,0
Взвесь речных вод	мкг/г	8	25	28	54	3	56
Осадки речных вод	мкг/г	4	22	10	28	—	—
Подземные воды	мкг/л	12	1,5	77	1,4	6	1,2
Почвы	мкг/г	40	2,0	7	18	8	98
Зерновые	мкг/г	42	0,3	10	0,4	4	1,1
Вино	мкг/л	10	3,8	6	3,6	—	—

\* п — число проб

Регион	Число прсб	мкг/л	
		$A_g^+$	$I^-$
<b>Атмосферные осадки</b>			
Бассейн оз. Севан	8	0,03	4,4
Другие районы	6	0,01	3,6
<b>Поверхностные воды</b>			
Озеро Севан	21	0,07	17,9
Притоки озера Севан	22	0,07	9,2
Другие реки Армении	10	0,05	9,1
Реки и озера Грузии	17	0,05	8,8

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Т. И. Тр. ВГИ, вып. 51, 127 (1982)
2. Супаташвили Г. Д. Геохимия, № II, 1734 (1981)
3. Супаташвили Г. Д. Тр. ТГУ, т. 104, 109 (1964)
4. Супаташвили Г. Д., Карцивадзе А. И. и др. Тр. ТГУ, т. 178, 15 (1976)

ბ. სუპატაშვილი, ბ. ასამბაძე, ჯ. გურჯია, ნ. ლორია

**ღრუბლებზე აქტიური ზემოქმედების შედეგად გარემოს გაბინ-  
ჟირების შესწავლისა და შეფასების მეთოდები**

რეზიუმე

ატმოსფერული პროცესების რეგულირების მიზნით პრაქტიკაში ფართოდ გამოიყენება ღრუბლებზე აქტიური ზემოქმედების მეთოდები. ამ მიზნით ატმოსფეროში შეჰყავთ ვერცხლის ან ტყვიის იოდიდის პირობოლები. ნაშრომში აღწერილია მეთოდები, რომელთა საშუალებით შესაძლებელია რეაგენტის შემადგენლობაში შემავალი ელემენტებით გარემოს გაბინჟირების ხარისხის შესწავლა და შეფასება.

G. D. SUPATASHVILI, G. D. ASAMBADZE, ZH. G. GURJIA,  
N. V. LORIA

**THE METHODS OF STUDIES AND APPRECIATION OF THE  
DEGREE OF POLLUTION OF SURROUNDINGS AS A RESULT  
OF ACTIVE INFLUENCE ON CLOUDS**

Summary

Methods of studies, revelation and appreciation of pollution of the objects of surrounding (atmosphere atmospheric precipitation, surface-water, soil, etc) with lead and silver coming into the biosphere as a result of active influence on clouds are described.



## МАТЕРИАЛЫ ПО ГИДРОХИМИИ ЛЕДНИКОВ КАВКАЗА

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

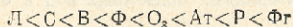
Ледники покрывают около  $1,6 \cdot 10^7$  км<sup>2</sup> суши и содержат до  $2,7 \cdot 10^7$  км<sup>3</sup> пресной воды [1]. Запасы законсервированной в ледниках воды в 1000 раз превышают годовой сток рек мира. При ожидаемом остром дефиците чистой пресной воды ледники рассматриваются как первостепенные источники влаги, эксплуатация которых является делом недалекого будущего.

Общая площадь ледников Кавказа составляет 1640 км<sup>2</sup> [2]. Неопределима их роль в балансировании стока речных вод горных регионов. Доля ледникового питания в стоке рек Большого Кавказа составляет 14-47 % [2]. Имея крайне низкую минерализацию и большую амплитуду внутрисуточного и внутригодового колебания расхода, ледниковые потоки определяют химический состав рек высокогорных и горных районов. Поэтому исследование химического состава ледников и ледниковых рек представляет актуальную задачу теоретической и практической гидрохимии.

За 1960—1980 гг. нами были проведены серии гидрохимических исследований ледниковых вод и рек южного склона Кавказа и некоторых других районов. Полученные нами результаты представляют определенный практический интерес и пополняют скудный банк информации по гидрохимии ледников.

Пробы льда и фирна брали специальным хромированным буром. Химическому анализу подверглись также пробы вод, текущие в термоэрозийных руслах (ледниковые ручьи) и заполняющие ледниковые трещины (ледниковые озера), а также жидкие атмосферные осадки, собранные в районе ледников. Пробы хранились в полиэтиленовых сосудах. За исключением рН и  $\text{HCO}_3^-$  - все компоненты определены в концентратах, полученных выпариванием проб.

Полученная нами информация однозначно доказывает ультрапресность ледниковых вод и низкую минерализацию вод ледниковых рек (табл. 1 и 2). По росту солесодержания ледниковые воды располагаются в ряду:



Некоторые аномалии в распределении суммы ионов ( $\Sigma$ ) в этом ряду нами были объяснены деминерализацией и фракционированием веществ при трансформации твердых атмосферных осадков в фирн и лед [3].

Несмотря на многие общие черты в распределении солевого содержания, каждый ледник имеет свою особенность (табл. 3). Определяющим фактором является степень загрязнения ледника моренами. Естественно, решающее значение имеет также химико-минералогический и гранулометрический состав морен. Тесная связь содержания  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , а также величины  $\Sigma$  с содержанием твердых веществ в льдах очевидна (рис. 1; коэффициенты корреляции  $r$  0,86-0,98).

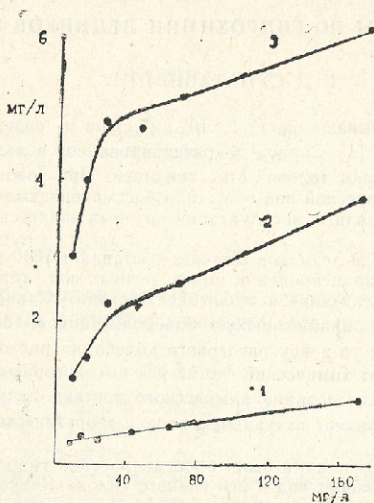


Рис. 1. Зависимость содержания  $\text{Ca}^{2+}$  (1)  $\text{HCO}_3^-$  (2) и суммы главных ионов (3) от содержания твердых веществ в льдах.

Средняя минерализация вод ледниковых рек составляет 33,4 мкг/л, при крайних значениях 13,6—120,9 мкг/л (табл. 1 и 2), величину  $\Sigma$  определяет загрязненность ледника моренами и расход вод ледниковой реки. Внутрисуточное распределение солевого содержания в ледниковых реках выражено четко (табл. 4, рис. 2). Минимальному расходу воды (3-9 ч.) соответствует максимальное значение  $\Sigma$ , максимальному расходу (15-21 ч.) — минимальное содержание. Обратная связь между гидрологическим и гидрохимическим параметром является результатом внутрисуточного изменения соотношений ультрапресных ледниковых и сравнительно минерализованных подземных вод в балансе ледниковой

реки. По той же причине внутрисуточное изменение  $\Sigma$  ледниковых рек в ясную, теплую погоду выражено более четко, чем в пасмурную (рис. 2).

Речные воды высокогорных районов ледникового питания отличаются высокой мутностью (табл. 5). Твердая фаза вод представлена средне- и крупноалевритовой фракциями с повышенным содержанием кварца и обломочного материала (доля диоксида кремния во взвеси составляет 60-67 %).

В зависимости от физико-географических и гидрологических условий мутность вод колеблется в широком интервале. Соответственно меняется и количество элементов, транспортируемых рекой во взвешенном виде. Определенное представление о масштабах твердофазной миграции некоторых элементов ледниковыми реками можно получить по данным таблицы 5. Сравнением данных таблиц 2 и 5 получаем, что

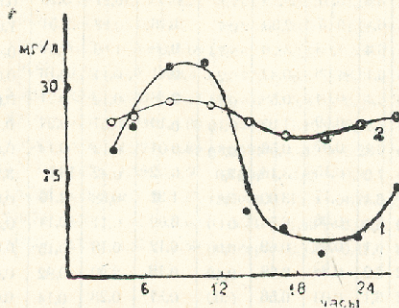


Рис. 2. Внутрисуточное изменение величины  $\Sigma$  в ясную (1) и пасмурную (2) погоду.

во взвешенном виде с бассейна рек выносятся 16—20 раз больше натрия, кальция и магния, чем в растворенном. Доля взвешенных форм кремния, алюминия и железа будет гораздо больше, так как основной формой миграции этих элементов является взвешенная форма.

Кафедра аналитической химии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Қалесник С. В. Очерки гляциологии. М., 1963.
2. Владимиров Л. А., Шакарашвили Д. И., Габричидзе Т. И. Водный баланс Грузии. Тбилиси, 1974.
3. Супаташвили Г. Д. Геохимия, № 11, 1734 (1981).

Ледник	Вид пробы	Количество проб	мг/л										Индекс воды
			PH	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма ионов		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Адиши	Ат*	6	6,3	1,15	4,27	11,4	0,10	2,42	1,63	1,49	22,3	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	Л	12	6,0	0,06	0,48	0,05	0,16	0,12	0,15	0,05	1,07	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	В	20	6,0	0,04	0,74	0,15	0,14	0,18	0,18	0,07	1,50	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	О <sub>2</sub>	8	6,1	0,15	1,55	0,63	0,13	0,52	0,40	0,09	3,47	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	С	2	6,2	0,06	0,80	0,00	0,08	0,12	0,19	0,07	1,32	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	Фг	2	6,8	0,31	3,15	17,8	0,33	0,91	5,20	0,92	23,7	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	Р	4	6,3	0,07	2,30	10,7	1,16	0,98	2,51	1,08	18,8	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
Чалати	Ат	4	6,4	1,03	3,26	8,73	0,05	1,89	2,41	0,46	17,9	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	Л	8	6,1	0,08	0,42	0,20	0,11	0,11	0,16	0,05	1,13	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	В	13	6,1	0,04	0,58	0,24	0,18	0,14	0,21	0,06	1,45	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	О <sub>2</sub>	7	7,3	0,09	1,95	0,15	0,10	0,57	0,22	0,12	3,20	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	С	1	6,1	0,07	0,56	0,00	0,04	0,12	0,14	0,03	0,96	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	Фг	2	7,2	0,15	3,16	57,0	0,32	0,42	13,5	3,39	76,4	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	Р	7	6,4	0,17	3,00	5,01	1,32	0,68	2,16	0,68	13,6	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
Чагини	Л	3	6,1	0,06	0,53	0,00	0,09	0,11	0,14	0,04	0,97	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	В	2	6,1	0,04	0,69	0,00	0,12	0,18	0,15	0,04	1,22	С <sub>11</sub> <sup>Ca, Na</sup>	
	О <sub>2</sub>	2	6,2	0,28	9,68	0,42	0,18	2,90	0,82	0,65	14,9	С <sub>11</sub> <sup>Na</sup>	
	С	2	6,1	0,03	0,56	0,00	0,37	0,23	0,14	0,06	1,39	С <sub>11</sub> <sup>Na</sup>	
	Фг	2	6,5	0,31	0,50	4,39	не опр.	0,80	0,81	0,30	7,11	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
Бангуряни	В	2	6,4	0,04	0,36	1,58	не опр.	0,06	0,37	0,17	2,58	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	С	1	6,3	0,06	1,50	0,93	не опр.	0,85	0,10	0,03	3,57	С <sub>11</sub> <sup>Na</sup>	
	Фг	2	6,0	1,20	1,80	12,8	0,11	1,95	1,55	1,16	20,8	С <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>	
Халде	Л	4	6,4	0,25	0,78	2,13	0,26	0,24	0,37	0,36	4,39	С <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>	
	В	6	6,4	0,19	1,10	0,48	0,11	0,22	0,41	0,14	2,65	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	Р	18	7,0	0,37	5,30	16,8	3,02	1,70	3,86	2,66	34,2	С <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>	
	Фг	2	6,3	0,23	1,26	1,13	0,12	0,21	0,56	0,20	3,71	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
Лехзири	Л	3	6,3	0,23	1,26	1,13	0,12	0,21	0,56	0,20	3,71	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	В	3	6,5	0,06	0,75	2,85	не опр.	0,00	0,73	0,34	4,73	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
Касеби	Р	1	7,3	0,04	1,82	9,70	не опр.	0,76	1,35	1,21	14,9	С <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>	
Квиши	Р	9	6,8	0,20	2,80	11,8	не опр.	0,64	3,10	0,93	20,3	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
Лайла	Р	1	6,9	0,24	8,24	33,9	не опр.	3,50	8,70	2,16	56,7	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
Гергети	Ат	12	6,0	1,03	2,33	5,60	не опр.	2,33	1,23	0,25	12,3	С <sub>11</sub> <sup>Na</sup>	
	Л	11	6,2	0,32	0,41	0,05	0,45	0,24	0,33	0,05	1,85	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	В	21	6,2	0,20	0,61	0,42	1,30	0,57	0,60	0,18	3,88	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
	О <sub>2</sub>	3	6,6	0,36	0,18	1,08	1,47	0,18	0,84	0,24	4,55	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>	
С	5	6,7	0,30	1,31	0,83	0,55	0,34	0,33	0,12	4,33	С <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>		

\* — обозначения расшифрованы в таблице 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Девдораки	Р	4	6,9	0,49	3,07	10,5	12,1	6,51	2,34	1,61	36,6	Ca <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
	Фг	4	6,7	1,42	5,15	1,99	8,47	2,28	10,5	0,72	30,5	Ca <sub>11</sub>
	Л	6	7,0	0,85	1,68	0,96	0,37	0,96	0,94	0,24	6,00	Ca <sub>11</sub>
	В	8	7,0	0,19	0,79	1,52	0,66	0,13	0,84	0,41	4,54	Ca <sub>11</sub>
Майли	Р	2	8,3	1,18	5,48	78,2	6,80	1,56	22,9	4,81	120,9	Ca <sub>11</sub>
	Л	4	6,6	0,47	0,57	1,31	0,15	0,33	0,45	0,15	3,43	Ca <sub>11</sub>
	В	3	5,9	0,24	0,60	0,00	0,27	0,48	0,30	0,00	1,89	S <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
Майлское плато	С	2	7,0	0,10	0,24	1,50	0,00	0,46	0,22	0,12	2,64	Ca <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
	Р	1	7,6	0,11	2,00	8,59	3,83	0,60	3,86	1,12	20,1	Ca <sub>11</sub>
	Л	17	6,7	0,29	0,49	1,51	0,05	0,25	0,44	0,15	3,18	Ca <sub>11</sub>
Чанчахи	В	2	5,1	0,54	1,15	1,52	не опр.	0,72	0,45	0,16	4,5	CS <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
	Р	3	6,2	0,40	4,90	25,3	не опр.	3,78	4,97	1,48	41,2	Ca <sub>11</sub>
Буба	Л	2	5,72	0,06	1,15	2,27	не опр.	0,15	1,00	0,10	4,73	Ca <sub>11</sub>
	В	3	5,75	0,62	1,76	10,1	не опр.	0,90	1,25	1,78	16,4	Ca <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>
	Оз	1	5,61	1,82	1,50	0,00	не опр.	0,10	0,86	0,44	4,72	Cl <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>
Тбилиси	Фг	1	6,87	0,70	10,0	90,3	не опр.	8,3	18,3	8,7	136,3	Ca <sub>11</sub>
	Л	5	6,08	0,34	1,63	0,47	не опр.	0,8	0,30	0,05	3,62	S <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
	В	3	6,24	0,21	1,88	1,60	не опр.	1,10	0,31	0,10	5,20	S <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
	С	4	6,32	0,18	1,22	0,68	не опр.	0,61	0,26	0,05	3,00	S <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
	Ф	15	6,23	0,40	1,58	0,66	не опр.	0,85	0,33	0,09	3,91	S <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
Киртышо	Фг	1	6,38	0,11	42,0	7,68	не опр.	1,30	4,20	12,5	67,8	S <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>
	Р	2	6,74	0,70	1,40	8,90	0,24	1,45	8,00	0,70	16,4	Ca <sub>11</sub>
Ак-тру (Алтай)	Л	9	6,20	0,35	1,67	2,50	не опр.	0,72	0,47	0,29	6,10	Ca <sub>11</sub> <sup>Na</sup>

Таблица 2

## Химический состав ледниковых вод

Воды	Обозначение вод	Количество проб	мг/л								Индекс воды	
			pH	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		сумма ионов
Атмосферные осадки	Ат	25	6,1	1,08	2,89	5,77	0,96	2,24	1,55	0,73	15,2	Ca <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
Снег и снежники	С	20	6,5	0,16	1,22	0,72	0,31	0,40	0,45	0,12	3,38	S <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
Фирн	Ф	15	6,2	0,40	1,58	0,66	не опр.	0,85	0,33	0,09	3,91	S <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
Лед	Л	78	6,4	0,27	0,58	0,92	0,19	0,32	0,40	0,12	2,80	Ca <sub>11</sub>
Ледниковые ручьи	В	86	6,2	0,15	0,78	0,90	0,54	0,34	0,53	0,22	3,46	SCa <sub>11</sub>
Ледниковые озера*	Оз	21	6,7	0,25	2,29	0,48	0,33	0,69	0,46	0,19	4,69	S <sub>11</sub> <sup>Na</sup>
Фирн грязный	Фг	10	6,8	0,74	8,52	25,6	4,41	2,44	8,59	2,57	52,9	Ca <sub>11</sub>
Ледниковые реки	Р	44	6,9	0,86	4,32	16,9	3,54	2,00	4,28	2,00	33,4	Ca <sub>11</sub>
Водные вытяжки морен	—	4	6,8	2,55	3,80	45,4	3,00	4,70	4,30	6,73	70,5	Ca <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>



Величины  $\Sigma_{\text{и}}$  ледниковых вод ледников Кавказа

Ледник	$\Sigma_{\text{и}}$ , мг/л					
	Л	В	Оз	С	Фг	Р
Адиши	1,07	1,50	3,47	1,32	28,7	18,8
Чалати	1,13	1,45	3,20	0,96	78,4	13,6
Бангурнани	7,11	2,58	—	3,57	—	—
Халде	4,59	2,40	—	—	—	34,2
Гергети	1,85	3,88	3,46	4,33	50,5	36,6
Девдораки	3,43	5,54	—	—	—	120,9
Майли	3,43	1,89	2,64	—	—	23,1
Буба	4,73	16,40	4,72	—	147,3	—
Тбилиси	3,62	5,20	3,00	—	67,8	—

Таблица 4

Внутрисуточное распределение химического состава ледниковой реки Квиши

Время суток, часы	рН	мг/л								Индекс воды
		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	$\Sigma_{\text{и}}$	
1	6,53	0,08	2,48	11,3	7,60	0,92	2,16	2,90	27,3	C <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>
3	6,82	0,14	2,64	14,3	4,18	0,70	1,39	5,20	28,6	C <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>
6	6,60	0,21	3,00	12,8	8,00	0,12	2,03	4,78	32,0	C <sub>11</sub> <sup>MgCa</sup>
9	6,62	0,19	4,40	12,8	6,84	0,25	2,70	5,10	32,3	C <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>
12	6,40	0,08	3,10	10,4	4,10	0,53	1,26	4,40	23,8	C <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>
15	6,70	0,30	1,90	12,8	2,28	1,82	1,59	2,34	23,0	C <sub>11</sub> <sup>Mg</sup>
18	6,48	0,12	2,30	10,7	3,11	0,60	1,26	3,60	21,7	C <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>
21	6,35	0,21	2,64	9,45	4,60	0,44	1,86	3,30	22,5	C <sub>11</sub> <sup>Ca</sup>
24	6,58	0,12	3,00	11,3	4,71	0,53	2,10	3,56	25,3	C <sub>11</sub> <sup>CaMg</sup>

Таблица 5

Мутность (Q) и содержание взвешенных форм элементов в речных водах ледникового питания

Река-пункт	мг/л							
	Q	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
Терек-Трусо	1554	432	139	28	73	13	27	23
Мна-устье	1620	513	122	57	70	25	36	20
Чхера-устье	6100	1897	404	171	190	70	73	66
Девдораки-устье	2200	690	140	120	43	41	45	19
Долра-Бечо	572	178	29	13	10	7	10	11
Буба-Шови	3100	903	185	142	79	44	45	42

მასალეზი კავკასიის მყინვარების ჰიდროქიმიაში

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია კავკასიონის მყინვარების, მყინვარული წყლების და მდინარეების (300 სინჯი), აგრეთვე მყინვარებისა და მდინარეების წყალში შეტენიარებული ნივთიერებების მაკროქიმიური შედეგნილობა.

G. D. SUPATASHVILI

MATERIALS FOR HYDROCHEMISTRY OF GLACIERS OF THE CAUCASUS

Summary

The chemical constitution of: glaciers, glacial waters and rivers of Caucasus (more than 300 tests) and the substances suspended in glaciers and glacial rivers were studied. The factual material of obtained results is adduced.

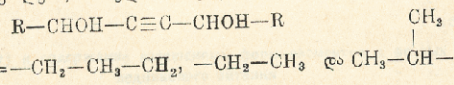
**კალიუმის ტუტის გამოყენებით მეორადი და მეორად-მესამადი აცეტილენური γ-გლიკოლების სინთეზი და მათი თვისებები**

შ. მ. მ. მ. მ.

კალიუმის ტუტის გამოყენებით აცეტილენის რიგის სპირტებისა და გლიკოლების სინთეზა და რეაქციის ქიმიზმის ახსნას შეეძლება მთელი რიგი გამოკვლევები [1—5].

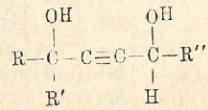
ლიტერატურის გაცნობიდან სჩანს, რომ მეორადი და მეორად-მესამადი აცეტილენური γ-გლიკოლების მიღებას საწარმოო მეთოდი ვერ კიდევ არ არის დამუშავებული. ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვემუშაებინა მოდიფიცირებული მეთოდი აღნიშნული ტიპის ნაერთების მისაღებად. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ მეორადი გლიკოლების მისაღებად საჭიროა უბირველესად ნომზადდეს კალიუმის აცეტილენიდი (ან შესაძლებელია კომპლექსი [6]), რათა შეიქმნას ისეთი პირობები, რომ აღდგებიდეს სხვა გარდაქმნებს ტუტე არეში წინ უსწრებდეს რეაქცია კალიუმის აცეტილენიდან. აღნიშნულ პირობებში იგულისხმება კალიუმის ტუტის ზედაპირი და რაოდენობა, ტემპერატურის რეგულირება, აცეტილენის რაოდენობა და გატარების სიჩქარე, გამხსნელის შერჩევა, აღდგომის დამატების ხანგრძლივობა და სხვა.

კალიუმის ტუტის გამოყენებით სინთეზირებული იყო მეორადი აცეტილენური γ-გლიკოლები, რომელთა ზოგადი ფორმულაა:



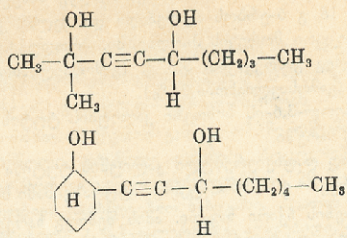
აღსანიშნავია, რომ მძრის აღდგომიდან ვერ შეეძლოთ ვერც კარბინოლისა და ვერც გლიკოლის მიღება.

მოუხედავად იმისა, რომ აღდგომები უნელად მონაწილეობენ ა. ფავორსკის რეაქციაში, ჩვენ ზოგადი პირობის შექმნით შევძელით მეორად-მესამადი აცეტილენური γ-გლიკოლების სინთეზი, რომელთა ზოგადი ფორმულაა:



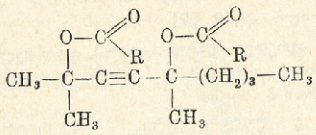
სადაც:  $R = -CH_2$  და  $-C_2H_5$ ;  $R' = -CH_2$   
 $R'' = -CH_2-CH_2-CH_2$  და  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ .

მაგნიორგანული ნაერთების გამოყენებით კი [7] სინთეზირებული იყო შემდეგი გლიკოლები:



ჩვენს მიერ აღრე იყო დადგენილი [8], რომ პირველადი აცეტილენური γ-გლიკოლების ეთერიფიკაცია კარგად მიმდინარეობს გლიკოლებზე კარბონ-მეფების მოქმედებით, თუ კატალიზატორად გამოვიყენებთ პ-ტოლუოლსულფომეფის.

აღნიშნული მეთოდით 2-მეთილდეკინ-3-დიოლ, 2,5-ზე ნ-ვალერიანმეფისა და ნ-კაპრონმეფის მოქმედებით პირველადი სინთეზირებული შესაბამისი სრული ეთერები:



სადაც:  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$  და  $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2$ .

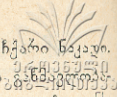
**ექსპერიმენტული ნაწილი**

დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სინთეზი კალიუმის ტუტის გამოყენებით დიეთილეთერის არეში.

ჩვეულებრივად მომზადებულ სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 90 გ კარგად დაფხვიერებული კალიუმის ტუტე, 150 მლ აბსოლუტური ეთერი და მუდმივი მორევის პირობებში 2 საათის განმავლობაში გავატარეთ დაახლოებით 24 ლიტრი აცეტილენი. ნარევი გავაცივეთ  $-10 \sim -12^\circ\text{C}$ -ზე და შემდეგ ერთი საათის განმავლობაში წვეთწვეთობით დავამატეთ 24 გ ახლად გადადენილი ნ-ერბოს ალდეჰიდი გახსნილი ტოლ მოცულობა ეთერში. ნარევი გაყვილდა და გასქელდა. მიღებული პროდუქტი დავამუშავეთ წყლით, გამოვწვლილეთ ეთერით, დავაყოვნეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატზე. ფრაქციონირების შედეგად გამოვყავით დეკინ-5-დიოლ-4,7. გამოსავლიანობა 9,1 გ (32%). დუდილის ტემპერატურა  $129-131^\circ\text{C}$ , 3 მმ;  $d_4^{20}$  0,9594;  $n_D^{20}$  1,4602; MR ნაპოვნი 49,00; MR გამოთვლილი 49, 61. ჰექსინ-1-ოლ-3 მივიღეთ უმნიშვნელო რაოდენობით.

დეკინ-5-დიოლ-4,7-ის სინთეზი კალიუმის ტუტის გამოყენებით ტეტრაჰიდროფურანის არეში.

ჩვეულებრივად მომზადებულ კოლბაში მოვათავსეთ 84 გ კარგად დაფხვიერებული კალიუმის ტუტე, დავატარეთ ტეტრაჰიდროფურანით და ოთახის



ტემპერატურაზე 4 საათის განმავლობაში ვატარეთ აცეტილენის ჩქარი ნაკადი. ნარევი გავაცივეთ — 10 ~ — 12°C-ზე, შემდეგ ნახევარი საათის განმავლობაში დავამატეთ 18 გ 6-ერბოს აღდეჰიდი და კვლავ ვატარებდით აცეტილენს მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში. პროდუქტის ცნობილი წესით დანუშვების შემდეგ გამოვყავით 3,3 გ. (გამოსავლიანობა 14%) გლიკოლი და ბექსინ-1 ოლ-3 (გამოსავლიანობა 34%).

ოქტინ-4-დიოლ-3,6-ის სინთეზი კალიუმის ტუტის გამოყენებით ტეტრაპიდროფურანის არეში.

84 გ კარგად დაფხვიერებული კალიუმის ტუტისა და 100 მლ ტეტრაჰიდროფურანის ნარევი 40—50°C ტემპერატურაზე სამი საათის განმავლობაში ვატარეთ აცეტილენის ჩქარი ნაკადი. ამის შემდეგ ნარევი გავაცივეთ — 10 ~ — 12°C-ზე ყინულისა და სუფრის მარილის ნარევით და ნახევარი საათის განმავლობაში დავამატეთ 9,7 გ პროპიონის აღდეჰიდი, გახსნილი—ტოლ მოცულობა ტეტრაპიდროფურანში, თან ვატარებდით აცეტილენს. ნარევი გაქვილდა და მიიღო მუქი ყვითელი ფერი. აღდეჰიდის დამატების დამთავრების შემდეგ, მუდმივი მორევის პირობებში, აცეტილენი კიდევ ვატარეთ ერთი საათის განმავლობაში. პროდუქტის ცნობილი წესით დანუშვების შემდეგ, გამოვყავით გლიკოლი — ოქტინ-4-დიოლ-3,6. გამოსავლიანობა 2,4 გ (10,6%). დუღილის ტემპერატურა 128—130°C, 8 მმ;  $d_4^{20}$  0,9603;  $n_D^{20}$  1,4688; MR ნაბოგნი 42,03; MR გამოთვლილი 42,59 [9].

გამოყოფილი იქნა აგრეთვე პენტინ-1-ოლ-3, გამოსავლიანობა 23%.

2,7-დიმეთილოქტინ-4-დიოლ-3,6-ის სინთეზი კალიუმის ტუტის გამოყენებით ტეტრაპიდროფურანის არეში.

აღებული იყო 84 გ კალიუმის ტუტე, 100 მლ ტეტრაპიდროფურანი; რომელშიც 4 საათის განმავლობაში ტარდებოდა აცეტილენი. ნახევარს 10—12°C-ზე ვაცივების შემდეგ დამატებული იქნა ახლად გადადენილი იზოერბოს აღდეჰიდი 18 გ (კარბად). საბოლოოდ მივიღებთ 2,7-დიმეთილოქტინ-4-დიოლ-3,6. გამოსავლიანობა 2 გ (5,2%). იგი თეთრი კრისტალური ნივთიერებაა. ლღობის ტემპერატურა 104—106°C. მიღებული იქნა აგრეთვე 2-მეთილოქტინ-1-ოლ-3. გამოსავლიანობა 6 გ (24,3%). დუღილის ტემპერატურა 131—133°C;  $d_4^{20}$  0,8814;  $n_D^{20}$  1,4360; MR ნაბოგნი 29,43; MR გამოთვლილი 28,71 [10].

2-მეთილოქტინ-3-დიოლ-2,5-ის სინთეზი.

სამყელა კოლბაში მოვთავსებთ 56 გ კარგად დაფხვიერებული ტექნიკური კალიუმის ტუტე, დავუარეთ უწყლო ტეტრაპიდროფურანით, გავაცივეთ — 10 ~ — 12°C-ზე ყინულისა და მარილის ნარევით და 40 წუთის განმავლობაში წვეთოვნით დავამატეთ 15 გ დიმეთილაცეტილენილკარბინოლი გახსნილი ტოლ მოცულობა ტეტრაპიდროფურანში. შემდეგ 20 წუთის განმავლობაში დავამატეთ 14 გ ახლად გადადენილი 5-ერბოს აღდეჰიდი, გახსნილი ტოლ მოცულობა ტეტრაპიდროფურანში. მიღებული პროდუქტი დავაშუშავებთ წყლით, გამოვწვლილეთ ეთერით და გავაშრეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატით. ეთერისა და ტეტრაპიდროფურანის მოცილებისა და დაყოვნების შემდეგ, რეაქციის პროდუქტი საკმაოდ ძნელად გამოკრისტალდა. იგი გადავაკრისტალეთ ბენზოლიდან. მივიღეთ თეთრი წვრილკრისტალური ნივთიერება — 2-მეთილოქტინ-3-დიოლ-2,5. გამოსავლიანობა 4,8 გ (16%). ლღობის ტემპერატურა 103—104°C.

ნაპოვნი %: C 67,70; 67,88. H 9,92; 10,20.  
გამოთვლილი %: C 68,20; H 10,25.  
2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5-ის სინთეზი

ჩვეულებრივად მომზადებულ სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 56 გ კარგად დაფხვიერებული ტექნიკური კალიუმის ტუტე და დაფარეთ უწყლო ტეტრაჰიდროფურანით. ნარევი გავაცვივეთ ყინულ-მარილის ნარევით — 11 ~ — 12°C-ზე და წვეთწვეთობით 40 წუთის განმავლობაში დავამატეთ 14 გ დიმეთილაცეტილენილკარბინოლი, გახსნილი თანაბარ მოცულობის ტეტრაჰიდროფურანში. მექანიკური მორევა კვლავ ვრძელდებოდა 20 წუთის განმავლობაში. შემდეგ წვეთწვეთობით, დაახლოებით ნახევარი საათის განმავლობაში დავამატეთ ახლად გადადენილი 7 გ ნ-ვალერიანის ალდეჰიდი გახსნილი 20 მლ ტეტრაჰიდროფურანში. წარმოქმნილი ყვითელი ფერის სქელი პროდუქტი დავამუშავეთ ცნობილი წესით. მივიღეთ თეთრი კრისტალური ნივთიერება. გამოსავლიანობა 2 გ (17%). ანალიზით დადასტურდა, რომ იგი არის 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5, რომელიც ბენზოლიდან ვადაკრისტალების შემდეგ ლღვება 109—110°C-ზე. იგი თეთრი ხემსისებური კრისტალურია ნივთიერება.

ნაპოვნი %: C 70,08; 69,86. H 10,44; 10,32.  
გამოთვლილი %: C 70,58; H 10,58.  
3-მეთილნონინ-4-დიოლ-3,6-ის სინთეზი

ჩვეულებრივად მომზადებულ სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 68 გ კალიუმის ტუტე, 100 მლ ტეტრაჰიდროფურანი და ნარევი გავაცვივეთ — 10 ~ — 12°C-ზე ყინულისა და სუფრის მარილის ნარევით. წვეთწვეთობით 30 წუთის განმავლობაში დავამატეთ 18 გ მეთილეთილაცეტილენილკარბინოლი, გახსნილი 20 მლ ტეტრაჰიდროფურანში. ამის შემდეგ, 30 წუთის განმავლობაში დავამატეთ 24 გ ახლად გადადენილი ნ-ერბოს ალდეჰიდი, რომელიც გახსნილი იყო 20 მლ ტეტრაჰიდროფურანში. მიღებული ნარევის ცნობილი წესით დამუშავების შემდეგ ვამოვყავთ კრისტალები (ვადაკრისტალებული ბენზოლით), რომლის ღლბის ტემპერატურაა 105—107°C. გამოსავლიანობა 5 გ ანუ 15,7% გადანაგარშებული ალდეჰიდიდან. იგი აღმოჩნდა 3-მეთილნონინ-4-დიოლ-3,6, რომელიც წარმოადგენს ნემსისებურ კრისტალებს და კარგად იხსნება დიეთილეთერში, ტეტრაჰიდროფურანში, ძნელად ბენზოლში.

გამოთვლილი %: C 70,59; H 10,59.  
ნაპოვნი %: C 70,05; 69,78; H 10,34; 10,44.  
2-მეთილდეკინ-3-დიოლ-2,5-ის სინთეზი

ორ ლიტრიან სამყელა კოლბაში, რომელიც მომზადებული იყო მექანიკური სარევით, უკუმაციერთა და საწვეთი ძაბრით, მოვათავსეთ 17 გ მაგნიუმის ბერბუმელა, დაფარეთ აბსოლუტური ეთერით, ჩავაგდეთ იოდის კრისტალი და მუდმივი მორევის პირობებში წვეთწვეთობით დავამატეთ 77 გ ეთილბრომიდი გახსნილი ტოლ მოცულობა აბსოლუტურ ეთერში. ამის შემდეგ დავამატეთ 30 გ დიმეთილაცეტილენილკარბინოლი გახსნილი ტოლ მოცულობა ეთერში, ამის შემდეგ კი 72,4 გ ნ-კაპრონიმჟავას ალდეჰიდი. რეაქციის შემდეგ მიღებული პროდუქტი დავამუშავეთ შემყავებული წყლით, გამოვწვლილეთ ეთერით და დავაყოვნეთ ნატრიუმის სულფატზე ვისაუწყლოებლად.

ეთერის მოცილების შემდეგ, დარიჩენილი პროდუქტი გამოვხადეთ შემცო-



რებული წნევის ქვეშ. ფრაქციონირების შენდევ გამოცევით 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5. გამოსავლიანობა 17 გ (ანუ 23% გადაანგარიშებული ალდეჰიდზე). დულ ტემპერატურა 128—130°C, 2 მმ წნევაზე. იგი არის ბლანტი, მოყვითალო ფერის სითხე, აქვს არასასიამოვნო სუნი.  $d_4^{20}$  0,9404;  $n_D^{20}$  1,4599; MR ნაპოვნი 54,581; MR გამოთვლილი 55,246.

ნაპოვნი %: C 71,40; 71,30; H 11,30; 11,50.  
 გამოთვლილი %: C 71,74; H 10,87.  
 ნაპოვნი %: OH 18,03; გამოთვლილი %: OH 18,58.  
 1-[1'-ოქსიცელოპენსილ]ჰექსინ-1-ოლ-3-ის სინთეზი

24 გ მავნუქმისა და 110 გ ეთილბრომიდისაგან მომზადებულ გრანიარის რეაქტივს დავამატეთ 1[1'-ოქსიცელოპენსილ]აცეტილენი, ხოლო წარმოგზინილ პროდუქტს კი — 30 გ ნ-ერბოს ალდეჰიდი. მიღებული პროდუქტის ცნობილი წესით დამუშავების შემდეგ მივიღეთ სქელი სითხე, რომელიც დაყოვნების შემდეგ დაკრისტალდა. გადავაკრისტალეთ ბენზოლიდან და მივიღეთ 1-[1'-ოქსიცელოპენსილ]ჰექსინ-1-ოლ-3. იგი თეთრი ფერის კრისტალური ნივთიერებაა. ლღობის ტემპერატურა 91—92°C. გამოსავლიანობა 75%.

ნაპოვნი %: C 73,24; 72,28; H 10,55; 10,32.  
 გამოთვლილი %: C 73,47; H 10,20.  
 ნ-ვალერიანმჟავის 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5-ის სრული ეთერის სინთეზი.

ჩვეულებრივად მომზადებულ სამყელა კოლბაში მოვითავსეთ 5 გ 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5 14 გ ნ-ვალერიანის მჟავა და 0,5 გ 3-ტოლუოლსულფომჟავა. მუდმივი მორევის ქვეშ ნარევი ვაცხელებთ 5 საათის განმავლობაში 90—100°C-ზე. მიღებული პროდუქტი გავანეიტრალეთ სოდიანი წყლით და გამოვწვლილეთ ეთერით. იგი გავაშრეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატზე. ეთერის მოცილების შემდეგ დარჩენილი პროდუქტი გამოვხადეთ შემცირებული წნევის ქვეშ და მივიღეთ ნ-ვალერიანმჟავის 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5-ის სრული ეთერი. იგი მუქი ყვითელი ფერის ძნელად მოძრავი სითხეა, აქვს არასასიამოვნო სუნი. გამოსავლიანობა 0,7 გ (ანუ 7,3% გადაანგარიშებული გლიკოლზე). დუღილის ტემპერატურა 146—148°C 2 მმ წნევაზე;  $d_4^{20}$  0,9700;  $n_D^{20}$  1,4591; MR ნაპოვნი 99,314; MR გამოთვლილი 100,484.

ნაპოვნი %: C 71,88; 72,15; H 9,49; 10,05.  
 გამოთვლილი %: C 71,59; H 10,23.  
 ნ-კაპრონმჟავას 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5-ის სრული ეთერის სინთეზი.

ჩვეულებრივად მომზადებულ სამყელა კოლბაში მოვითავსეთ 5 გ 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5, 16 გ ნ-კაპრონმჟავა და 0,5 გ 3-ტოლუოლსულფომჟავა. ნარევი მუდმივი მორევის პირობებში ვაცხელებთ 90—100°C-ზე 5 საათის განმავლობაში. მიღებული პროდუქტი დავანუშავებთ ცნობილი წესით. გამოვყავით ნ-კაპრონმჟავას 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5. იგი ყვითელი ფერის ძნელად მოძრავი სითხეა. გამოსავლიანობა 1,3 გ (10% გადაანგარიშებული ალდეჰიდზე). დუღილის ტემპერატურა 148—150°C 2 მმ წნევაზე;  $d_4^{20}$  0,9453;  $n_D^{20}$  1,4650; MR ნაპოვნი 111,402; MR გამოთვლილი 111,920.

ნაპოვნი %: C 72,20; 72,47; H 10,14; 10,26.  
 გამოთვლილი %: C 72,44; H 10,76.



1. შექმნილია კალიუმის ტუტის გამოყენებით მეორადი და მესამადი აცეტილენური  $\gamma$ -გლიკოლების სინთეზის მოდიფიცირებული მეთოდი;
2. შესწავლილია მეორად-მესამად აცეტილენურ  $\gamma$ -გლიკოლებზე კარბონ-მეჯვების ურთიერთქმედების რეაქციები პ-ტოლუოლსულფონმჟავას თანაობისას. პირველადია სინთეზირებული 2-მეთილდეკან-3-დიოლ-2,5-ის ნ-ვალერიან-მჟავასა და ნ-კაბრონმჟავას სრული ეთერები.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. А. Е. Фаворский, И. М. Скосаревский, ЖОХ, 1909, т. 32, стр. 659.
2. А. Т. Бабаши, Б. Акопян, Р. Тюли-Кемхян, ЖОХ, 1939, т. 9, стр. 163.
3. А. Д. Петров, Е. В. Митрофанова, ЖОХ, 1950, т. 20, стр. 273.
4. И. Н. Назаров, И. Л. Котляровский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ, 1953, т. 23, стр. 1900.
5. И. М. Гвердцители, Ш. Г. Микадзе, ДАН СССР, 1953, т. 89, стр. 861.
6. Л. А. Кондратьева, И. М. Потапова, И. П. Григина, Е. М. Глазунова, В. И. Никитин, ЖОХ, 1955, т. 23, стр. 2223.
7. В. С. Тетериц, А. П. Иванов, ЖОХ, 1937, т. 3, стр. 1629.
8. Ш. Г. Микадзе, ЖОРХ, 1965, т. 1, стр. 471.
9. А. И. Фаворская, ЖОХ, 1958, т. 28, стр. 1785.
10. Р. Я. Левина, ДАН СССР, 1956, т. 26, стр. 72.

Ш. Г. МИКАДZE

**СИНТЕЗ ВТОРИЧНЫХ И ВТОРИЧНО-ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ  $\gamma$ -ГЛИКОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ И ИХ СВОЙСТВА**

Резюме

Разработана модифицированная методика синтеза вторичных и вторично-третичных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей с использованием гидроксида калия. Изучены некоторые химические превращения синтезированных  $\gamma$ -гликолей.

SH. MIKADZE

**SYNTHESIS OF SECONDARY AND SECONDARY-TERTIARY ACETYLENIC  $\gamma$ -GLYCOLS BY MEANS OF POTASSIUM HYDROXIDE AND THEIR PROPERTIES**

Summary

The modification method of synthesis of secondary and secondary-tertiary acetylenic  $\gamma$ -glycols was elaborated by means of potassium hydroxide. Some chemical transformations of synthesised  $\gamma$ -glycols were carried out.

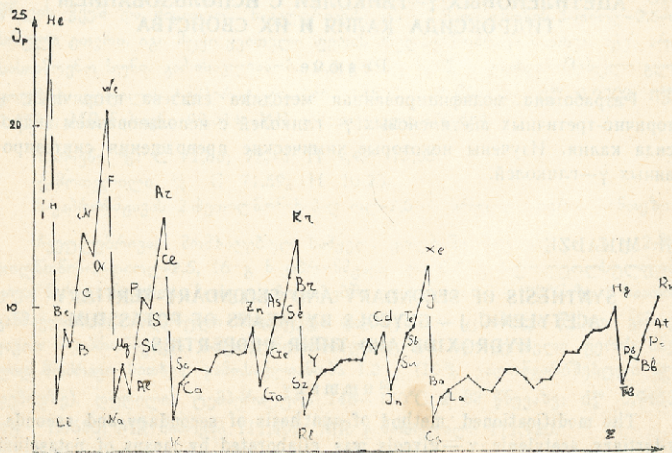


**ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დამოკიდებულება  
 მათი ატომური აღნაგობის სპეციფიკობაზე**

**3. პაციტადი**

ელემენტების ფიზიკური და ქიმიური თვისებები პერიოდულად იცვლება Z-ის ზრდასთან ერთად. პერიოდულობა ემთხვევა ელექტრონული გარსების დასრულებას და ახალი გარსების წარმოქმნას. ახალი გარსის წარმოქმნასთან ერთად სათავეს იღებს ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ცვალებადობის კიდევ ერთი პერიოდი.

ზემოხსენებული მოვლენის მიზეზი ატომის ელექტრონული გარსების აღნაგობაში მდგომარეობს. ყოველი ელექტრონის მატებასთან ერთად გარე შრეზე სულ უფრო და უფრო მყარი ხდება ამ შრის ენერგეტიკული მდგომარეობა ანუ, სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, — ელექტრონის „ამოგლეჯა“ შრიდან სულ უფრო დიდ ზემოქმედებას მოითხოვს. ბოლოს დგება ისეთი მინიმუმი, როდესაც ელექტრონის მოწყვეტა ატომიდან შეუძლებელი ხდება (ინერტული გაზები). ამის შემდეგ იწყება ახალი ელექტრონული შრის წარმოქმნა, რომელშიც



ნახ. 1.  $I_1$ -ის ცვლილება Z-ის ზრდასთან ერთად.

უკვე თვალნათლივ ჩანს თუ რა კავშირშია ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების პერიოდული ცვალებადობა მათ აღნაგობასთან.

ზემომოყვანილი მსჯელობა თვალნათლივ დასტურდება Jp-ს Z-გამსაზღვრავი კიდებულების გრაფიკზე (ნახ. № 1). ყოველი პერიოდის დაწყებას შეესაბამება Jp-ს მკვეთრი ვარდნა. ეს კანონზომიერება ბუნებრივია და სრულდება შეიდევე პერიოდისათვის.

უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ შესწავლულ ვარდნებთან ერთად გრაფიკზე ადგილი აქვს სხვა, შედარებით უფრო ნაკლები სიდიდის ვარდნებსაც.

დაკვირვება აჩვენა, რომ Jp-ს სიდიდის „მცირე შემცირებებსაც“ აქვს კავშირი ატომების ელექტრონული გარსების აღნაგობასთან; კერძოდ, ისინი გვხვდებიან იმ ელემენტებში, რომლებსაც აქვთ შემდეგი ვარე შრის აღნაგობა:  $nS^2np^1; nS^2np^4; nS^2(n-1)d^1$  ეს კანონზომიერება ზუსტად სრულდება ყველა შემთხვევაში. სავარაუდოა, რომ  $nS^2, np^3$  და  $nd^5$  სტრუქტურული მდგომარეობებიც იწვევს გარკვეულ ენერგეტიკულად მდგრადი სისტემების წარმოქმნას.

აღსანიშნავია, რომ რიგობრივი ნომრის ზრდასთან ერთად, სულ უფრო და უფრო ნაკლებად ხდება Jp-ს ვარდნა ახალი ელექტრონული გარსების წარმოქმნასთან ერთად. ანალოგიური ტენდენცია შეიმჩნევა „მცირე ვარდნების“ შემთხვევაშიც. თავიდან ისინი მკვეთრად ჩანს გრაფიკზე, მაგრამ Z-ის ზრდასთან ერთად მათი სიდიდე მცირდება და d ელემენტებისათვის მხოლოდ ზრდის შემცირებასდა აქვს ადგილი.

ანალოგიური მოვლენა ნაპოვნი იქნა ელემენტების ელექტროუარყოფითობების გადასინჯვის დროს.  $nS^2np^1; nS^2np^4; nS^2(n-1)d^1$  ვარე შრის ელემენტებისათვის შეიმჩნევა ამ ფუნდამენტალური სიდიდის შემცირება წინა ელემენტთან შედარებით, როდესაც ზოგადად ელექტროუარყოფითობა მონოტონურად იზრდება ერთი და იგივე პერიოდის ელემენტებისათვის.

V. A. KATSITADZE

### ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ КАЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ СПЕЦИФИКИ ИХ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ

#### Резюме

В статье дана новая информация о зависимости физико-химических качеств химических элементов от их строения. Научным исследованием выявлены новые факты о зависимости потенциала ионизации от строения атома.

V. KATSITADZE

### DEPENDENCE OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CHEMICAL ELEMENTS ON THEIR SPECIFIC ATOMIC STRUCTURE

#### Summary

The article gives new information about the dependence of the physical and chemical properties of the chemical elements from their construction. The scientific research made clear the new facts of dependence of ionization potential from the structure of atom.



**იონიზაციის პოტენციალთა გამოსათვლელი კორელაციური ფორმულები I—II პერიოდის ელემენტთათვის**

**8. კაციტადე**

იონიზაციის პოტენციალი წარმოადგენს ელემენტის ერთ-ერთ ფუნდამენტურ მახასიათებელს. I ცხრილში მოტანილია პერიოდული სისტემის პირველი ათი ელემენტის იონიზაციის პოტენციალთა მნიშვნელობა [1].

მიღებულია კორელაციური ფორმულები, რომელთა საშუალებითაც შესაძლებელია გამოითვლოს ცხრილში მოტანილი ელემენტების იონიზაციის პოტენციალები საშუალოდ 0,1 ევ სიზუსტით.

- $y = 13,6075x^2 + 0,0175x - 0,03$  (1)
- $y = 13,5965x^2 + 10,2485x + 0,736$  (2)
- $y = 3,449x^2 + 2,469x - 0,528$  (3)
- $y = 3,3835x^2 + 5,6785x + 0,258$  (4)
- $y = 3,485x^2 + 5,625x - 0,814$  (5)
- $y = 3,478x^2 + 7,903x - 0,119$  (6)
- $y = 3,47x^2 + 10,2x + 0,87$  (7)
- $y = 3,577x^2 + 10,635x - 0,598$  (8)
- $y = 3,539x^2 + 13,035x + 0,844$  (9)
- $y = 3,481x^2 + 15,288x + 2,983$  (10)

ეს ფორმულები შემდეგი პრინციპით შეიძლება გამოვიყენოთ: (1) ფორმულაში  $X=1$  მნიშვნელობის შეტანით მიიღება წყალბადის იონიზაციის პოტენციალი;  $X=2$  მნიშვნელობის შეტანით ჰელიუმის იონიზაციის მეორე პოტენციალი;  $X=3$  მნიშვნელობის შეტანით ლითიუმის იონიზაციის მესამე პოტენციალი და ა. შ. (2) ფორმულაში  $X=1$  მნიშვნელობის შეტანით მიიღება ჰელიუმის იონიზაციის პირველი პოტენციალი,  $X=2$  მნიშვნელობის შეტანით ლითიუმის იონიზაციის მეორე პოტენციალი და ა. შ. ამგვარად, (1)—(10) ფორმულიდან ყოველი სახდურავს ცხრილი I-ის შეაბამის დიაგონალზე მყოფი იონიზაციის პოტენციალების მნიშვნელობებს.

ცხრილ 2-ში მოცემულია იონიზაციის პოტენციალების ექსპერიმენტულად გაზომილი და კორელაციური ფორმულების საშუალებით გამოთვლილი მნიშვნელობები ნახშირბადატომისათვის.

თეორიული წარმოდგენები, რომლის საფუძველზეც მიღებულია (1)—(10) კორელაციური ფორმულები, საბოლოო დამუშავების სტადიაში იმყოფება.

ფიზიკური-ქიმიის კათედრა

პირველი ათი ქიმიური ელემენტის იონიზაციის პოტენციალთა მნიშვნელობები [1]

Z	ელ	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10
1	H	13,595									
2	He	24,58	54,4								
3	Li	5,39	75,62	122,42							
4	Be	9,32	18,21	153,85	217,66						
5	B	8,296	25,15	37,92	259,8	840,13					
6	C	11,264	24,376	47,86	64,48	391,99	489,84				
7	N	14,54	29,6	47,426	77,45	97,86	551,95	666,83			
8	O	13,614	35,15	54,93	77,39	113,87	185,08	739,11	871,12		
9	F	17,418	34,98	62,65	87,23	114,21	157,12	185,14	935,8	1101,8	
10	Ne	21,559	41,07	62,5	97,16	126,4	157,9	207,2	239,1	1195,4	1360,2

ცხრილი 2

ექსპერიმენტულად გაზომილი და თეორიულად გამოთვლილი იონიზაციის პოტენციალის მნიშვნელობები ნახშირბადისათვის

C <sub>ესპ.</sub>	11,264	24,376	47,86	64,48	391,99	489,84
C <sub>თ</sub>	11,264	24,376	47,745	65,532	391,891	489,945

ლიტერატურა

1. И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. Краткий справочник по химии.—Киев, „Наукова думка“, 1974.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика. Электродинамика.—М.: Наука, 1969.



**В. А. КАЦИТАДЗЕ**

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ  
ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
I—II ПЕРИОДА**

**Резюме**

Получены корреляционные формулы для вычисления всех потенциалов ионизации для некоторых химических элементов.

**V. KATSITADZE**

**CORRELATION FORMULAE FOR CALCULATING THE  
IONIZATION POTENTIALS OF THE ELEMENTS OF PERIODS I—II**

**Summary**

The formulae for calculation of all potentials of ionization for many elements with their ions, have been discovered.

შინაარსი

ბ. არევაძე, გ. სუპატაშვილი, მცენარეულ მასალაში ალემინის ფოტომეტრული განსაზღვრა ქრომატოგრაფიით	7
გ. მახარაძე, გ. სუპატაშვილი, გ. ვარშაღი, ბუნებრივ წყლებში მეთალების მიგრაციის ფორმების განსაზღვრის შესახებ	14
ბ. გვერდუიძე, ნ. რთველიაშვილი, თალიუმმემცველი ზოგადი ნაერთის სინთეზი გრინიარის რეაქციით და თალიუმის უშუალო შეყვანით ნახშირბად ბმასთან	17
გ. დლოტი, ი. ბეგიაშვილი, მ-გრულის ალკილირება I-ვისილციკლოპენტანოლ I-ით	24
გ. დლოტი, ე. ჩიქოვანი, ფენოლის კატალიზური ალკილირება მეთილფენილნილკარბინოლით	30
თ. გუნცაძე, ნ. ბუაჩიძე, β-ქლორთილიენილის ეთერის ურთიერთქმედება სილიციუმისა და გერმანიუმის ზოგადი ჰიდრიდთან	34
დ. ფარჯია, ლ. ჯიბლაძე, სალიცილის ალკილირება დამეთილ-და ფენილენილ კარბინოლებით ფოტორეაქციის თანდასწრებით	38
კ. კაციტაძე, თანაქვევდვის ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დამოკიდებულება-აღნაგობაზე	39
მ. გვერდუიძე, გ. გამზიანი, ორგანული ნაერთების ზაწერის აღებ-რეული მეთოდი	41
მ. ქარჩნაძე, რ. ტყეშელაშვილი, ლ. ხანანაშვილი, პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზი—მეთილ- და ფენილალსიქციოქსანური ოლიგომერების ანთონური პოლიმერდენსაციური თანაპოლიმერისაციით	50
ე. მარქარაშვილი, ლ. ხანანაშვილი, ე. ჩერნიშოვი, ც. ვარდოსანიძე, ვ. საფუშკინა, მ. ქანთარია, ბ. ტაბუნკო, თიფილშეპყველი აცეტოქსიორგანოსილანების და მათ საფუძველზე ორგანოსილოქსანების სინთეზი	56
მ. კობაძე, ნ. დაკაეა, მ. ხატიაშვილი, არომატული ნახშირწყალბადების ნარევის დაყოფა ხეობის ბუნებრივი კლინობიოლოგიის გამოყენებით	58
ე. გურჯია, გ. სუპატაშვილი, ტყეშელაშვილი, ბუნებრივ წყლებში	69
გ. სუპატაშვილი, გ. ასამბაძე, ე. გურჯია, ნ. ლორია, ღრუბლებზე აქტიური ზემოქმედების შედეგად გარემოს გაბინძურების შესწავლისა და შეფასების მეთოდები	74
გ. სუპატაშვილი, მასალები კავკასიის მყინვარების ჰიდროქიმიური	81
შ. შიგაძე, თალიუმის ტუტის გამოყენებით შერეული და მეთორადმესამადი აცეტილენური ფ-გლიკოლის სინთეზი და მათი თვისებები	82
კ. კაციტაძე, ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დამოკიდებულება მათი ატომური აღნაგობის სპეციფიურობაზე	88
კ. კაციტაძე, იონიზაციის პოტენციალი გამოსათვლელი კორელაციური ფორმულა I—II პერიოდის ელემენტთათვის	90

## СОДЕРЖАНИЕ

Н. Г. Аревадзе, Г. Д. Супаташвили, Фотометрическое определение алюминия в растительных материалах хромазуролом S в присутствии синтанола ДС-10	5
Г. А. Махарадзе, Г. Д. Супаташвили, Г. М. Варшад, О методах определения форм миграции металлов в природных водах	9
<u>И. М. Гвердцители</u> , Н. А. Ртвелашвили, Синтез некоторых таллий-содержащих соединений реакцией Гриньяра и прямым введением таллия в связь с углеродом	15
Г. Ш. Глойти, И. И. Бегнашвили, Алкилирование М-крезола 1-винилциклопентанолом	19
Г. Ш. Глойти, Э. Н. Чиковани, Каталитическое алкилирование фенола метилфенилвинилкарбинолом	25
Т. П. Гунцадзе, М. А. Буачидзе, Взаимодействие β-хлорэтилвинилового эфира с некоторыми гидридами кремния и германия	31
Д. С. Парджикия, Л. И. Джибладзе, Алкилирование салицилового альдегида диметил- и фенилвинилкарбинолом в присутствии H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	35
В. А. Кацитадзе, Зависимость физических и химических свойств элементов подгруппы от их строения	40
М. И. Гвердцители, Г. А. Гамзиани, Алгебраический способ записи органических соединений	44
М. Г. Карчхадзе, Р. Ш. Ткешелашвили, Л. М. Хананашвили, Синтез полиорганосилоксанов методом анионной поликонденсационной сополимеризации метил- и фенил- силсесквиоксановых олигомеров	45
Э. Г. Маркарашвили, Л. М. Хананашвили, Е. М. Чернышев, Ц. Н. Вардосанидзе, В. И. Савушкина, М. Л. Кантария, Б. М. Табенко, Синтез тиенилсодержащих ацетоксиорганосилоланов и органо-силоксанов на их основе	52
М. Н. Кобидзе, Н. С. Гачава, М. Ш. Хатнашвили, Разделение смесей ароматических углеводородов на природном клиноптилолите Хекордаула	62
Ж. Г. Гурджия, Г. Д. Супаташвили, Свинец в природных водах Грузии	63
Г. Д. Супаташвили, Г. Д. Асамбадзе, Ж. Г. Гурджия, Н. В. Лория, Методы изучения и оценки степени загрязнения окружающей среды в результате активных воздействий на облака	70
Г. Д. Супаташвили, Материалы по гидрохимии ледников Кавказа	75
Ш. Г. Микадзе, Синтез вторичных и вторично-третичных ацетиленовых γ-гликолей с использованием гидроксида калия и их свойства	87
В. А. Кацитадзе, Зависимость физико-химических качеств элементов от специфики их атомного строения	89
В. А. Кацитадзе, Корреляционные формулы для вычисления потенциалов ионизации для элементов I—II периода	92

## CONTENTS

N. Arevadze, G. Supatashvili. Photometric determination of aluminium in vegetable materials by means of chromasuroll S in the presence of sintanol DC-10 8	14
G. Makharadze, G. Supatashvili, G. Varshal, On the methods of determination of metal migration forms in natural waters	14
<b>I. Gverdsiteli, N. Rtveliashvili. Synthesis of some organothallium compounds by Grignard reaction and by direct interaction of <math>TiCl_3</math></b>	18
G. Glonti, I. Begiashvili. Alkylation of m-cresol by 1-vinylcyclopentanol-I	24
G. Glonti, E. Chikovani, Catalytic alkylation of phenol by methylphenyl-vinylcarbinol	30
T. Guntsadze, M. Buachidze. Action of chloroethylvinylether on some hydrides of silicon and germanium	34
D. Parjikia, L. Jibladze. Alkylation of salicyl aldehyde by dimethyl and phenylvinyl carbinol in the presence of phosphoric acid	38
V. Katsitadze. Dependence of the physical and chemical properties of elements of subgroups on their structure	39
M. Gverdsiteli, G. Gamziani. The algebraic method of registering organic compounds	44
M. Karchkhadze, R. Tkeshelashvili, L. Khananashvili. The synthesis of polyorganosiloxanes by the anionic polycondensational copolymerization of methyl and phenylsilsesquioxanic oligomers	51
E. Markarashvili, L. Khananashvili, E. Chernyshev, Ts. Vardosanidze, V. Savushkina, M. Kantaria, B. Tabenko. Synthesis of thienyl-containing acetoxyorganosilanes and organosiloxanes on their basis	56
M. Kobidze, N. Gachava, M. Khatiashvili, Separation of aromatic hydrocarbon mixtures on the natural clinoptilolit "Khekordzula"	62
Zh. Gurjia, G. Supatashvili. Lead in natural waters of Georgia	69
G. Supatashvili, G. Asambadze, Zh. Gurjia, N. Loria. The method of studies and determination of the degree of environmental pollution as a result of active influence on clouds	74
G. Supatashvili. Materials for the hydrochemistry of glaciers of the Caucasus	84
Sh. Mikadze. Synthesis of secondary and secondary-tertiary acetylenic $\beta$ -glycols by means of potassium hydroxide and their properties	87
V. Katsitadze. Dependence of physical and chemical properties of chemical elements on their specific atomic structure	89
V. Katsitadze. Correlation formulae for calculating the ionization potentials of the elements of periods I-II	90



Редакторы издательства: Л. А. Серсбренникова

Н. Д. Цагареншвили

Художественный редактор И. К. Чиквиндзе

Технический редактор Т. И. Пирцхелани

Корректоры: Ц. З. Молодини

М. П. Карселадзе

УЭ 14505. Подписано в печать 19.12.86. Бумага  $70 \times 108^{1/16}$

Усл. печ. л. 8,4. Уч. изд. л. 5,99. Тираж 300. Заказ 324

Цена 90 к.

Издательство Тбилисского университета,  
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 14.  
თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა,  
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 14.

Типография Тбилисского университета,  
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 1.  
თბილისის უნივერსიტეტის სტამბა,  
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 1.