თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
ИЗДАТЕЛЬСТВО ТБИЛИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА
TBILISI UNIVERSITY PRESS

ТРУДЫ ТБИЛИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА
PROCEEDINGS OF TBILISI UNIVERSITY
256

ХИМИЯ

CHEMISTRY

ТБИЛИСИ 1987 TBILISI

თბილისის უნივერსიტეტის შრომები
256

ქიმია

თბილისი 1987

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

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 ультрамикроколичеств 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 ультрамикроколичеств алюминия в пищевых продуктах растительного происхождения с помощью хромазурола S (ХАЗ) в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ). Ранее было установлено, что в присутствии НПАВ чувствительность и контрастность фотометрической реакции между алюминием и хромазуролом S заметно возрастает [1, 2]. Из испытанных с этой целью НПАВ одним из наилучших оказался синтанол ДС-10. Высокое значение молярного коэффициента погашения ($\varepsilon = 1{,}37 \cdot 10^5$ $\lambda = 655$ нм) даст 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 сожжения 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.

Хромазурол S не является специфичным реагентом, однако с помощью тиогликолевой кислоты возможно маскирование мешающих определению алюминия ионов [4]. Весьма ответственным фактором при фотометрическом определении алюминия хромазуролом S в присутствии НПАВ является pH раствора [2]. Оптимальное значение pH ($7{,}0 \pm 0{,}2$) можно установить с помощью буферного 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 1M CH_3COONH_4 с pH 7,0. Для маскирования мешающих ионов применяли тиогликолевую 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 приготовляли на бидистилляте 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. H_2SO_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°С. 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 тиогликолевой кислоты и объем раствора доводят водой примерно до 10 мл· Раствор в присутствии метилкрасного осторожно нейтрализуют 0,1—0,01 М NH_4OH, 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 постройки градировочного 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 разнотипных 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].

Таблица

Результаты определения алюминия (n=4)

Продукты	Al l, мкг			Разница		Содержание Al мкг/г	$\bar{x}$	Sr	$\pm\delta$
	Добавлено	Рассчитано	Определено	мкг	%				
Пшеница	0,0	—	1,1				0,0237	0,102	0,0052
	1,0	2,1	2,2	0,1	4,5	220			
Кукуруза	0,0	—	0,8				0,0156	0,136	0,0046
	1,0	1,8	1,8	0,0	0,0	160			
Табак	0,0	—	1,8				0,03[illegible]0	0,159	0,0119
	1,0	2,8	2,8	0,0	0,0	360			
Сусло (вина)	0,0	—	2,7				0,0520	0,046	0,0059
	1,0	3,7	3,5	0,2	5,7	540			
Вино (саперави)	0,0	—	1,3				0,0252	0,114	0,0062
	1,0	2,3	2,2	0,1	4,5	260			
Вино (ркацители)	0,0	—	1,4				0,0277	0,303	0,0180
	1,0	2,4	2,5	0,1	4,0	280			

ЛИТЕРАТУРА

1. Röbisch G. Chem. anal. (PRL), 21, 1061 (1976).
2. Немодрук А. А., Аревадзе 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. ВИНИТИ № 68—74 (1976).
5. Немодрук А. А., Супаташвили Г. Д., Аревадзе Н. Г., Кикабидзе Т. А. —журн. Аналит. химия, т. 37, вып. 6, 1028 (1982).
6. Химический состав пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1979.

ნ. არევაძე, გ. სუპატაშვილი

მცენარეულ მასალებში ალუმინის ფოტომეტრული განსაზღვრა ქრომაზუროლ S-ით სინთანულ DC-10-ის თანაობისას

რეზიუმე

დამუშავებულია მცენარეული წარმოშობის მასალებში ალუმინის განსაზღვრის მაღალმგრძნობიარე ფოტომეტრული მეთოდი ქრომაზუროლ S-ით სინტახოლ DC—10 თანაობისას. ხელის შემშლელი იონების გავლენა აცილებულია თიოგლიკოლის მჟავით. მეთოდის განსასაზღვრავი მინიმუმი 0,5 მკგ შეადგენს, ფარდობითი სტანდარტული გადახრა — 0,14, საანალიზო მასალის მინერალიზებისათვის გამოყენებულია კონცენტრირებული გოგირდის მჟავა. მარცვლეულში, ღვინოებში და სხვ. ალუმინის შემცველობა 0,16—0.54 მგ/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^{3+}, relative standard deviation is 0,14.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

УДК 543. 30; 541. 49

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:

$$\sum\nolimits_{Me} = [Me] + \sum_{n=1}^{4} \sum_{i=1}^{J} [MeL_{(i)n}], \qquad (1)$$

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

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

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

J — число всех типов лигандов, учитываемых в модели.

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

$$[MeL_{(i)n}]=\beta_{(i)n}[Me]\,[L_{(i)}]^n\,\frac{\gamma_{Me}\gamma^n_{L(i)}}{\gamma_{MeL_{(i)n}}}, \tag{2}$$

где γ_{Me}, $\gamma_{L(i)}$, γ_{MeL} термодинамические коэффиценты активности металла, лиганда и комплекса. Преобразованием уравнений I и 2 получаем

$$\%[Me]=100/[1+\sum_{n=1}^{4}\sum_{i=1}^{J}\beta_{(i)n}(L_{(i)})^n\frac{\gamma_{Me}\gamma^n_{L(i)}}{\gamma_{MeL(i)n}}$$

(3)

$$\%[Me_{L(i)n}]=\frac{100\,\beta_{(i)n}(L_{(i)})^n\,\dfrac{\gamma_{Me}\gamma^n_{L(i)}}{\gamma_{MeL(i)n}}}{1+\sum\limits_{n=1}^{4}\sum\limits_{i=1}^{J}\beta_{(i)n}(L_{(i)})^n\,\dfrac{\gamma_{Me}\gamma^n_{L(i)}}{\gamma_{MeL(i)n}}}$$

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 (менее I600, от I600 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 pH). Как правило, при этом считается, что извлекаются исключительно металл-органические формы [I0, II]. Применение метода экстракции хлороформом для доказательства присутствия в природных водах органических комплексов ограничено некоторыми условиями. Во-первых, заряженные комплексы металлов не могут экстрагироваться хлороформом [I], 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. Таким 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 наибольшее 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 определяют 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_3COOH, смесь 0,1 М солянокислого гидроксиламина и 0,01М HNO_3 [37—43]. При исследовании морских осадков общепризнанным является кислый редуцирующий реагент (смесь 150 мл 25% хлористого гидроксиламина 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 пирофосфората калия металлы связаны с органическими веществами [43, 46].

Для определения форм элементов во взвеси и донных осадках применяются и физические методы. С помощью скандирующего 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.

Тбилисский 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. Брусиловский 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. Ендовицкий А. П., Минкин М. Б. Гидрохим. материалы, т. 79, 112 (1982).
9. Холина 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., Чепенко Б. А., Кандыбина Г. М. В кн. Формы элементов и радионуклидов в морской воде. М., «Наука», с. 55, 1974.
15. Инцкирвели 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 Jogosl. 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., Leversee C. I. Environ. Geol. v 2, № 5, 517 (1978).
26. Allen, H. E. Matson 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., Голнадзе Н. С. Литология и полезн. ископаемые, № 6, 99 (1977).
38. Romamorthy S., Rust B. R. Environ. Geol. v 2, № 3, 165 (1978).
39. Красинцева 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. Х. 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 ареолах рассеяния. Таллин, с. 57, 1976.
43. Schmids 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 Jogosl., v 11, № 1—2, 135 (1975).
48. Чиченов В. А., Маров И. Н., Беляева В. К. и др. Геохимия, № 1, 112, (1975).

გ. მახარაძე, გ. სუპატაშვილი, გ. ვარშალი

ბუნებრივ წყლებში მეტალების მიგრაციის ფორმების განსაზღვრის შესახებ

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია და კრიტიკულად არის შეფასებული ბუნებრივ წყლებში მეტალების მიგრაციის ფორმების განსაზღვრის მეთოდები. მოცემულია ულტრაფილტრაციული, ექსტრაციული, დაჟანგვით დესტრუქციული, ელექტროფორეზული, იონგაცვლითი და გელქრომატოგრაფიული 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 comp rative 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.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

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: $RTlX_2$, R_2Tl, R_3Tl и лишь два представителя металлоргаических соединений одновалентного таллия [1].

Изучению реакции таллирования ацетилена и некоторых представителей оксиацетилена по методу Гриньяра и прямым введением металла 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 димагнийдибромацетилена (I) с треххлористым (II) таллием в эфирном и тетрагидрофурановом растворе реакция протекает по схеме:

$$CH\equiv CH + 2C_2H_5MgB \xrightarrow{-C_2H_6} MgBrC\equiv CMgBr \xrightarrow[-MgCl_2]{TlCl_3}$$

$$BrMgC\equiv CTlCl_2 \xrightarrow{HOH} [CHOH=CHTlCl_2] \rightarrow Cl_2TlCH_2-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$$

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

$CH_2TlCl_2-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$ (III). Возможно в процессе реакции в качестве промежуточного продукта образуется таллийхлорацетилен, который, однако, легко гидратируется и сильными минеральными кислотами до соединения $CHOH=CHTlCl_2$

Обычно подобные соединения изомеризуются образованием

$Cl_2TlCH_2-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$ Конфигурация полученного соединения установлена при помощи ИК-спектров поглощения. Имеются полосы поглощения в области $C=O$ 1640 $см^{-1}$ внеплоскостного колебания—C—H 2800—3000$см^{-1}$

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 иную интерпретацию, чем выраженную уравнением

$$TlCl + Gl_2 + H_2O \rightarrow TlCl_2(OH) + HCl$$

$$CH{\equiv}CH + TlCl_2(OH) \rightarrow [CHOH{=}CHTlCl_2] \rightarrow$$

$$\rightarrow HOC{-}CH_2{-}TlCl_2 \quad III$$

При действии хлора в водном растворе одновалентного таллия образуется дихлорталлий гидроксид. Поскольку в $TlCl_3$ реакционноспособный ион хлора легко отцепляется, его место занимает оксо-группа. Дихлор-ион $TlCl^+$ очень устойчив, вследствие того, что он линеен 141 Так уже в реакцию может быть введен кристаллогидрат треххлористого таллия. ($TlCl_3$ связана с четырьями молекулами воды).

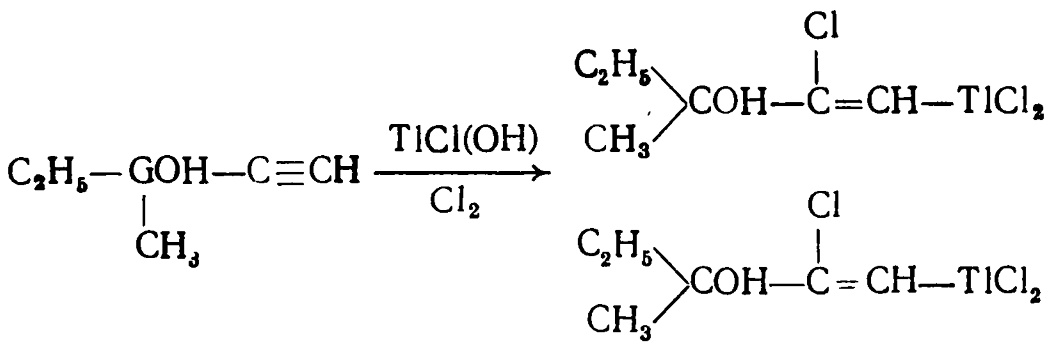
Продолжая работы по изучению металлоорганических соединений таллия, мы провели взаимодействие $TlCl_3$ с различными третичными ацетиленовыми спиртами.

Взаимодействие 3-метил-I-пентанола-3 (IV) с $TlCl_3$ протекает с образованием таллийорганического продукта (V). Полосы поглощения 3500—3450 см и 730—700 см указывают на наличие в соединении CH_3—, C_2H_5 —OH, C—Cl групп:

$$C_2H_5{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{COH}}{-}CO{-}CH_2\ TlCl_2 \quad (У).$$

Выделен таллийсодержащий 3-метил-ол-I-центанон-2-дихлорталлий при взаимодействии 3-метил-пентинол-3 с $TlCl_3$.

Для получения соединения типа $RTlX_2$ необходим значительный избыток хлора. Тогда в реакцию может быть введен треххлористый таллий, а не $TlCl_2(OH)$.



Полосы поглощения в области $>C{=}C<$ 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-I-пентенол-3-дихлорталлии затруднительно вследствие их непрочности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие $TlCl_3$ с димагнийдибромацетиленом. К реактиву Гриньяра (I,6 г. Mg, 3,8 г. C_2H_5MqBr ацетилен и 50 мл ТГФ) подливали при охлаждении эфирный раствор I0 г (I).

После соответствующей обработки выделено вещество III с t пл. 278°C (с разл.).

Действие $TlCl_3$ 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°С.

Взаимодействие $TlCl_3$ с 3-метилпентинолом-3 по методу Гриньяра. К охлажденному до 3—5° 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°С и разлагается при 270°С.

Взаимодействие $TlCl_3$ с 3-метилпентинолом-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°С.

Выпавший осадок после соответствующей очистки имел t пл. 289°С (VI).

Константы полученных соединений

Таблица I

№№	% выход	Температура плавления, разложения С					формула		Вычислено %		
			C	H	Cl	Tl		C	H	Cl	Tl
III	30	278	8,09 8,11	1,01 1,25	21,40 21,50	62,99 62,89	$C_2H_3OTlCl_2$	7,6	0,9	22,35	63,87
III	32	278	7,99 8,00	1,81 1,29	21,91 21,15	62,97 62,28	$C_2H_3OTlCl_2$	7,6	0,9	22,35	63,87
V	20	270	17,90 18,11	2,27 2,82	17,09 18,41	51,80 52,91	$C_6H_{11}O_2TlCl_2$	18,52	3,00	18,02	52,30
VI	36	289	22,09 22,16	2,10 2,07	26,21 26,00	50,91 51,00	$C_6H_9OTlGl_3$	22,51	2,80	25,70	50,24

ლიტერატურა

1. Strehmeier W., Hümpfner K., Miltenberger K., Seifert F. Z. Elektrochem. 63, 537 (1959).
2. Goddard, A. E., Goddard D., J., J., chem Sos. 36, 256, 462, 672. (1922).
3. Gilman H., Abbott, R. K., J. Äm. Chem. Sos. 65, 122 (1943).
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, ч. II, 286 (1969).
5. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., Методы элементорганической химии. Таллин, 453 (1964).

ი. გვერდწითელი, ნ. რთველიაშვილი

თალიუმშემცველი ზოგიერთი ნაერთის სინთეზი გრინიარის რეაქციით და თალიუმის უშუალო შეყვანით ნახშირბად ბმასთან

რეზიუმე

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

აცეტილენზე და დიმაგნიდიბრომაცეტილენზე $TlCl_3$ ურთიერთქმედებისას მიღებულ და გამოყოფილ იქნა შემდეგი კარბონილური ნაერთი

$$Cl_2Tl-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

ჩატარებულ იქნა ჩანაცვლებულ აცეტილენზე კერძოდ მესამად აცეტილენის რიგის სპირტებზე $TlCl_3$-ის ურთიერთქმედების რეაქციები. გამოყოფილ იქნა თალიუმქლორიდის მიერთების პროდუქტები. მიღებულ ნაერთების კონფიგურაცია დადგენილ იქნა ИК-სპექტრით.

$\boxed{\text{I. M. GVERDTSITELI}}$, N. A. RTVELIASHVILI

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

Summary

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

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

$$Cl_2TlCH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H$$

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

$$C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-CO-CH_2TlCl_2, \qquad C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CHTlCl_2$$

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

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

УДК 547. 345: 547. 363. 2

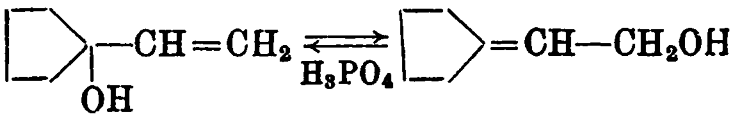
АЛКИЛИРОВАНИЕ М-КРЕЗОЛА 1-ВИНИЛЦИКЛОПЕНТАНОЛОМ-1

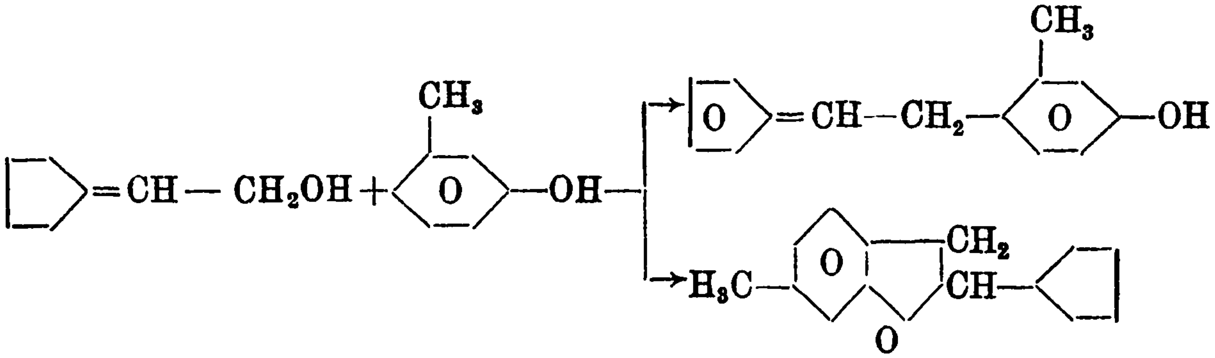
Г. Ш. ГЛОНТИ, И. И БЕГИАШВИЛИ

На примере алкилирования м-крезола 1-винилциклопентанолом-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 циклопентилиденэтанол и полученные алкилаты соответствуют последнему. В данном случае алкилирования наблюдается как орто-, так и паразамещение в м-крезоле; наличие циклического радикала в спирте способствует ортоалкенилированию. По сравнению с 1-винилциклогексанолом-1 алкенилирование м-крезола 1-винилциклопентанолом-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):

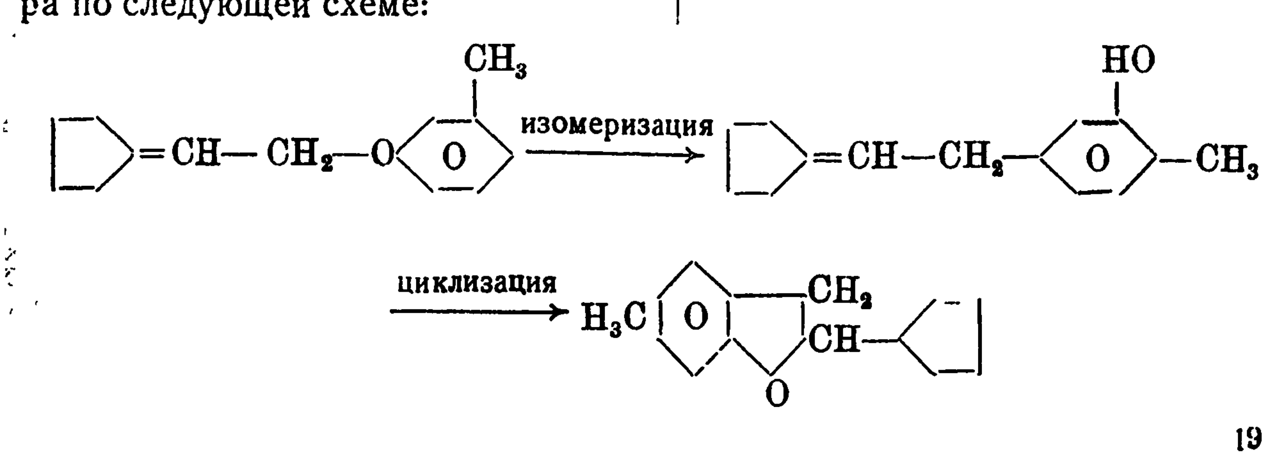




(I)

(II)

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



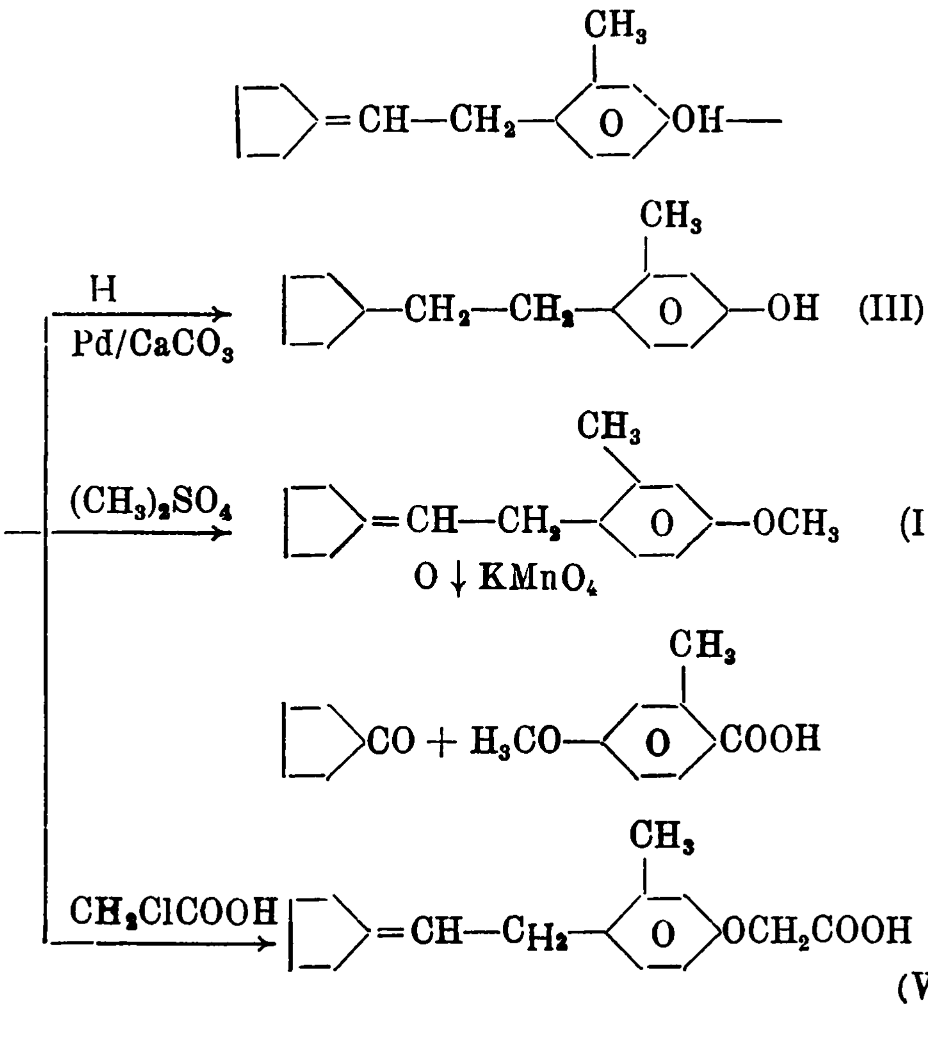
Наше предположение находится в полном соответствии с литературными данными [2].

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 $см^{1}$, соответствующее концевой винильной группировке $H_2C=CHR$, что, по-видимому, свидетельствует об изомеризации 1-винилциклопентанола-1 в циклопентилиденэтанол. В спектре пара-замещенного м-крезола (I) наблюдается заметное усиление около 3020 $см^{-1}$, характерное для группировки $R_1R_2C=CH—R$, и проявляется полоса гидроксильной группы в области 3300—3600 $см^{-1}$, 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].

Непредельность пара-замещенного м-крезола установлена гидрированием в присутствии $Pd/CaCO_3$; получен соответствующий алкил-крезол. Место замещения алкенильного радикала и двойной связи в боковой цепи доказано окислением метилового эфира пара-замещенного м-крезола; наличие фенольного OH доказывается конденсацией с монохлоруксусной кислотой:

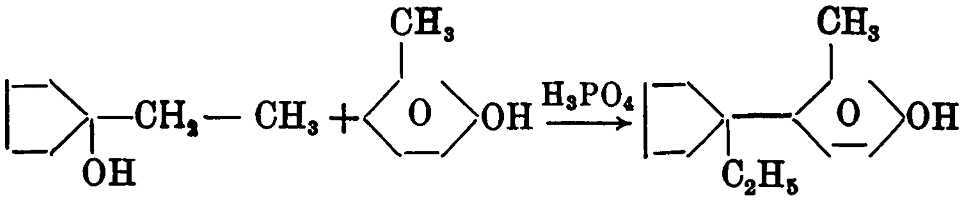


(III)

(IV)

(V)

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

 (VI)

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

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 магний-органического синтеза. I-винилциклопентанол-I (т. к. 148—152°, n_D^{20}=1.466) получен гидрированием 1-этинилциклопентанола-1, последний синтезирован конденсацией ацетилена с циклопентанолом в присутствии порошкообразного едкого калия в среде абсолютного эфира [4].

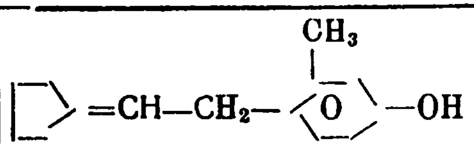
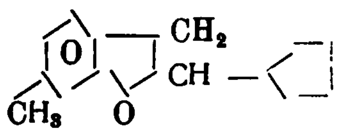
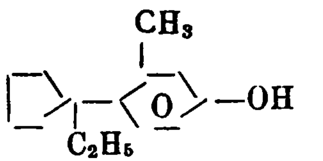
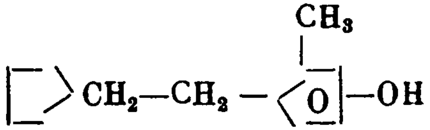
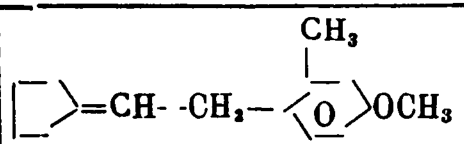
Для каталитического алкилирования к смеси 15 г. H_3PO_4 и 25 г м-крезола добавлялось 40г I-винилциклопентанола-I; длительность алкилирования 25 часов при 60—70°С. Эксперимент выполнялся по известной методике [5]. Моноалкилаты очищены тонкослойной хроматографией; использована система бензол-метиловый спирт (9:I). Детектирование проводилось иодом. ИК-спектры сняты на спектрометре UR—I0, а электронные спектры на спектрофотометре СФ—4А: растворитель циклогексан, концентрация раствора 5.10^{-1} м/л. Данные эксперимента приведены в таблице.

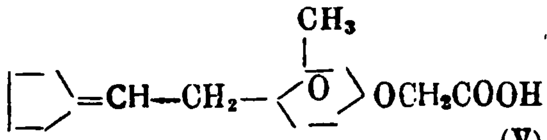
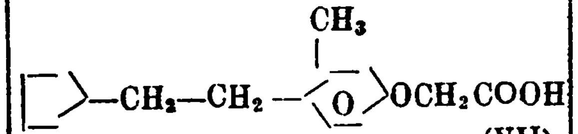
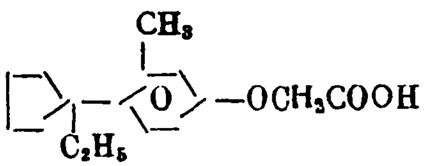
Кафедра органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Кахниашвили А. И., Глонти Г. Ш., Джиджейшвили 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. Кахниашвили А. И., Глонти Г. Ш., ЖОРХ, 2, 327 (1966).

Константы полученных соединений

№№ пп	Название вещества	Формула	Выход в %	Т. кип. С° (р. в мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D Найдено	MR_D Вычислено	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % OH или OCH_3	Эмпирическая формула	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % OH или OCH_3
1	п-(циклопентилиденэтил) м-крезол	 (I)	20	144—146/1мм	1,551	1,043	62,24	62,63	83,08 83,28	8,76 8,92	8,36	$C_{17}H_{18}O$	83,16	8,91	8,42
2	6-метил-2—циклопентилкумаран	 (II)	35	128—130/1мм	1,542	1,036	61,18	61,31	83,14 83,46	8,74 8,86	—	$C_{14}H_{13}O$	83,16	8,91	—
3	п-(I-этилциклопентил) м-крезол	 (VI)	25	148—149/3мм	1,545	1,029	63,42	63,10	82,20 82,36	9,88 9,70	8,20	$C_{14}H_{20}O$	82,33	9,8	8,33
4	п-(2-циклопентилэтил) м-крезол	 (III)	80	132—133/1мм	1,548	1,0235	62,89	63,10	82,27 82,40	9,98 9,94	8,16	$C_{14}H_{20}O$	82,38	9,8	8,33
5	п-(2-циклопентилиденэтил) м-метил-метоксибензол	 (IV)	68	117—118/1мм	1,539	1,003	67,03	67,54	83,18 83,36	9,34 9,26	14,24	$C_{15}H_{20}O$	83,33	9,26	14,38

6	п-(2-циклопентилиденэтил) м-метилфеноксиуксусная к-та	 (V)	35	Т. пл. 98—99	—	—	М*— 258,90	260,00	73,94 73,86	7,64 7,56	—	$C_{16}H_{20}O_3$	73,85	7,69	—
7	п-(2-циклопентилэтил) м-метилфеноксиуксусная к-та	 (VII)	28	Т. пл. 94 - 95	—	—	М*— 261,90	262,00	73,58 73,41	8,36 8,42	—	$C_{16}H_{22}O_3$	73,28	8,39	—
8	п- (1-этилциклопентил) м-метилфеноксиуксусная к-та	 (VIII)	70	85—86 Т. пл.	—	—	М*— 261,20	262,20	73,12 73,36	8,48 8,22	—	$C_{16}H_{22}O_3$	73,28	8,59	—

М* молекулярный вес полученных кристаллических соединений

გ. ღლონტი, ი. ბეგიაშვილი

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 წარიმართა 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-VUNYLCYCLOPENTANOL-1

Summary

The alkylation of m-cresol by vinilcylopentanol-1 in the presence of H_3PO_4 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 methil ethers have been carried out. The structure of alkylation has been ascertained by physicochemical method.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

УДК 547. 345: 547. 363. 2

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА МЕТИЛФЕНИЛВИНИЛКАРБИНОЛОМ

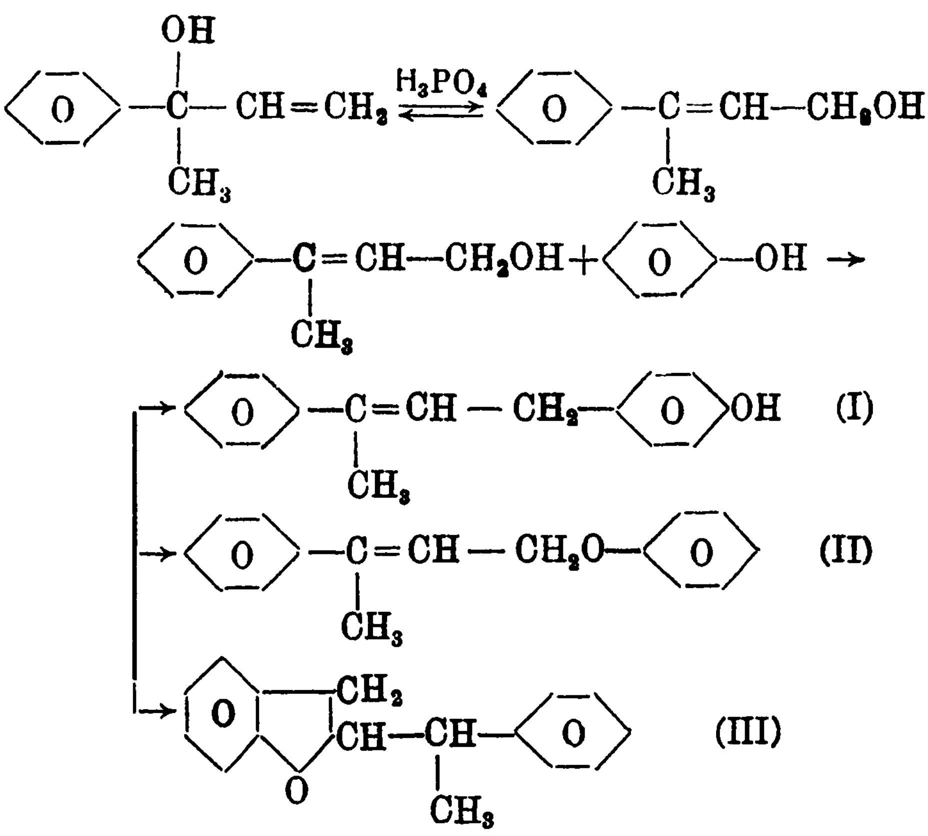
Г. Ш. ГЛОНТИ, Э. Н. ЧИКОВАНИ

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 моноалкилаты 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 [I].

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):



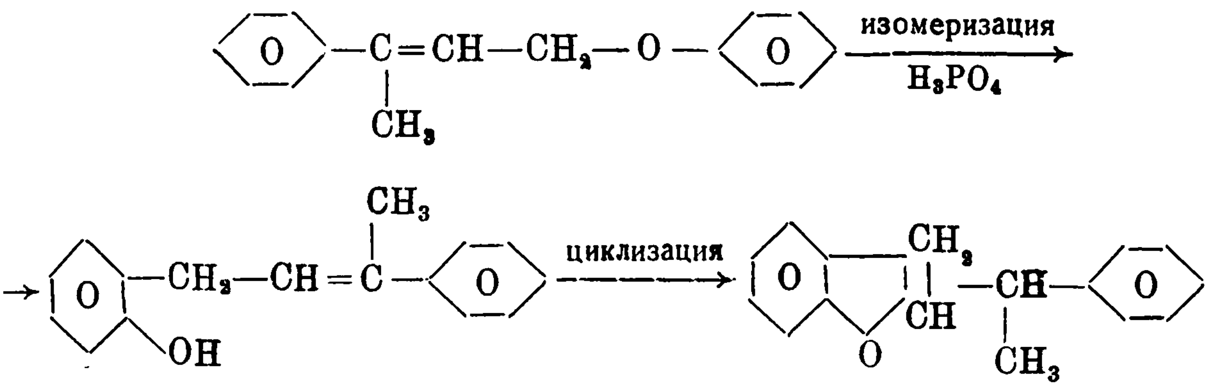
(I)

(II)

(III)

Порядок замещения и индивидуальность моноалкилатов доказана методом тонкослойной хроматографии.

Предполагаем, что продукт циклизации образован из ортоалкенилфенола, который сам получен изомеризацией фенолоэфира:



(III)

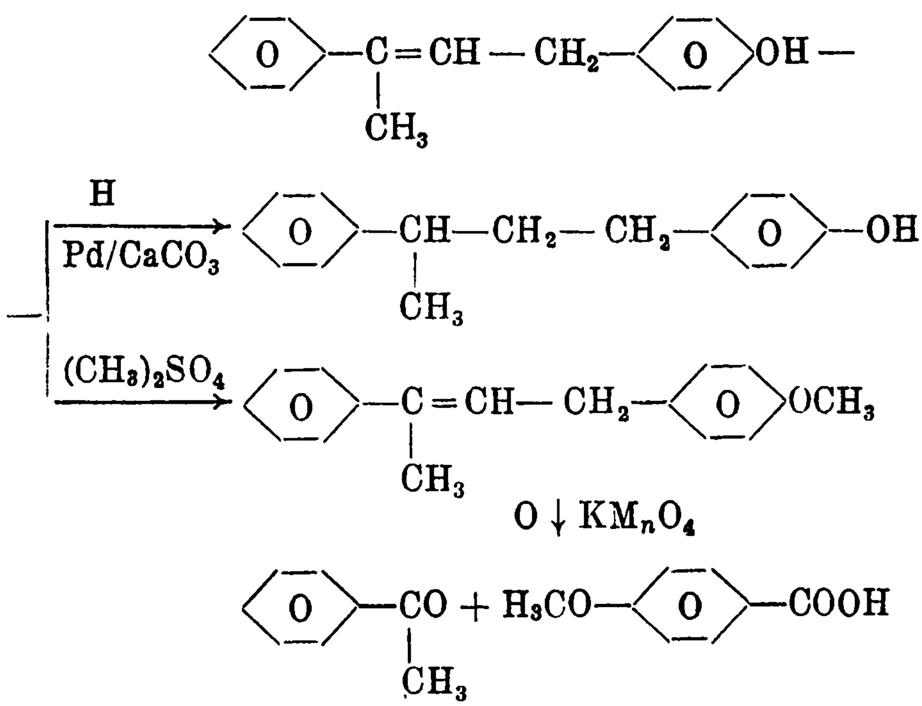
Наше предположение находится в полном соответствии с литературными данными [2].

Нейтральный продукт (III) не содержит гидроксильную группу и двойную связь в боковой цепи, что свидетельствует о циклическом строении этого продукта.

Нейтральный продукт (II) также не содержит гидроксильную группу, но наличие двойной связи в боковой цепи подтверждает, что это фенолоэфир.

Непредельность паразамещенного алкенилфенола установлена гидрированием в присутствии $Pd/CaCO_3$; получен соответствующий алкилфенол (IV).

Место замещения алкенильного радикала и двойной связи в боковой цепи доказано окислением метилового эфира монозамещенным фенолом (V):



(IV)

(V)

В продуктах окисления наличие ацетофенола подтверждает, что полученный алкенилфенол соответствует не исходному спирту, а его изомерному первичному 3-метилфенилаллиловому спирту.

В ИК-спектре исходного спирта наблюдается поглощение в области 910—980 $см^{-1}$ для деформационных колебаний и для валентных колебаний C=C двойной связи при 1640 $см^{-1}$, а в спектрах алкилатов для концевой винильной группировки эти характерные поглощения не наблюдаются.

В ИК-спектрах (I), (II), (III) соединений наблюдается для метилена-CH_2 характерное поглощение в области 2930 см$^{-1}$ и 2850 см$^{-1}$. Это могло бы проявиться только лишь в спектрах алкилатов, соответствующих первичному 3-метилфенилаллиловому спирту.

В спектре алкенилфенола наблюдается поглощение в области 830 см$^{-1}$. что указывает на пара-замещение в ароматическом ядре. УФ-спектр алкенилфенола сходен со спектром пара-крезола, пара-этилфенола, что тоже подтверждает пара-замещение в алкенилфеноле [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 алкенилфенолы и их производные оказались хорошими стимуляторами роста [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для алкилирования исходный спирт метилфенилкарбинол получен гидрированием метилфенилэтинилкарбинола в присутствии Pd/$CaCO_3$; 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 (Т кип. 87—88°С/6 мм; $n_D^{20}=1,5344$). Длительность алкилирования 10 часов при 60—70°С.

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 5.10^{-6} м/л.

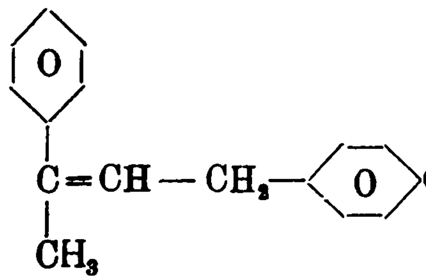
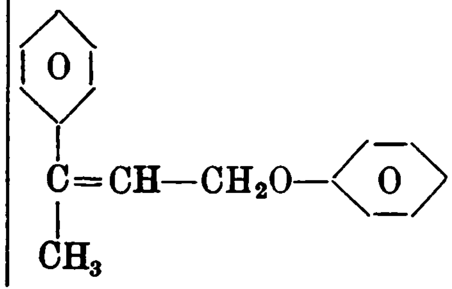
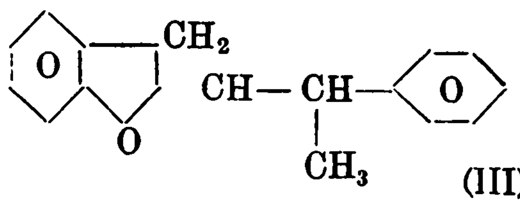
Данные эксперимента приведены в таблице

Кафедра органической химии

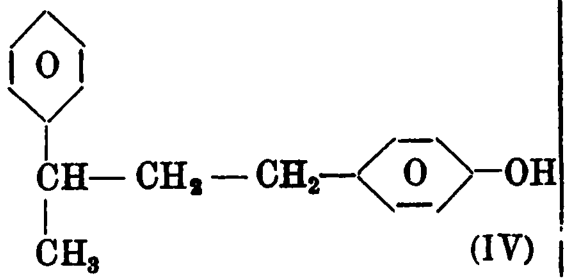
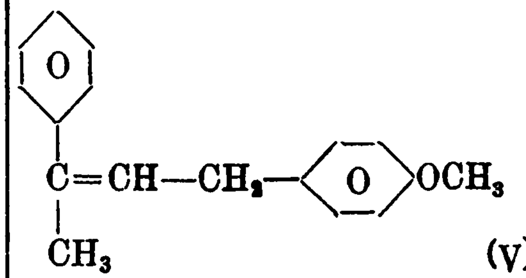
ЛИТЕРАТУРА

1. Залкинд Ю. С., Иванов А. И., ЖОХ, т. 11, 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 11, 1370 (1956).

Константы полученных соединений

№№ пп	Название вещества	формула	Выход в %	Т. кип. С° (р в мм)	$П_2^{20}$	d_4^{20}	MR_D		Найдено в %			Эмпирическая формула	Вычислено в %		
							Найдено	вычислено	C	H	OH или OCH_3		C	H	OH или OCH_3
1	п (3-фенилбутен-2-ил) фенол	 (I)	10	Т. пл. 66—67°	—	—	M*— 223,80	224,00	85,58 85,54	7,56 7,38	7,46	$C_{16}H_{16}O$	85,71	7,14	7,58
2	(3-фенилбутен-2-ил) фенолоэфир	 (II)	2	145—146/2мм	1,575	1,071	—	—	86,28 85,56	7,52 7,42	—	$C_{16}H_{16}O$	85,71	7,14	—
3	2-метилбензилкумаран	 (III)	18	64—65° Т. пл.	—	—	M*— 223,50	24,00	85,58 85,64	7,38 7,26	— —	$C_{16}H_{16}O$	86,71	7,14	—

M* — молекулярный вес полученных криеталлических соединений

4	п(3-фенилбутил)-фенол	 (IV)	74	158—159/2мм	1,571	1,0537	70,45	70,68	84,72 84,62	6,64 7,48	7,36	$C_{16}H_{18}O$	84,90	7,99	7,52
5	п(3-фенилбутен-2-ил) метоксибензол	 (V)	63	154—155/2мм	1,585	1,093	75,02	75,96	85,82 85,54	7,48 7,52	12,98	$C_{17}H_{18}O$	85,70	7,57	13,02

5. Кахниашвили А. И., Глонти Г. Ш. ЖОХ, 2, 327 (1966).
6. Кахниашвили А. И., Кобepидзе А. В., Бендианишвили Н. К., Бугианишвили Д. Я., Глонти Г. Ш., Сооб. АН ГССР, 57, № 3, 1970.

გ. ღლონტი, ე. ჩიქოვანი

ფენოლის კატალიზური ალკილირება მეთილფენილვინილ-კარბინოლით

რეზიუმე

ალკილირების რეაქციის მიმდინარეობაზე არომატული სპირტის აგებულების გავლენის შესწავლის მიზნით ჩატარებულია ფენოლის ალკენილირება მეთილფენილვინილკარბინოლით ფოსფორმჟავას არეში.

ალკენილირება წარიმართა აღნიშნული სპირტის იზომერიზაციის გზით და მიღებული ალკილატები შეესაბამება არა საწყის, არამედ მის იზომერულ პირველად სპირტს —3-მეთილფენილალილის 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.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

УДК 547. 362+547.345

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β-ХЛОРЭТИЛВИНИЛОВОГО 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 /I, 2/.

Нами было проведено взаимодействие β-хлорэтилвинилового эфира (I) с $HGeCl_3$ (II), $HGe(C_2H_5)_3$ (III) и $HSi(C_2H_5)_3$ (IV) в присутствии катализатора Спейера. Во всех случаях реакция протекала за счет двойной связи эфира (I) с образованием (VI), (VII), (VIII)

$$CH_2{=}CHO(CH_2)_2Cl + HMeX_3 \rightarrow X_3Me(CH_2)_2O(CH_2)_2Cl$$

где Me=Ge (VI) и (VII), Si (VIII)

X=Cl(VI), C_2H_5(VII) и (VIII)

Строение полученных веществ подтверждено спектральным анализом. В ИК-спектре (VI) и (VII) имеются полосы поглощения при 580 $см^{-1}$, что соответствует C-Ge связи, полоса поглощения при 400 $см^{-1}$ (связь Ge — Cl в VI), полоса поглощения при 1220 $см^{-1}$ ($SiC_2H_5)_3$ в VIII), кроме того в спектрах (VI), (VII) и (VIII) присутствуют полосы поглощения при 700 $см^{-1}$, 1100 $см^{-1}$ (связи C-Cl и C-O-C) и 2870-3000 $см^{-1}$, 1460 $см^{-1}$ (колебания CH_2 групп), отсутствует полоса поглощения для двойной связи при .630 $см^{-1}$.

Метилированием (VI) реактивом Гриньяра получен соответствующий продукт:

$$Cl_3Ge(CH_2)_2O(CH_2)_2Cl + Cl_3MgJ \rightarrow (CH_3)_3Ge(CH_2)_2O(CH_2)_2Cl \qquad (IX)$$

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

Такое поведение C-Cl связи в реакции Гриньяра известно из литературы: [3]

$$Cl_3Ge(CH_2)_nCl + 3RMgCl \rightarrow R_3Ge(CH_2)_nCl + 3MgCl_2$$

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

$$CH_2{=}CH{-}O{-}CH_2CH_2Cl + H{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}{-}H \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_2CH_2OCH_2CH_2Cl)_2Si(CH_3)C_6H_5 \text{ (X) или}$$

$$H{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$$

Нами выделен продукт (X). В ИК спектре сохраняется поглощение, соответствующее C-Cl и C-O-C связям в области 700 см$^{-1}$и 1100 см$^{-1}$, кроме того, имеется поглощение, характерное для CH_2 группы, как в области валентных, так и деформационных колебаний (2870—3000 см$^{-1}$ 1460 см$^{-1}$), а также полосы поглощения при 1260^{-1} и 1430 см$^{-1}$, характерные для $Si\text{-}CH_3$ и $Si\text{-}C_6H_5$ связей. Отсутствует интенсивное поглощение в области 2100—2300 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) β-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)-хлорэтилтриметил-гермилэтиловый эфир.

Взаимодействие (I) с гидрогерманом (III). Смесь 8 г эфира (I), 0,2 мл катализатора Спейера и 13г $HGe(C_2H_5)_3$ (III) выдерживали при t 70°С 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—70° 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).

Таблица

Константы полученных соединений

№	Выход %	Температура кипения Р в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено					Вычислено				
					MR_D	%				MR_D	%			
						C	H	Ge/Si	Cl		C	H	Ge/Si	Cl
VI	29	101—102/4	1,5022	1,6121	52,49	16,48 16,50	2,96 2,62	25,11 25,46	49,48 49,75	52,46	16,75	2,79	25,30	49,56
VII	95	106—108/2	1,4680	1,1098	66,81	45,08 45,21	9,26 9,02	27,18 27,42	13,03 13,46	66,89	44,92	8,61	27,18	13,29
VIII	25	100—102/1	1,4545	0,9292	64,61	53,10 53,27	10,29 10,41	12,94 12,80	15,81 15,66	64,91	53,90	10,33	12,58	15,90
IX	87	108—110/12	1,4515	1,1528	52,87	37,29 37,41	8,31 7,98	32,00 32,16	15,20 15,36	52,62	37,33	7,55	32,22	15,77
X	20	195—197/2	1,5209	1,1196	90,99	56,13 56,55	7,27 7,43	8,12 8,17	21,09 21,28	90,14	56,75	7,28	8,33	21,20

ЛИТЕРАТУРА

1. **L e s b r e**, M. H., Satge J. Compt. Rend., 250, 2220 (1960).
2. **L e s b r e** M. H., Satge J. Compt. Rend., 247, 471 (1958).
3. **L e s b r e** M. H., Satge J., Massol H. Compt. Rend., 256, 1548 (1963).

თ. გუნცაძე, მ. ბუაჩიძე

„β — ქლორეთილვინილის ეთერის ურთიერთქმედება სილიციუმისა და გერმანიუმის ზოგიერთ ჰიდრიდთან“

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაშრომში აღწერილია β-ქლორეთილვინილის ეთერის ურთიერთქმედების რეაქციები ტრიქლორგერმანიუმთან, ტრიეთილგერმანიუმთან, ტრიეთილსილანთან, და მეთილფენილსილანთან. მიღებულია სილიციუმისა და გერმანიუმის ჰიდრიდების ეთერის ორმაგ ბმასთან მიერთების პროდუქტები.

ჩატარებულია ტრიქლორსილანთან ქლორეთილვინილის ეთერის ურთიერთქმედების პროდუქტის მეთილირება.

T. GUNTSADZE, M. BUACHIDZE

ACTION OF CHLOROETHYLVINYLETHER ON SOME HYDRIDES OF SILICION AND GERMANIUM

S u m m a r y

The reactions of chlorovinylethylether with trichlorogermanium, trilthylsilane, triethylgermanium and methylphenyldisilane have been studied. The reaction products have been isolated and characterized.

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

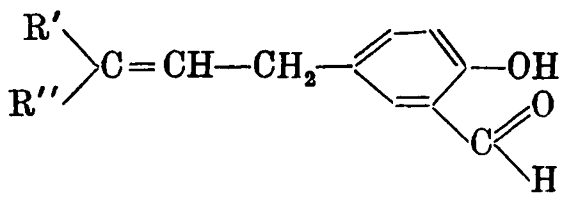
თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

АЛКИЛИРОВАНИЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА ДИМЕТИЛ — И ФЕНИЛВИНИЛКАРБИНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ 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 обеих случаях основными продуктами реакции являются пара-замещенные альдегидофенолы, соответствующие изомерным первичным карбинолам:



где (I) $P' = P'' = CH_3$
(II) $P' = H$
$R'' = C_6H_5$

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

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) получен метиловый эфир (IX), окислением которого выделены 2-метоксиизофталевая кислота и ацетон (Таблица).

Алкилирование салицилового альдегида диметил—и фенилвинилкарбинолами. К смеси 25 г салицилового альдегида и 20 г фосфорной кислоты было добавлено 20 г карбинола. Смесь перемешивалась 12 часов при температуре 65-70°С. 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 $Pd/CaCO_3$, 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 выделили 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-метоксиизофталевая кислота с т. пл. 214-216°С. Проба смещения с известным образцом депрессии температуры плавления не дала.

Кафедра органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кахниашвили, Д. С. Парджикия, Труды ТГУ, 80 (1961).

2. А. И. Кахниашвили, Д. С. Парджикия, Сообщения АН ГССР, 74, № 1 (1974).

Характеристика полученных соединений

Таблица

№	Соединения	Т. кип. С° (Р мм) Т. пл.	$^{20}_{4}$	^{20}	MR найд.	MR вычис.	Найдено % C	Найдено % H	Найдено %	Формула	Вычислено % C	Вычислено % H	Вычислено %
I	2-метил, 4 (3-ал, 4-оксифенил), бутан-2	122—124 (1 мм)	1,0681	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	80,13	5,59	—	$C_{16}H_{15}O_2$	80,37 79,89	6,28 5,72	— —
III	2-метил, 4 (3-ал, 4-оксифенил) бутан	144—145 (2 мм)	1,0642	1,5351	56,17	54,29	75,23	8,68	—	$C_{12}H_{16}O_2$	75,00 75,34	8,[illegible]3 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	—	$C_{11}H_{17}O_2$	79,67 79,33	7,05 6,80	— —
V	Динитрофенилгидразон 2-метил, 4 (3-ал, 4-оксифенил) бутена-2	133—135	—	—	—	—	58,76	5,55	14,7	$C_{18}H_{17}O_5N_4$	58,37 58,49	4,86 5,01	15,21 15,13
VI	Динитрофенилгидразол 1-фенил 3 (3-ал, 4-оксифенка) пропена-1	246—247	—	—	—	—	62,80	4,13	12,8	$C_{22}H_{18}O_5N_4$	63,08 63,16	4,31 4,27	13,4 13,32
VII	Бензоат 2-метил, 4 (3-ал, 4-оксифенил) бутен-2	87—89	—	—	—	—	78,61	6,52	—	$C_{19}H_{18}O_3$	78,08 78,24	6,16 6,14	— —
VIII	2-метил, 4- (3-ал, 4-карбоксиметоксифенил) 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-метиксифенил)бутен-2	135—136 (2 мм)	1,0378	1,5422	61,88	60,22	76,90	8,22	—	$C_{13}H_{16}O_2$	76,17 76,41	7,84 7,98	— —

დ. ფარჯიკია, ლ. ჯიბლაძე

სალიცილის ალდეჰიდის ალკილირება დიმეთილ-და ფენილვინილ კარბინოლებით ფოსფორმჟავას თანდასწრებით

რეზიუმე

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

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

D. S. PARJIKIA, L. I. JIBLADZE

ALKYLATION OF SALICYL ALDEHIDE BY DIMETHYL—AND PHENYLVINYL CARBINOL IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID

summary

Alkylation of salicyl aldehide by dimethyi—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.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

თანაქვეჯგუფის ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დამოკიდებულება აღნაგობაზე

ვ. კაციტაძე

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 ქვეჯგუფის ელემენტებზე ვრცელდება. რაც შეეხება თანაურ ქვეჯგუფის 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[1].

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ არასტანდარტული ელექტრონული აღნაგობის მქონე თანაქვეჯგუფის ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მკვეთრად განსხვავდება თანაქვეჯგუფის სხვა ელემენტების თვისებებისაგან. ამ მიმართულებით საინტერესოა დაკვირვება სუბლიმაციის სითბოსა და კრისტალიზაციის ენერგიაზე.

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

ცხრილი 1

სუბლიმაციის სითბო თანაქვეჯგუფის ელემენტებისათვის (კჯ. მოლი—1)

1.	Sc	305	11.	Y	391	21.	La	400
2.	Ti	397	12.	Zr	141	2r.	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.	Vi	381	18.	Pd	367	28.	Pt	520
9.	Gu	305	19.	Ag	254	29.	Au	310
10.	Zn	115	20.	Cd	99	30.	Hg	58

ირკვევა, რომ ელემენტების თვისებათა გარკვეულ ცვალებადობას მაინც ჰქონდა ადგილი მათი აღნაგობის ცვლილებასთან ერთად. მხოლოდ ცვლილების ეს წესი გაცილებით რთულია და დამოკიდებულია „გადახვევებთან“ ელექტრონულ გარსებში. კერძოდ, შეიძლება გამოვთქვათ შემდეგი მოსაზრება: ელემენტების სუბლიმაციის სითბო, ჰიდრატაციის სითბო, 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, ზემოაღნიშნული 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 სითბოსა და E იზოლაციის ზრდა და შემდეგ მკვეთრი ვარდნა. მსგავსება შეიმჩნევა ელექტროუარყოფითობების განაწილებაშიც.

ზემოაღნიშნული მოვლენები იმაზე მიგვითითებენ, რომ თანაქვეჯგუფის ელემენტებს გააჩნიათ ფარული, ჩვენთვის ჯერჯერობით უცნობი კანონზომიერებანი. აქვე უნდა შევნიშნოთ ისიც, რომ ზემოაღნიშნული 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_{kp} и $E_{из}$.

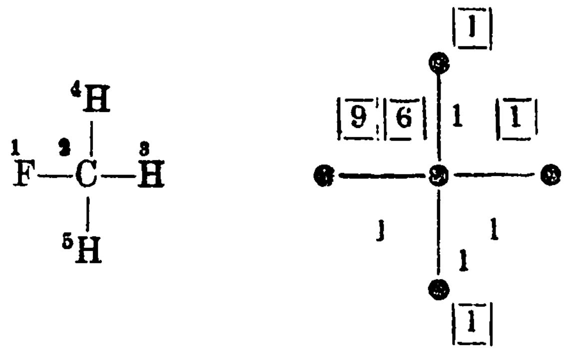
თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

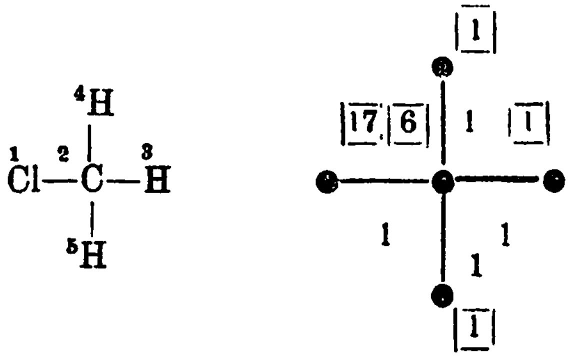
ორგანული ნაერთების ჩაწერის ალგებრული მეთოდი

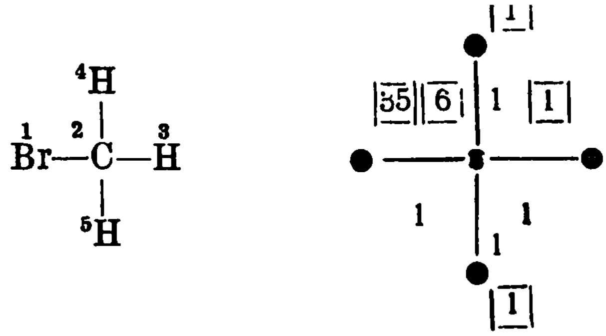
მ. გვერდწითელი, გ. გამზიანი

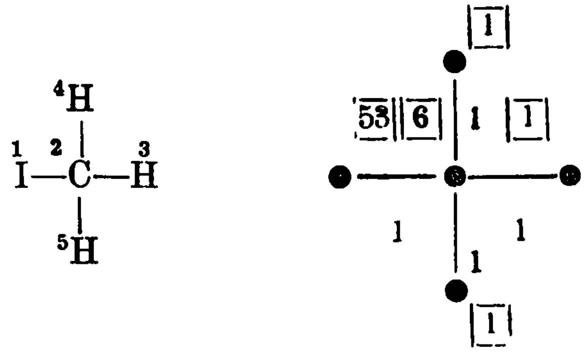
ინფორმაციის ავტომატურად შენახვის და გადამუშავების თანამედროვე ხელსაწყოების ფართოდ დანერგვამ საჭირო გახადა ორგანული ნაერთების ჩაწერის განსაკუთრებული მეთოდიკის შემუშავება. არსებობს ორგანული ნაერთების წრფივი კოდირების რამდენიმე სისტემა (ე. წ. შიფრების სისტემა), რომლებშიც უმთავრესად გამოიყენება სიმბოლური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

ჩვენს მიერ შემუშავებულია ორგანული ნაერთების მატრიცების სახით ჩაწერის მეთოდიკა, რომელიც აგებულია ორი პარამეტრის — ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომრის და ნაერთის სტრუქტურულ ფორმულაში ბმების ჯერადობის საფუძველზე. ამ მეთოდიკის 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 წვეროებთან კვადრატებში ჩაწერილია შესაბამისი ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომერი, ხოლო წიბოების გასწვრივ კი მათი ჯერადობა (განხილულ ოთხ ნაერთში ყველა ბმა 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 ჯერადობას (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:

$$CH_3F \quad \begin{bmatrix} 91000 \\ 16111 \\ 01100 \\ 01010 \\ 01001 \end{bmatrix} \quad \Delta = 26$$

$$CH_3Cl \quad \begin{bmatrix} 171000 \\ 16111 \\ 01100 \\ 01010 \\ 01001 \end{bmatrix} \quad \Delta = 50$$

$$CH_3Br \quad \begin{bmatrix} 351000 \\ 16111 \\ 01100 \\ 01010 \\ 01001 \end{bmatrix} \quad \Delta = 104$$

$$CH_3I \quad \begin{bmatrix} 531000 \\ 16111 \\ 01100 \\ 01010 \\ 01001 \end{bmatrix} \quad \Delta=158$$

ამ კვადრატული მატრიცების შესაბამისი დეტერმინანტები შეიძლება ჩაიწეროს როგორც:

$$\Delta_z = a \, . \, z - b \tag{1}$$

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

$$\Delta_z = 3 \, . \, z - 1 \tag{2}$$

(2) ფორმულით გამოთვლილი დეტერმინანტების მნიშვნელობები მოყვანილია მატრიცების მარჯვნივ.

ჰალოგენაცეტილენებისათვის: $FC\equiv CH$, $ClC\equiv CH$, $BrC\equiv CH$ და $IC\equiv CH$ შესაბამისი მატრიცები და მათი დეტერმინანტები ტოლია:

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

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

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

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

(I) ფორმულა იღებს სახეს:

$$\Delta_z = 21 \, . \, z - 5 \tag{3}$$

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

ორგანული ქიმიის კათედრა

ლიტერატურა

1. Дж. Бенкс. Названия органических соединений. М., «Химия», 1980.
2. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Реманe. 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.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომ.
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

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

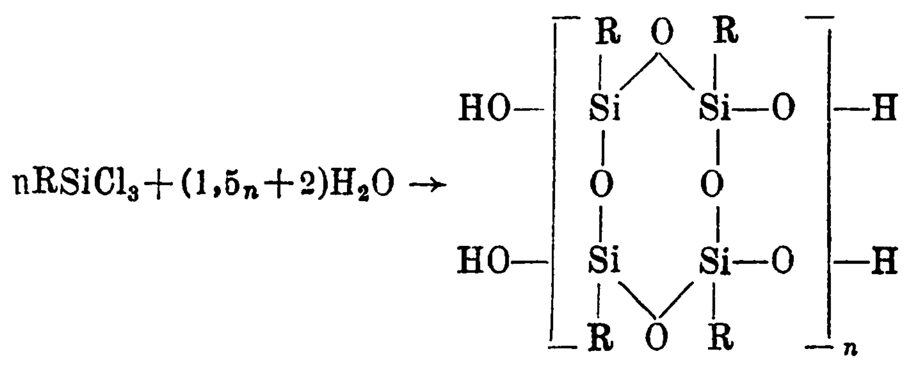
М. Г. КАРЧХАДЗЕ, Р. Ш. ТКЕШЕЛАШВИЛИ,
Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

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 [I]. При этом образуются гомополимеры и сополимеры статистического состава с различной молекулярной массой и произвольным распределением органосилоксизвеньев 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 — раздельной гидролитической конденсацией метил — и фенилтрихлорсиланов получали соответствующие полициклические ферполимеры, на второй стадии — анионной поликонденсационной сополимеризацией форполимеров, т. е. продуктов гидролической 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 $R=CH_3$, $n=4, 5, 8$; $R-C_6H_5$, $n=2,4$.

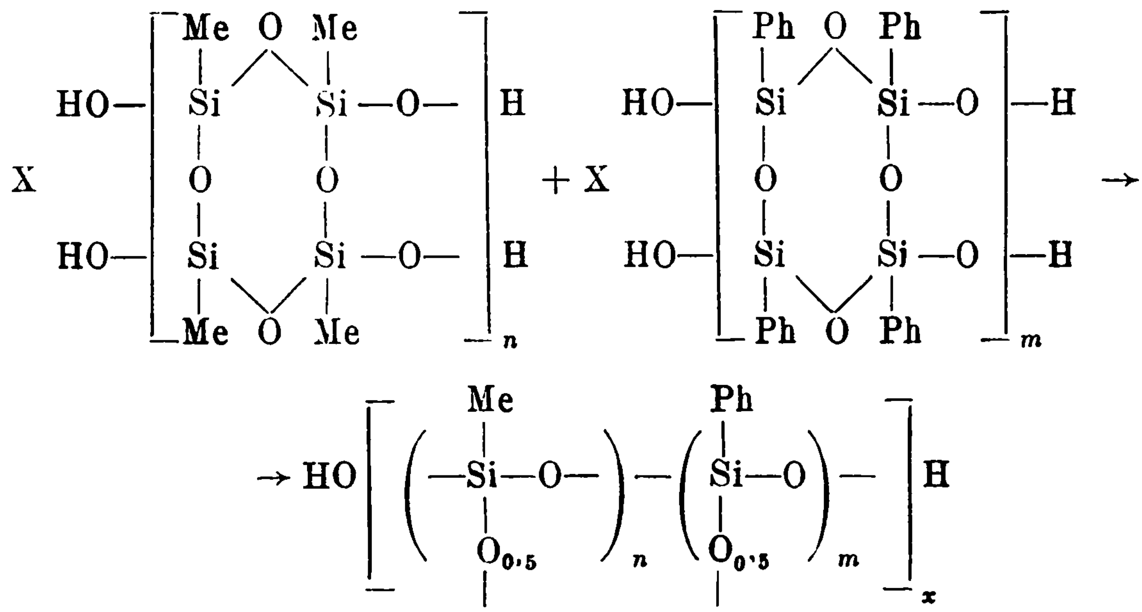
Раствор полученных олигоорганосилсесквиоксанов промывали насыщенным раствором NaCl до нейтральной реакции и сушили над безводным CaF_2. Затем растворители отгоняли и полученные олигомеры вакуумировали.

Синтезированные продукты — метил — и фенилсилсесквиоксановые 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 $Si-CH_3$ (продукты I—3, табл. II), $Si-C_6H_5$ (продукты 4.5 табл. I), Si—OH и Si—O—S при I260, I470, 3400—3600 и I040—II50 $см^{-1}$ соответственно.

Анионную поликонденсационную полимеризацию метил — и фенилсилсесквиоксанов проводили при соотношении I:I в среде толуола и при температуре 75—85°С в атмосфере азота. В качестве катализаторов были использованы KOH, KF или CaF_2, взятые в количестве 0,I% 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 $Si-CH_3$ и $Si-C_6H_5$ при I260 и I470 $см^{-1}$ соответственно, наблюдаются достаточно хорошо разрешенные дублеты с двумя максимумами поглощения при I045—I055 и III0—II30 $см^{-1}$, характерные для валентных ассиметричных колебаний Si—O—Si связей в полисилсесквиоксанах [4].

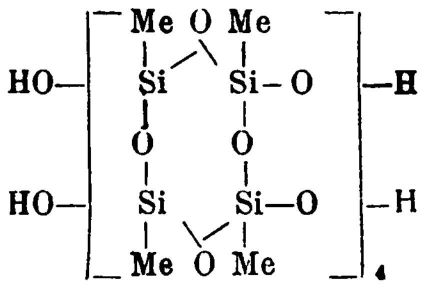
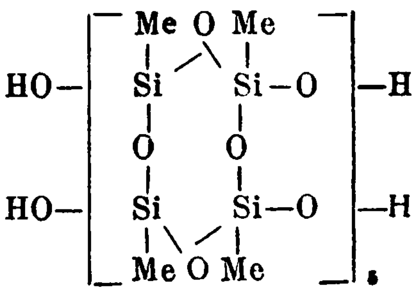
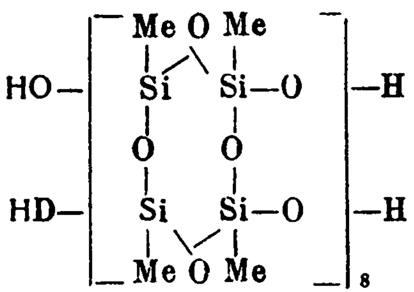
Свойства синтезированных сополимеров приведены в таблице 2.

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 (η_{yg} = 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_2 и KF образуются преимущественно растворимые полимеры, в то время

Физико-химические константы, элементный состав и выходы циклических форполимеров

Таблица № I

№	Форполимеры	Выход %	η уд 1 % раствора в толуоле	Т размягчения С°	Вычислено %				Брутто формула	Найдено %			
					Si	C	H	OH		Si	C	H	OH
1		19,4	0,01	80	40,3	17,42	4,59	6,13	$Si_{16}C_{16}H_{52}O_{26}$	39,83 39,72	18,01 17,88	4,91 4,60	6,75 6,41
2		34,8	0,011	38—40	40,7	17,44	4,65	5,1	$Si_{20}C_{20}H_{64}O_{32}$	40,32 39,83	18,19 18,83	4,66 4,52	5,3 5,27
3		9,5	0,02	43—47	41,1	17,6	4,58	3,1	$Si_{132}C_{32}H_{100}O_{50}$	39,9 40,5	18,1 17,98	4,41 4,49	3,12 3,19

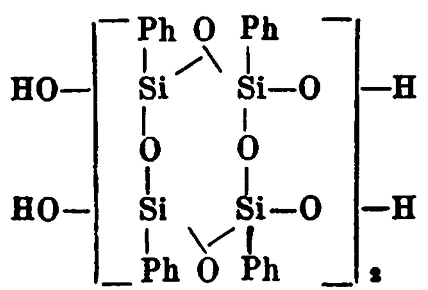
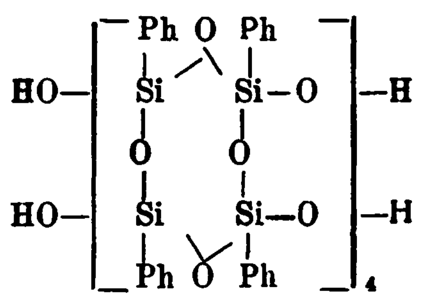
4		76,7	0,012	128—132	20,97	53,93	4,1	6,4	$Si_8C_{48}H_{44}O_{14}$	21,16 20,62	54,41 54,28	4,81 4,39	7,2 6,98
5		80,2	0,0212	142—145	21,3	54,3	4	3,18	$Si_{16}C_{96}H_{84}O_{26}$	21,3 20,97	54,8 54.83	4,93 4,79	3,24 3,25

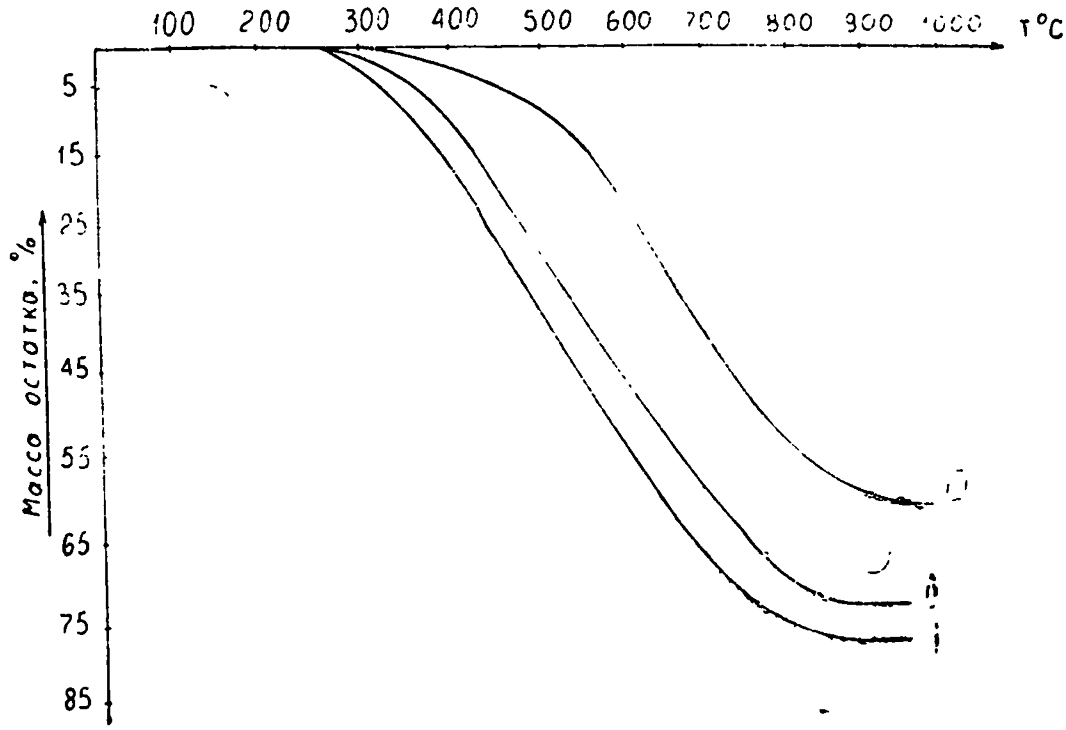
Таблица № 2

Физико-химические данные и элементный состав синтезированных полимеров

№	Полимеры	Катализатор	Выход, %	η уд 1% раст. в толуоле	T размягчения °C	Вычислено % Si	C	H	Брутто-формула	Найдено, % Si	C	H
1	$HO\left[\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Me}{Si}}-O-\right)_8\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Ph}{Si}}-O-\right)_4\right]_x H$	KF	82,3	0,13	320	31,2	36,5	4,2	$Si_{48}C_{128}H_{176}O_{72}$	30,65	36,1	4,41
2	$HO\left[\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Me}{Si}}-O-\right)_8\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Ph}{Si}}-O-\right)_4\right]_x H$	KOH	68,7	0,038	280	31,2	36,5	4,2	$Si_{48}C_{128}H_{176}O_{72}$	30,42	35,71	4,38
3	$HO\left[\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Me}{Si}}-O-\right)_8\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Ph}{Si}}-O-\right)_4\right]_x H$	CaF_2	92,7	0,033	170	31,2	36,5	4,2	$Si_{48}C_{128}H_{176}O_{72}$	30,75	36,2	4,37
4	$HO\left[\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Me}{Si}}-O-\right)_5\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Ph}{Si}}-E-\right)_2\right]_x H$	CaF_2	95,1	0,028	150	33,2	34,3	4,21	$Si_{28}C_{68}H_{100}O_{42}$	32,80	33,72	4,11
5	$HO\left[\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Me}{Si}}-O-\right)_5\left(\underset{O_{0,5}}{\overset{Ph}{Si}}-O-\right)_2\right]_x H$	KF	88,1	0,113	300	33,02	34,3	4,21	$Si_{28}C_{68}H_{100}O_{42}$	32,92	34,5	3,95

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%-ные потери массы для сополимера III, полученного в присутствии CaF_2, наблюдаются при 400°, а при 500° потери массы не превышают 16%. Конечные потери массы у сополимера III при 900° составляют 60%. Наименьшей термоокислительной стабильностью обладает сополимер I, полученный в присутствии КОН.



Термогравиметрические кривые для сополимеров:
I— для сополимера I (КОН), II (KF), III (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. ხანანაშვილი

პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზი — მეთილ- და ფენილსილსესქვიოქსანური ოლიგომერების ანიონური პოლიკონდენსაციური თანაპოლიმერიზაციით

რეზიუმე

მეთილ- და ფენილტრიქლორსილანების ჰიდროლიზური კონდენსაციით მიღებულია შესაბამისი მეთილ- და ფენილსილსესქვიოქსანური ოლიგომერები. შესწავლილია მათი ანიონური კონდენსაციური თანაპოლიმერიზაცია სხვა-

ღასხვა კატალიზატორების /KOH, KF, CaF_2/ თანაობისას მოლური შეფარდებით 1:1, ნაჩვენებია, რომ ტოლუოლის არეში 75—85° C ტემპერატურაზე CaF_2 და KF გამოყენებით ადგილი 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 /r_{63}=0,113—0,13/, რაც მიგვანიშნებს იმაზე, რომ გამოყენებული კატალიზატორებიდან ანიონური პოლიკონდენსაციური პოლიმერიზაციის აქტიურ კატალიზატორს წარმოადგენს KF.

შესწავლილია პოლიმეთილ /ფენილ/ სილსესქვიოქსანური პოლიმერების თერმოჟანგვითი მდგრადობა თერმოგრავიმეტრიული მეთოდით. CaF_2-ის თანაობისას მიღებული პოლიმერის თერმომდგრადობა რამდენადმე მაღალია, ვიდრე 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 catalysts (KOH, KF, GaF_2) at the molar ratio 1:1 has been studied. In the medium of toluene at 75—85°C in the presence of both CaF_2 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 (η=0,113—0,13), indicating that from the probed catalysts KF is the active catalyst for anionic polyendensational polymerization.

The thermooxidative stability of methyl(phenila) sesesquioxanic polymers has been investigated by means of thermogravimetric method. The thermostability of the polymer obtained in the presence of CaF_2 is somewhat higher than of those obtained in the presence of KOH and KF.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

СИНТЕЗ ТИЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ АЦЕТОКСИОРГАНОСИЛАНОВ И ОРГАНОСИЛОКСАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Э. Г. МАРКАРАШВИЛИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ,
Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, Ц. Н. ВАРДОСАНИДЗЕ, В. И. САВУШКИНА,
М. Л. КАНТАРИЯ, Б. М ТАБЕНКО.

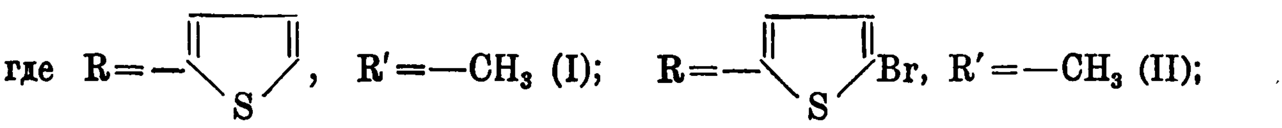
Для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров, стойких к действию органических растворителей, в качестве исходных мономеров определенный интерес представляют тиенилсодержащие органохлорсиланы [I].

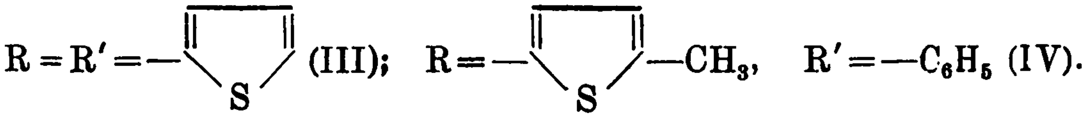
Однако, следует отметить, что тиенилорганохлорсиланы при гидролизе в сильнокислой среде не устойчивы, так как в присутствии выделяющегося в ходе реакции хлористого водорода тиенильная группа отщепляется от атома кремния [2], что осложняет получение высокомолекулярных тиенилсодержащих соединений.

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.

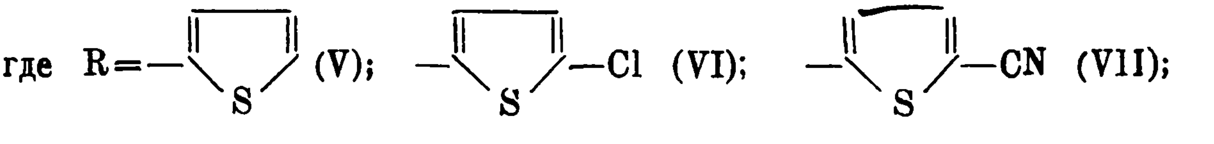
Нами впервые синтезированы тиенилсодержащие ди — и триацетоксиланы реакцией соответствующих хлорсиланов с уксусным ангидридом по схемам:

1. $RR'SiCl_2 + 2(CH_3CO)_2O \rightarrow RR'Si(OCOCH_3)_2 + 2CH_3COCl$

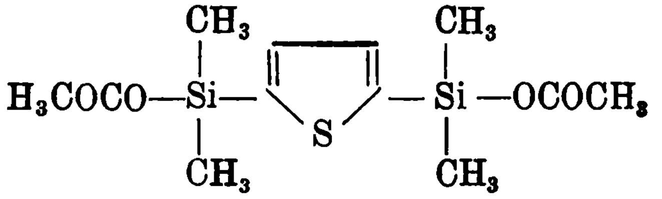




2. $RSiCl_3 + 6(CH_3CO)_2O \rightarrow RSi(OCOCH_3)_3 + 3CH_3COCl$



Аналогично реакцией ацетилирования 2,5-бис (диметилхлорсилил) тиофена уксусным ангидридом был получен 2,5—бис(диметилацетоксисилил) тиофен:

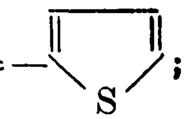

(VIII).

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

Все синтезированные тиенилсодержащие ацетоксисиланы хорошо перегоняющиеся бесцветные, прозрачные жидкости.

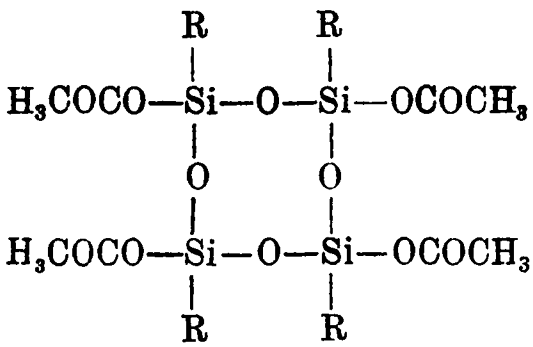
Частичной гидролитической конденсацией диацетоксиметилтиенилсилана при различных температурах были получены α, ω — диацетоксиметилтиенилсилоксаны по схеме:

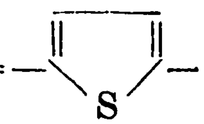
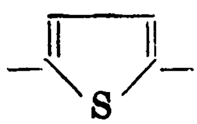
$$(n+1)\ CH_3RSi(OCOCH_3)_2 + nH_2O \xrightarrow[-nCH_3COOH]{} H_3COCO-\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si-O- \\ | \\ R \end{array}\right]_n COCH_3$$

где R=  ; n=2 (IX); n=8 (X); n=11 (XI)

Проведение реакции при низких температурах (—3÷ —7°С) 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°С были выделены соответствующие тетраацетокситетратиенилциклотетрасилоксаны строения:



где R=  —Cl (XII);  —CN (XIII).

Изучение ИК спектров показало, что во всех синтезированных соединениях наблюдаются сильные полосы поглощения при 705, I220 $см^{-1}$ и средние — при 1500, 1520 и 1800 $см^{-1}$, характеризующие C—S связи в тиенильных группах, а полосы поглощения при 1742 $см^{-1}$ характерны для C=O связей ацетоксигрупп.

Кроме того, в ИК спектрах соединений XII и XIII наблюдаются полосы поглощения при 1060 $см^{-1}$, 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 20г (0,1М) метилтиенилдихлорсилана и при температуре 51—52°С из капельной воронки приливали 20 г (0,2М) уксусного ангидрида. После разгонки продуктов реакций под вакуумом выделили 13, 37 г (54% от теории).
б/. В аналогичных условиях из 20 г (0,1М) метилтиенилдихлорсилана и 40 г (0,4М) уксусного ангидрида после разгонки под вакуумом выделили 23, 76 г (96% от теории) диацетоксиметилтиенилсилана.

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

Синтез триацетокситиенилсилана (V). В трехгорлую колбу поместили 50 г (0,23 М) тиенилтрихлорсилана и из капельной воронки при температуре 50—52°С приливали 140,6 г (1,36 М) 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 М) (I), добавляли 50 мл сухого эфира и при температуре —3÷ —7°С прилили 1 мл (0.05 М) 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°С/ 2,66 гПа выделили олигомер с n=8. (X), а вакуумированием при 70—80°С/ 2,66 гПа — олигомер с n=11.

Характеристика тиенилсодержащих кремнийорганических ацетоксисиланов и силоксанов

Таблица

Соединения	Ткип., °С/гПа или Тпл.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		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	$C_9H_{12}O_4SSi$	44,6	4,55	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	$C_9H_{11}BrO_4SSi$	33,43	3,40	9,90	8,66	98,7
III	181/1,33	1,552	1,423	70,09	69,30	314	313	46,17	3,83	20,56	8,97	$C_{12}H_{12}O_4S_2Si$	46,15	3,84	20,51	8,97	92,4
IV****	157/1,33	—	—	—	—	319	320	56,26	5,1	10,1	8,77	$C_{15}H_{16}O_4SSi$	56,25	5,0	10,0	8,75	99,2
V	140/1,33	1,478	1,248	64,90	64,[illegible]2	281	278	43,17	4,40	11,53	10,07	$C_{10}H_{12}O_6SSi$	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	$C_{10}H_{11}ClO_6SSi$	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	8,93	$C_{11}H_{11}NO_8SSi$	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	$C_{12}H_{20}O_4SSi_2$	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	$C_{14}H_{18}O_5S_2Si_2$	42,42	4,5	16,16	14,56	40,3
X	—	—	—	—	—	1240	1238	42,64	4,36	20,67	18,09	$C_{44}H_{54}O_{11}S_8Si_8$	42,67	4,31	20,64	18,11	56,2
XI	—	—	—	—	—	1663	1664	42,62	4,29	21,14	18,52	$C_{59}H_{72}O_{14}S_{11}Si_{11}$	42,54	4,32	21,15	18,50	42,9
XII**	119	—	—	—	—	885	882	32,67	2,28	14,49	12,64	$C_{24}H_{20}O_{12}S_4Si_4Cl_4$	32,65	2,26	14,51	12,69	78,6
XIII***	117	—	—	—	—	793	844	42,32	2,50	16,14	14,11	$C_{28}H_{20}O_{12}N_4S_4Si_4$	42,31	2,51	16,12	14,10	79,8

*) для соединения II найдено, %; Br—24, 77; вычислено, % Br — 24, 76.

**) для соединений VI и XII найдено %: Cl —II, II и 16, 12; вычислено, % 11, 0 и I, 09, 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Hammann, C. F. Hobbs, D. J. Bauer I. Am. chem soc. 1967, v. 32, p. 2841.
2. С. Р. Нанушвян, Е. И. Симановская, В. В. Северный, В. И. Савушкина, Е. А. Чернышев, Б. М. Табенко. Авт. свид. СССР 556157, Бюлл. изоб. № 16 (1977).

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

თიენილშემცველი აცეტოქსიორგანოსილანების და მათ საფუძველზე ორგანოსილოქსანების სინთეზი

რეზიუმე

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

მეთილთიენილდიაცეტოქსისილანის ნაწილობრივი ჰიდროლიზური კონდეხსაციით, სხვადასხვა ტემპერატურაზე მიღებულია α, ω — დიაცეტოქსიმეთილთიენილსილოქსანები. რეაქციის ჩატარებისას დაბალ ტემპერატურაზე /—3: —7°C/ მიმდინარეობს უმეტესად დიმერის წარმოქმნა /40 %/, ოთახის ტემპერატურაზე ჩატარებისას კი გამოიყოფა ოლიგომერები პოლიმერიზაციის ხარისხით n=8 და 11.

ტრიაცეტოქსი—5—ქლორთიენილსილანის და ტრიაცეტოქსი—5—ციანთიენილსილანის ნაწილობრივი ჰიდროლიზური კონდენსაციით —5°C-სას მიიღება ტეტრაცეტოქსიტეტრა — 5 — ქლორ- და 5—ციანთიენილციკლოტეტრასილოქსანები.

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 first synthesized.

By the partial hydrolytic condensation of methylthienyldiacetoxysilane at various temperatures, α, ω—diacetoxymethylthienylsiloxanes have been obtained. It has been established that when the reaction is carried out in mild conditions and at low temperature (—3÷—7°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—chlorothienyl—and tetraacetoxytetra-5-cyanothienylcyclotetrasiloxanes 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.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

УДК 547. 52:542. 27

არომატული ნახშირწყალბადების ნარევის დაყოფა ხეკორძულას ხეობის ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის გამოყენებით

მ. კობიძე, ნ. ლაჭავა, მ. ხატიაშვილი

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

განსაკუთრებული ყურადღება მიიქციეს სინთეზურმა ცეოლითებმა, როგორც კატალიზატორებმა. კრეკინგის, იზომერიზაციის, დეჰიდროგენიზაციისა და სხვა რეაქციების დროს ცეოლითები გამოყენებულია როგორც კატალიზატორი.

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

მნიშვნელოვან ყურადღებას იმსახურებს ცეოლითების გამოყენება აირადადსორბციულ ქრომატოგრაფიაში, რომელიც საშუალებას იძლევა გამოვთვალოთ ზოგიერთი თერმოდინამიკური ფუნქციები: ადსორბციის სითბო, მოლური ენტროპიის და მოლური თავისუფალი ენერგიის ცვლილება ადსორბციულ პროცესებში.

ამ ბოლო წლებში დიდი წარმატებით გამოიყენება ქრომატოგრაფიული მონაცემები ადსორბციის იზოთერმის ასაგებად, რაც მნიშვნელოვნად აადვილებს ადსორბენტის დახასიათებას.

ცეოლითების გამოყენებამ ქრომატოგრაფიაში, პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვა რთული ნარევების იდენტიფიკაციის საქმეში.

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

2. ადსორბენტებად და კატალიზატორებად გამოსაყენებელ ცეოლითებს უნდა ჰქონდეთ გამძლეობა წყლის ორთქლისადმი.

3. გამძლეობა აგრესიული აირისადმი.

4. საკმარისი სიმაგრე, რაც საშუალებას იძლევა მივიღოთ ცეოლითიდან გამძლე მარცვლები და მას მივცეთ ჩვენთვის სასურველი ფორმა.

5. ცეოლითს 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 — კლინოპტილოლიტი, 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 კლინოპტილოლიტისათვის 700°-ის ტოლია, ხოლო გეილანდიტის სტრუქტურა 215°-ზე უკვე რღვევას იწყებს.

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

კლინოპტილოლიტის 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 ơ-ჰექსანის ადსორბცია სხვადასხვა ქვეყნის და მათ შორის საქართველოს კლინოპტილოლიტზე [2].

დიდმნიშვნელოვან 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 ფოჟაზიტის ტიპის (x) ცეოლითის წყალბადურ ფორმაზე [3]. აირგადამტანად შერჩეულია He და N_2, რომლის მოცულობითი სიჩქარეა 100 მლ/წთ, საადსორბციო სვეტის სიგრძეა 3 მ. დიამეტრია 4 მმ. t°- 220°.

საკვლევ ობიექტად აღებულია ხეკორძულას ხეობის კლინოპტილოლიტი. მისი დისპერგირებისა და სტანდარტულ საცრებში გაცრის შემდეგ ავიღეთ 2—2,5 მმ დიამეტრის მქონე მარცვლები, რომლებიც გავახურეთ ღუმელში 400°-ზე მუდმივი წონის მიღებამდე. ხეკორძულას ხეობის ბუნებრივი დეჰიდრატირებული კლინოპტილოლიტი 10,87 გრამის რაოდენობით მოვათავსეთ ЛХМ—7А ტიპის ქრომატოგრაფის საადსორბციო სვეტში, ცდის დაწყებამდე სვეტში მოთავსებული კლინოპტილოლიტი კვლავ გავახურეთ 350°C-ზე. ამის შემდეგ ქრომატოგრაფში დავამყარეთ სასურველ t°-ზე თერმული წონასწორო-

ბა. აირგადამტანად გამოვიყენეთ გამშრალი სუფთა აზოტი, რომლის ოპტიმალური მოცულობითი სიჩქარე (W) ტოლია 50 მლ/წთ. ცდები ჩატარებულია 150, 170 და 190°-ზე.

ზემოთ აღნიშნულ პირობებში შევისწავლეთ ბენზოლისა და ორთოქსილოლის ნარევის დაყოფა, რისთვისაც მოვამზადეთ სხვადასხვა თანაფარდობით მოდელური ნარევი.

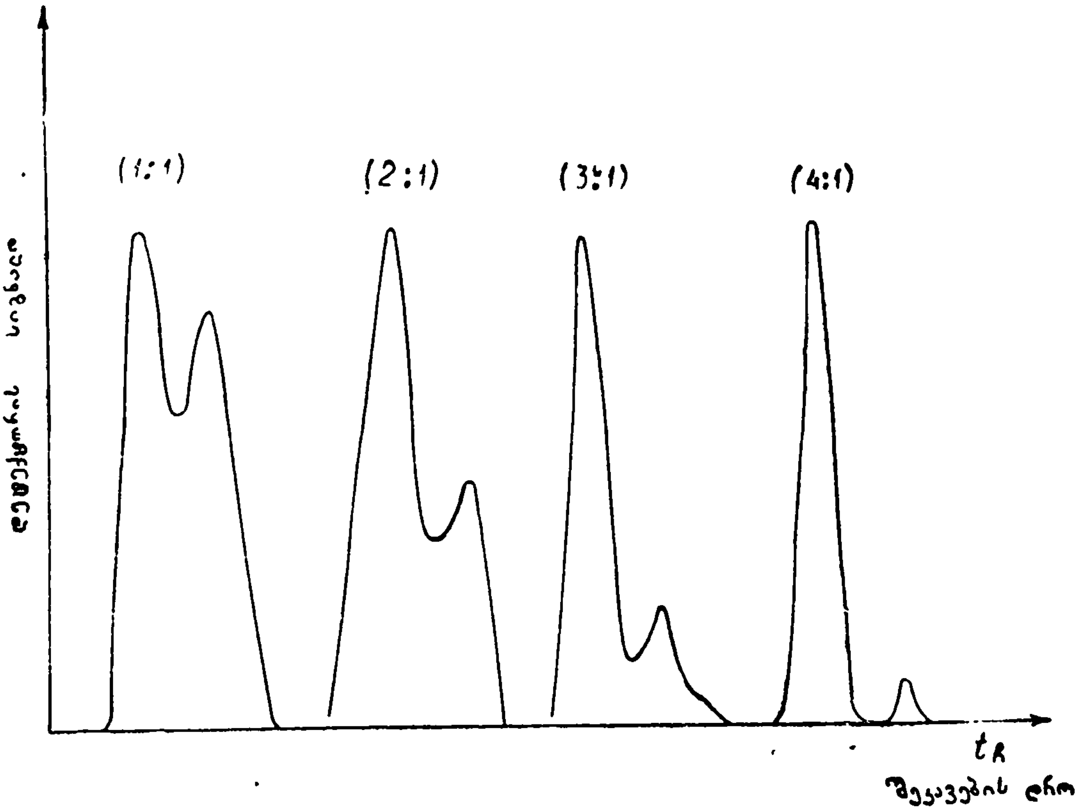
ცდებმა გვიჩვენა, რომ როდესაც ბენზოლისა და ორთოქსილოლის ნარევის თანაფარდობაა (1:1), ნარევის დაყოფა არასრულად მიმდინარეობს, ხოლო თანაფარდობის გაზრდით დაყოფა უმჯობესდება და როდესაც ნარევის თანაფარდობაა (4:1), მაშინ სრულ დაყოფას აქვს ადგილი. ნახ. 1.

ქრომატოგრამების შესაბამისად გამოთვლილია არასრული დაყოფის კოეფიციენტები [4].

არასრული დაყოფის კოეფიციენტი გამოთვლილია განტოლებით $\text{ბ}=\frac{f}{g}\cdot 100$,

სადაც f წარმოადგენს ორი მეზობელი პიკის საშუალო სიმაღლისა და მრუდის მინიმუმის ნულოვანი ხაზიდან დაშორების სიმაღლის სხვაობას, ხოლო g — ორი მეზობელი პიკის საშუალო სიმაღლეა.

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



ნახ. 1. ბენზოლისა და ორთოქსლოლის სხვადასხვა თანაფარდობით აღებული ნარევის დაყოფის ქრომატოგრამა ხეკორძულას ბუნებრივ კლინოპტილზე. t°=170.

როგორც შედეგებიდან ჩანს, ნარევის თანაფარდობის გაზრდით, დაყოფა უმჯობესდება. (4:1) თანაფარდობის შემთხვევაში გვაქვს სრული დაყოფა. გამოთვლილია დაყოფის კოეფიციენტი ჟუხოვიცკის განტოლებით: $K=\frac{\Delta x}{\eta_1+\eta_2}$,

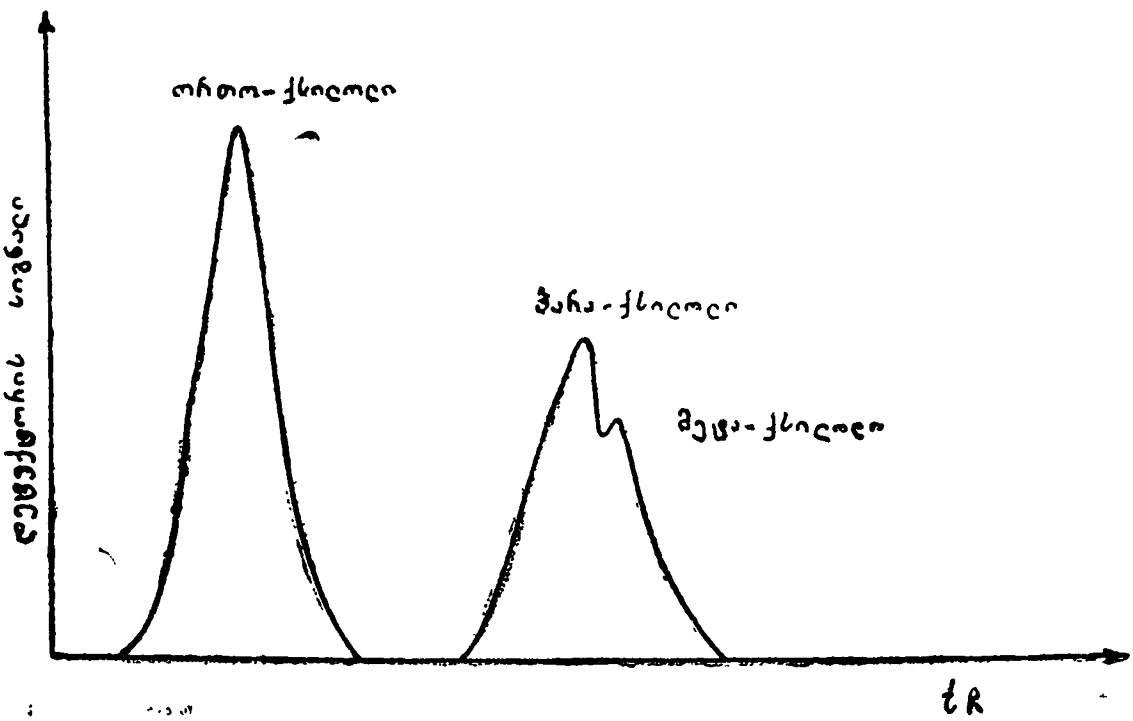
სადაც Δx-ი წარმოადგენს ქრომატოგრამაზე ორი მეზობელი პიკის მაქსიმუმს

შორის მანძილს, ხოლო η_1 და η_2 პირველი და მეორე პიკის სიგანეა შესაბამისი პიკის სიმაღლის ნახევარზე [4].

გაანგარიშების შედეგად მივიღეთ, რომ $K_1 = 1{,}87$, რაც სრულ დაყოფას შეესაბამება.

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

შევისწავლეთ არომატული ნახშირწყალბადების იზომერების ნარევის დაცილება ხეკორძულას ხეობის ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის გამოყენებით, რისთვისაც ავიღეთ ქსილოლის იზომერების მოდელური ნარევი სხვადასხვა თანაფარდობით.



ნახ. 2. ორთო, მეტა და პარაქსილოლის ნარევის დაყოფის ქრომატოგრამა ხეკორძულას ბუნებრივ კლინოპტილოლიტზე. $t° = 170$.

ნარევი ქრომატოგრაფში შეგვყავდა სხვადასხვა დოზით. ცდები ჩატარებულია 160, 180 და 200°-ზე.

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

ამგვარად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ხეკორძულას ხეობის ბუნებრივი კლინოპტილოლიტით შეიძლება ორთოქსილოლი გამოვყოთ მეტა და პარა ქსილოლისაგან.

ლიტერატურა

1. Дубинин М. М., Ложкова Н. С., Опусаитис В. А. Особенности адсорбционных свойств клиноптилолита, Сб. клиноптилолит. Тбилиси, с. 5—10, 4974.
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. Сообщення АН ГССР, 94, № 1, с. 85—88. 1979.

4. Сабелашвили Ш. Д., Андроникашвили Т. Г. Коридзе З. И. 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 газо-хроматографическим 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. Ch. 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 clinoptilolit 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.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

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 противоградовых 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 иодида свинца в осадках Алазанской долины содержание свинца завышено (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.I). 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. I.). 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 $Pb_{раств.}$ может дать искаженную информацию.

Содержание свинца во 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, сажой 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).

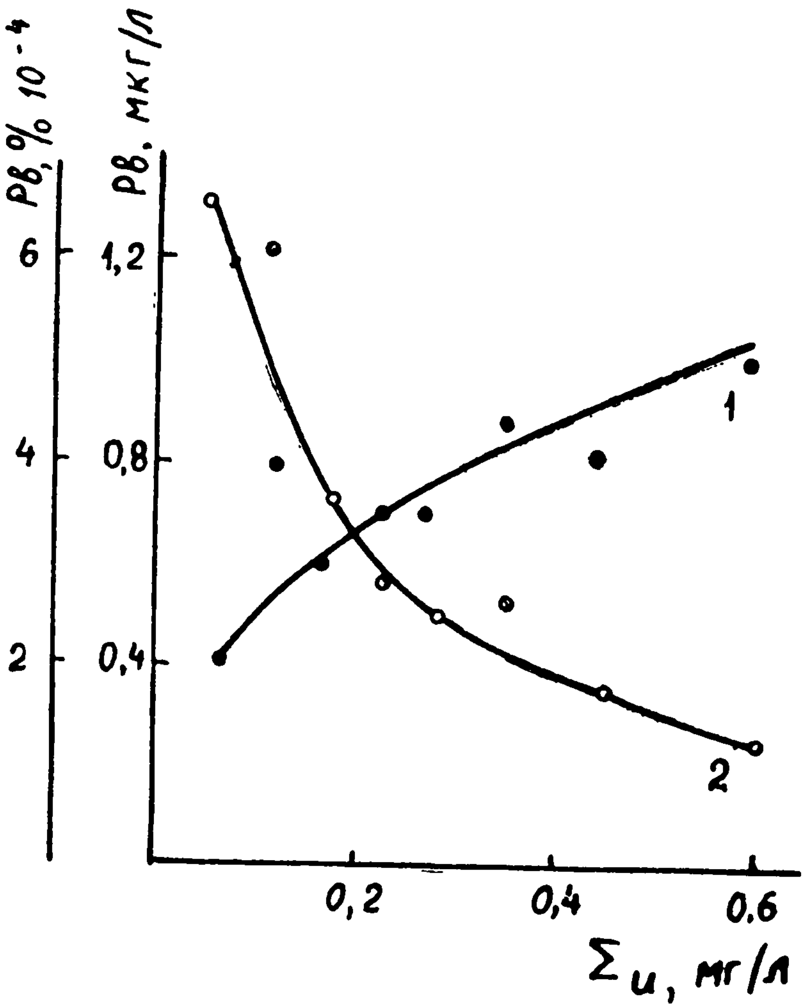


Рис. 1. Зависимость $Pb_{раств.}$ от суммы главных ионов ($\Sigma_И$).
1—$Pb_{раств}$ мкг/л, 2—$Pb_{раств}$ % от $\Sigma_И$.

В отличие от абсолютных концентраций относительное содержание $Pb_{раств}$ (% от $\Sigma_и$) более вариабильная величина (табл. 2, 3). Наличие обратной связи между $\Sigma_н$ относительным содержанием $Pb_{раств}$ (рис. 1) обусловливает 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 $Rb_{взв}$ равно 24 мкг/л (табл. 3), что в 34 раза превышает содержание $Pb_{раств}$. Определяющим величину $Pb_{взв}$ является мутность вод (Q), что обусловливает региональное и внутригодовое распределение взвешенного свинца (рис. 2, табл. 3).

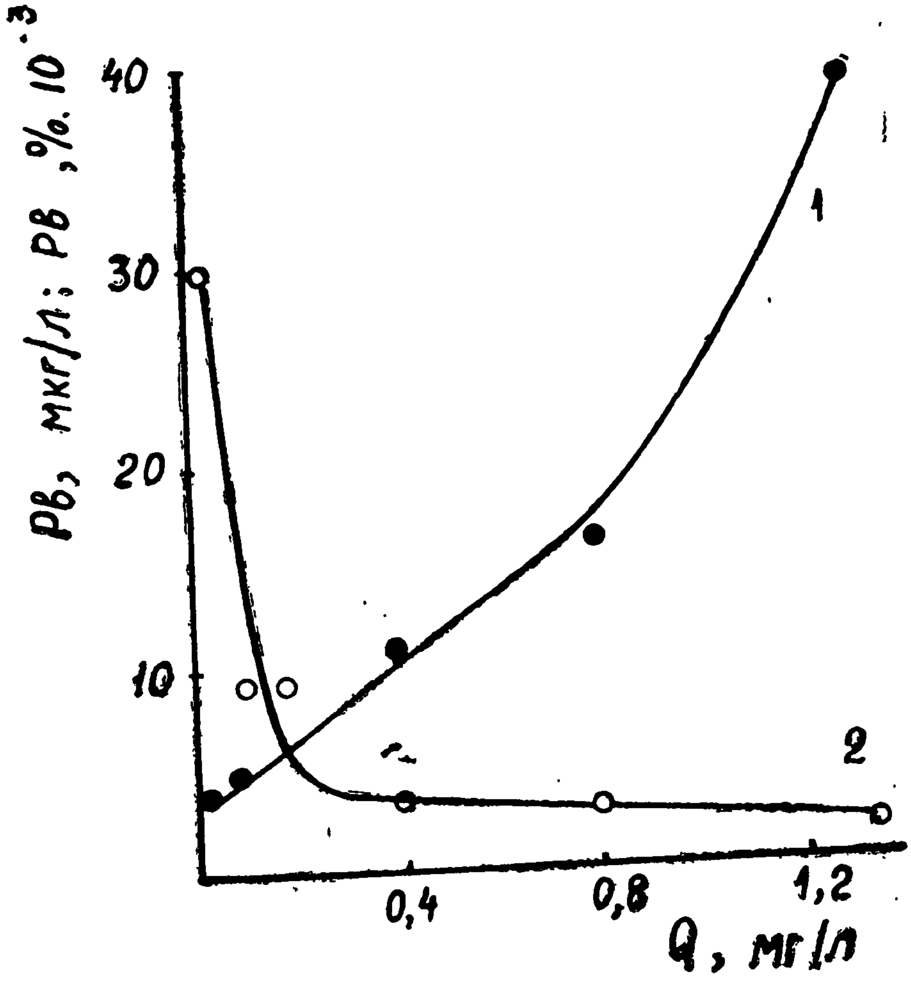


Рис. 2. Зависимость $Pb_{взв}$ от мутности вод (Q).
1—$Pb_{взв}$ мкг/л,, 2—$Pb_{взв}$ % от Q.

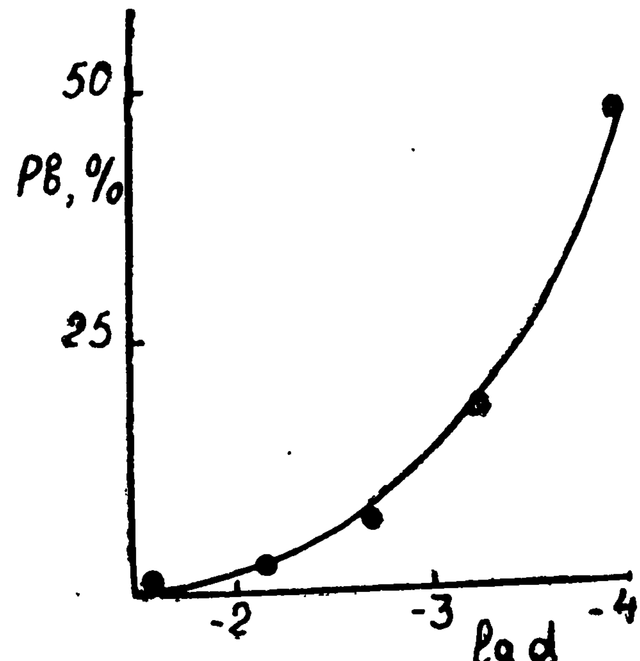


Рис. 3. Зависимость содержания Pb взв от гранулометрического состава (содержание свинца в грубой фракции принято за 1).

С точки зрения геохимии и экологии ценную информацию дает изучение распределения содержания свинца во взвеси. Оно меняется в широком диапазоне и в среднем равно 4,7.10^{-3}% (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 гранулометрическому 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 0,0001мм) —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 $Pb_{взв}$ обусловливает 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 взвесях 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-

Таблица 1

Свинец в атмосферных осадках

Местность	Количество проб	$Pb_{раств}$ м/л			$Pb_{взв}$	
		мин.	макс.	средн.	мкг/л	% · 10^{-2}
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. Цулукидзе	12	0,0	3,0	0,9	—	—
Ледник Девдораки	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	pH	мг/л		Pb, мкг/л		Pb. % · 10^{-3}	
			Σ_u	Q	раств.	взв.	раств.	взв.
Кура-Ахалдаба	8	7,80	175	86	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	803	65	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	2830	42	0,8	1,3	0,29	1,0
Алазани-Телави	6	7,80	298	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	0,57	1,7
Оз. Рица	4	7,70	90	—	1,3	—	1,44	—
Риони-Жонети	7	7,90	228	653	0,7	28,2	0,29	6,2

Таблица 3

Региональное и внутригодовое распределение свинца в водоемах

Регион, время года	Количество проб	pH	мг/л		$Pb_{раств}$		$Pb_{взв}$	
			Σ_u	Q	мкг/л	% · 10^{-4}	мкг/г	% · 10^{-3}
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	325	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	2,2	18,3	2,9
Промышленный	10	7,85	621	6[illegible]	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

Таблица 4

Свинец в поверхностных водах Армении

Водоемы	Количество проб	$Pb_{раств}$ мкг/л			$Pb_{взв}$	
		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-пунт	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
Риони-Гумати	10—20	15	Терек-Ларси	0—5	12
	20—30	35	Мна-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^{-3}	
				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.
Регионы					
Абхазия	13	62	0,0	13,5	2,1
Западная Грузия	23	61	0,0	10,8	3,1
Картли	15	73	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
Казбегский район	12	100	0,7	6,5	2,1
Воды					
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

кообразования из минеральных вод свинец практически количественно соосаждается с гидроксидами и карбонатами металлов. В травертинах минеральных вод Казбегского района содержание свинца достигает 18,8—20,3 мкг/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Супаташвили Г. Д. и др. Сообщ. АН Груз. ССР, т. 66, № 1 (1972).
2. Супаташвили Г. Д. и др. Тр. Тбилис. ун-та, т. 178 (1976).
3. Супаташвили Г. Д. и др. Тр. Тбилис. ун-та, т.
4. Drozdova V. M. Makhonko E. P. J. Geophys. Res,, v. 75 (1970).
5. Жигалинская Т. 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, «Мецниереба», с. 227, 1976.

ჟ. გურჯია, გ. სუპატაშვილი

ტყვია საქართველოს ბუნებრივ წყლებში

რეზიუმე

შესწავლილია გახსნილი და შეტივნარებული 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 შეტივნარებული სახით. მისი შემცველობა განისაზღვრება წყლის სიმღვრივით და ტივტივა ნატანის გრანულომეტრული შედგენილობით. ტივტივა ნატანში ტყვიის შემცველობის მიხედვით შეიძლება ობიექტურად ვიმსჯელოთ წყალსატევის გაბინძურების ხარისხზე. მდინარისა და ზღვის წყლის შერევის ზონაში ტივტივა ნატანიდან ხდება ტყვიის დესორბცია.

ZH. G. GURJIA, G. D. SUPATASHVILI

LEAD IN NATURAL WATERS OF GEORGIA

Summary

Regional and annual distribution of disolved and suspended lead in ıatural waters of Georgia hes been studied. The content of lead in pre-:ipitations depends from the urbanization of the region. The mean con-ent of dissolved and suspended lead in river waters fluctuates from),7 to 24 mkg/l. The content of lead in underground waters fluctuates rom 0 to 14 mkg 31. During mixing river and sea waters the desotbti-ın of lead takes place from the suspended mater of river waters.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

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 шестидесятых 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 объектов 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. 10^3 раз больше. Еще выше разности между фоновыми концентрациями для микрокомпонентов. Так, по среднему содержанию в единице объема гидросферы и геосферы в 10^4 и 10^5 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 мигрируются 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 талыми водами [2]. Поэтому для анализа необходимо брать лишь свежевыпавший 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, желательно 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 дает 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 отсутствии. Серьезным недостатком метода является сезонный характер активных воздействий на облака. Поэтому на содержании трассера в атмосфере, атмосферных осадках, частично и в поверхностных водах, кроме техногенного фактора отражается влияние природных факторов, обусловливающих 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/л. Учитывая, что фоновое содержание свинца в атмосферных осадках Грузии составляет 1,6-2,0 мкг/л, расчетные и экспериментально полученные величины близки (табл. 1).

Расчеты показывают, что эоловый 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 осаждатся 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 противоградовых 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 превышается. 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	
		n*	Средн.	n	Средн.	n	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	—	—

* *n*—число проб

Таблица 2

Содержание A_g^+ и I^- в водоемах Армении и Грузии

Регион	Число проб	мкг/л	
		$A_g^{\pm}$	I^-
Атмосферные осадки			
Бассейн оз. Севан	8	0,03	4,4
Другие районы	6	0,01	3,6
Поверхностные воды			
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, № 11, 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)

გ. სუპატაშვილი, გ. ასამბაძე, ჟ. გურჯია, ნ. ლორია

ღრუბლებზე აქტიური ზემოქმედების შედეგად გარემოს გაბინძურების შესწავლისა და შეფასების მეთოდები

რეზიუმე

ატმოსფერული პროცესების რეგულირების მიზნით პრაქტიკაში ფართოდ გამოიყენება ღრუბლებზე აქტიური ზემოქმედების მეთოდები. ამ მიზნით ატმოსფეროში შეჰყავთ ვერცხლის ან ტყვიის იოდიდის პიროზოლები. ნაშრომში აღწერილია მეთოდები, რომელთა საშუალებით შესაძლებელია რეაგენტის შემადგენლობაში შემავალი ელემენტებით გარემოს გაბინძურების 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.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

МАТЕРИАЛЫ ПО ГИДРОХИМИИ ЛЕДНИКОВ КАВКАЗА

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

Ледники покрывают около $1{,}6.10^7$ км^2 суши и содержат до $2{,}7.10^7$ км^3 пресной воды [1]. Запасы законсервированной в ледниках воды в 10000 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^2 [2]. Неоценима 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 пополнят скудный банк информации по гидрохимии ледников.

Пробы льда и фирна брали специальным хромированным буром. Химическому анализу подверглись также пробы вод, текущие в термоэрозионных 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 pH и 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:

$$Л < С < В < Ф < О_3 < Ат < Р < Фг$$

Некоторые аномалии в распределении суммы ионов (Σu) 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 солесодержания, 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 Ca^{2+}, HCO_3^-, а также величины Σu с содержанием твердых веществ в льдах очевидна (рис. 1; коэффициенты корреляции r 0,86-0,98).

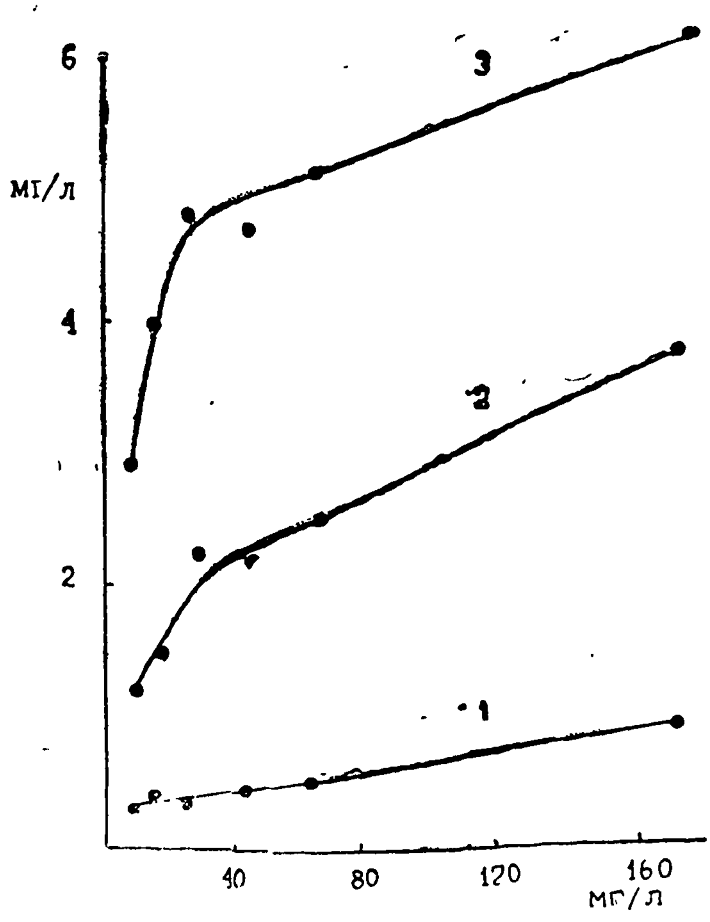


Рис. 1. Зависимость содержания Ca^{2+} (1) HCO_3^- (2) и суммы главных ионов (3) от содержания твердых веществ в льдах.

Средняя минерализация вод ледниковых рек составляет 33,4 мкг/л, при крайних значениях 13,6--120,9 мкг/л (табл. 1 и 2), величину Σu определяет загрязненность ледника моренами и расход вод ледниковой реки. Внутрисуточное распределение солесодержания в ледниковых реках выражено четко (табл. 4, рис. 2). Минимальному расходу воды (3-9 ч.) соответствует максимальное значение Σu, максимальному расходу (15-21 ч.)—минимальное солесодержание. 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 $\Sigma_и$ 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 в 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

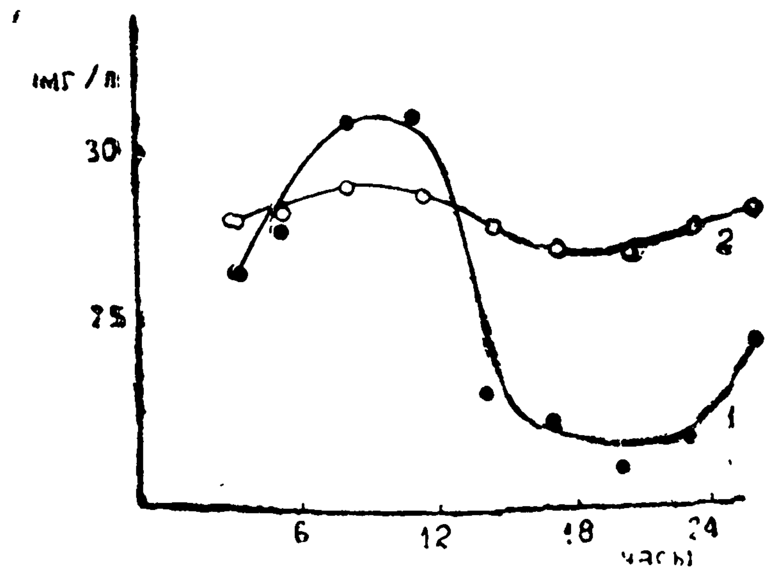


Рис. 2. Внутрисуточное изменение величины $\Sigma_и$ в ясную (1) и пасмурную (2) погоду

во взвешенном виде с бассейна рек выносится 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. Калесник С. В. Очерки гляциологии. М., 1963.
2. Владимиров Л. А., Шакаршвили Д. И. Габричидзе Т. И. Водный баланс Грузии. Тбилиси, 1974.
3. Супаташвили Г. Д. Геохимия, № 11, 1734 (1981).

Таблица 1

Химический состав ледниковых вод и атмосферных осадков Кавказа

Ледник	Вид пробы	Количество проб	pH	мг/л								Индекс воды
				Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	H_2SiO_3	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	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	1,68	1,49	22,3	C_{11}^{Ca}
	Л	12	6,0	0,06	0,48	0,05	0,16	0,12	0,15	0,05	1,07	S_{11}^{Ca}
	В	20	6,0	0,04	0,74	0,15	0,14	0,18	0,18	0,07	1,50	S_{11}^{Ca}
	O_3	8	6,1	0,15	1,55	0,63	0,13	0,52	0,40	0,09	3,47	S_{11}^{Ca}
	С	2	6 2	0,06	0.80	0,00	0,08	0,12	0,19	0,07	1,52	S_{11}^{Ca}
	Фг	2	6 8	0,31	3,15	17,8	0,38	0,91	5,20	0,92	28.7	C_{11}^{Ca}
	Р	4	[illegible]	0.07	2,30	10,7	1,16	0,98	2.51	1,08	18,8	C_{11}^{Ca}
Чалати	Ат	4	6,4	1,03	3,26	8,73	0,08	1,89	2,41	0,46	17,9	C_{11}^{Ca}
	Л	8	6,1	0,08	0,42	0,20	0.11	0,11	0,16	0.05	1,13	CS_{11}^{Ca}
	В	13	6,1	0,04	0,58	0,24	0,18	0,14	0,21	0,06	1,45	S_{11}^{Ca}
	O_3	7	7,5	0,09	1 95	0,15	0,10	0,57	0,22	0,12	3,20	S_{11}^{Na}
	С	1	6,1	0,07	0,56	0,00	0,04	0.12	0,14	0,03	0 96	S_{11}^{Ca}
	Фг	2	7.2	0,15	3,16	57,0	0,52	0,42	13,5	3,89	78,4	C_{11}^{Ca}
	Р	7	6,4	0,17	3.00	5,61	1,32	0,68	2.16	0,68	13,6	C_{11}^{Ca}
Чатини	Л	3	6,1	0,06	0,53	0,00	0,09	0,11	0,14	0,04	0,97	S_{11}^{Ca}
	В	2	6,1	0,04	0.69	0,00	0,12	0,18	0,15	0,04	1,22	$S_{11}^{Ca,Na}$
	O_3	2	6,2	0,28	9,68	0,42	0,18	2,90	0,82	0,65	14,9	S_{11}^{Na}
	С	2	6,1	0,03	0,56	0,00	0,57	0,23	0,14	0,06	1,39	S_{11}^{Na}
Бангуриани	Л	3	6,5	0,21	0,50	4,39	не опр	0,80	0,81	0,30	7,11	C_{1}^{Ca}
	В	2	6,4	0,04	0,36	1,58	не опр.	0,06	0,37	0,17	2,58	C_{11}^{Ca}
	С	1	6,3	0,06	1,50	0.98	не опр.	0,85	0,10	0,03	3,57	S_{1}^{Na}
Халде	Ат	3	6,0	1,20	1,80	12,8	0,11	1,95	1,55	1,46	20,8	C_{1}^{Mg}
	Л	4	6,4	0,25	0,78	2,13	0,26	0,24	0,37	0,36	4,59	C_{11}^{Mg}
	В	6	6,4	0,19	1,10	0,48	0.11	0,22	0,41	0,14	2,65	S_{11}^{Ca}
	Р	18	7,0	0,37	5,80	16,8	3,02	1,70	3,86	2.66	34,2	C_{11}^{Mg}
Лехзири	Л	3	6.3	0,23	1.26	1,13	0,12	0,21	0,56	0,20	3,71	S_{11}^{Ca}
	В	3	6,5	0,06	0,75	2,85	не опр.	0,00	0,73	0,34	4,73	C_{11}^{Ca}
Касеби	Р	1	7.3	0,04	1,88	9,70	не опр.	0,76	1,35	1,21	14,9	C_{11}^{Mg}
Квиши	Р	9	6,8	0,20	2,80	11,8	не опр.	0,64	3,90	0,93	20,3	C_{11}^{Ca}
Лайла	Р	1	6,9	0,24	8,24	38,9	не опр.	3,50	8 70	2,16	56,7	C_{11}^{Ca}
Гергети	Ат	12	6,0	1,03	2,33	5,60	не опр.	2,33	1,23	0,25	12,8	C_{1}^{Na}
	Л	11	6 2	0,32	0,41	0,05	0,45	0,24	0,53	0,05	1,85	S_{11}^{Ca}
	В	21	6,2	0,20	0.61	0,42	1,30	0,57	0,60	0,18	3,88	S_{11}^{Ca}
	O_3	3	6,6	0,36	0,58	1,08	1,47	0,18	0,84	0,24	4,55	C_{111}^{Ca}
	С	5	6 7	0,30	1,31	0,88	0,55	0,34	0,83	0,12	4,33	S_{11}^{Ca}

* — обозначения расшифрованы в таблице 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Р	4	6,9	0,49	3,07	10,5	12,1	6,51	2,34	1,61	36,6	C^{Na}_{11}
	Фг	4	6,7	1,42	5,15	1,99	8,47	2,28	10,5	0,72	30,5	S^{Ca}_{11}
Девдораки	Л	6	7,0	0,85	1,68	0,96	0,37	0,96	0,94	0,24	6,00	S^{Ca}_{11}
	В	8	7,0	0,19	0,79	1,52	0,66	0,13	0,84	0,41	4,54	C^{Ca}_{11}
	Р	2	8,3	1,18	5,48	78,2	6,80	1,56	22,9	4,81	120,9	C^{Ca}_{11}
Майли	Л	4	6,6	0,47	0,57	1.31	0,15	0,33	0,45	0,15	3,43	C^{Ca}_{11}
	В	3	5,9	0,24	0,60	0,00	0,27	0,48	0,30	0,00	1,89	S^{Na}_{1}
	С	2	7,0	0,10	0,24	1,50	0,00	0,46	0,22	0.12	2.64	C^{Na}_{1}
	Р	1	7,6	0,11	2,00	8,59	3,83	0,60	3,86	1,12	20,1	C^{Ca}_{11}
Майлское плато	Л	17	6,7	0,29	0,49	1,51	0,05	0,25	0,44	0,15	3,18	C^{Ca}_{11}
Чанчахи	В	2	5,1	0,54	1,15	1,52	не опр.	0,72	0,45	0,16	4,5[illegible]	CS^{Na}_{11}
	Р	3	6,2	0,40	4,80	25,8	не опр.	3,78	4,97	1,48	41,2	C^{Ca}_{11}
Буба	Л	2	5.72	0,06	1,15	2,27	не опр.	0,15	1,00	0,10	4.73	C^{Ca}_{1}
	В	3	5,75	0,62	1,76	10,1	не опр.	0,90	1,25	1,78	16,4	C^{Mg}_{11}
	$О_3$	1	5,61	1,82	1,50	0,00	не опр.	0,10	0,86	0,44	4,72	Cl^{Ca}_{11}
	Фг	1	6,87	0,70	10,0	90,3	не опр.	8,3	18,3	8,7	136,3	C^{Ca}_{11}
Тбилиси	Л	5	6,08	0,34	1,63	0,47	не опр	0,8[illegible]	0,30	0,05	3,62	S^{Na}_{1}
	В	3	6,[illegible]4	0,21	1,88	1,60	не опр.	1,10	0,31	0,10	5,20	S^{Na}_{1}
	С	4	6,32	0,18	1.22	0,68	не опр.	0,61	0,26	0,05	3,00	S^{Na}_{1}
	Ф	15	6,23	0,40	1,58	0,66	не опр.	0,85	0,33	0,09	3.91	S^{Na}_{1}
	Фг	1	6,38	0,11	42,0	7,68	не опр.	1,30	4,20	12,5	67,8	S^{Mg}_{11}
Киртишо	Р	2	6,74	0,70	1,40	8,90	0,24	1,45	3,00	0,70	16,4	C^{Ca}_{11}
Ак-тру (Алтай)	Л	9	6,20	0,35	1,67	2,50	не опр.	0,72	0,47	0,29	6,10	C^{Na}_{11}

Таблица 2

Химический состав ледниковых вод

Воды	Обозначение вод	Количество проб	p^H	мг/л								Индекс воды
				Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	H_2SiO_3	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	сумма ионов	
Атмосферные осадки	Ат	25	6,1	1,08	2,88	5,77	0,96	2,24	1,55	0,73	15,2	C^{Na}_{11}
Снег и снежники	С	20	6,5	0,16	1,22	0,72	0,31	0,40	0,45	0,12	3,38	S^{Na}_{11}
Фирн	Ф	15	6,2	0,40	1,58	0,66	не опр.	0,85	0,33	0.09	3,91	S^{Na}_{11}
Лед	Л	78	6,4	0,27	0,58	0,92	0,19	0,32	0,40	0,12	2,80	C^{Ca}_{11}
Ледниковые ручьи	В	86	6,2	0,15	0,78	0,90	0,54	0,34	0,53	0,22	3,46	SC^{Ca}_{11}
Ледниковые „озера"	Оз	21	6,7	0,25	2,29	0,48	0,33	0,69	0,46	0,19	4,69	S^{Na}_{11}
Фирн грязный	Фг	10	6,8	0,74	8,52	25,6	4,41	2,44	8,59	2,57	52,9	C^{Ca}_{11}
Ледниковые реки	Р	44	6,9	0,36	4,32	16,9	3,54	2,00	4,28	2,00	33,4	C^{Ca}_{11}
Водные вытяжки морен	—	4	6,8	2,55	3,80	45,4	3,00	4,70	4,30	6,73	70,5	C^{Mg}_{11}

Таблица 3

Величины Σu ледниковых вод ледников Кавказа

Ледник	Σu, мг/л					
	Л	В	O_3	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
Бангуриани	7,11	2,58		3,57	—	—
Халде	4,39	2,40	—	—	—	34,2
Гергети	1,85	3,88	3,46	4,33	30,5	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	p^H	мг/л								Индекс воды
		Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3	SiO_3^{2-}	Na^+	Mg^+	Ca^{2+}	Σu	
1	6,53	0,08	2,48	11,3	7,60	0,92	2,16	2,80	27,3	C_{11}^{Mg}
3	6,82	0.14	2,64	14,3	4,18	0,70	1,39	5,20	28,6	C_{11}^{Ca}
6	6,60	0,21	3,00	12,8	8,00	0,12	3,08	4,78	32,0	C_{11}^{MgCa}
9	6,62	0,19	4,40	12,8	6,84	0,25	2,70	5,10	32,3	C_{11}^{Ca}
12	6,40	0,08	3,10	10,4	4,10	0,53	1,26	4,40	23,8	C_{11}^{Ca}
15	6,70	0,30	1,90	12,8	2,28	1,82	1,59	2.34	23,0	C_{1}^{Mg}
18	6,48	0.12	2,30	10,7	3,11	0,60	1,26	3,60	21,7	C_{11}^{Ca}
21	6,35	0,21	2,64	9,45	4,60	0,44	1,86	3,30	22,5	C_{11}^{Ca}
24	6,58	0,12	3,00	11,3	4,71	0,58	2,10	3,56	25,3	C_{11}^{CaMg}

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

გ. სუპატაშვილი

მასალები კავკასიის მყინვარების ჰიდროქიმიაში

რეზიუმე

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

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 glaciel 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. მიქაძე

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

ლიტერატურის გაცნობიდან ჩანს, რომ მეორადი და მეორად-მესამადი აცეტილენური γ-გლიკოლების მიღების საწარმოო მეთოდი ჯერ კიდევ არ არის დამუშავებული. ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვემუშავებინა მოდიფიცირებული მეთოდი აღნიშნული ტიპის ნაერთების მისაღებად. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ მეორადი გლიკოლების მისაღებად საჭიროა უპირველესად მომზადდეს კალიუმის აცეტილენიდი (ან შესაძლებელია კომპლექსი [6]), რათა შეიქმნას ისეთი პირობები, რომ ალდეჰიდების სხვა გარდაქმნებს ტუტე არეში წინ უსწრებდეს რეაქცია კალიუმის აცეტილენიდთან. აღნიშნულ პირობებში იგულისხმება კალიუმის ტუტის ზედაპირი და რაოდენობა, ტემპერატურის რეგულირება, აცეტილენის რაოდენობა და გატარების სიჩქარე, გამხსნელის შერჩევა, ალდეჰიდის დამატების ხანგრძლივობა და სხვა.

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

$$R{-}CHOH{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}R$$

სადაც: $R = -CH_2-CH_3-CH_2,\ -CH_2-CH_3$ და $\begin{array}{l}\phantom{CH_3-{}}CH_3\\ \phantom{CH_3-{}}\,|\\ CH_3-CH-\end{array}$

აღსანიშნავია, რომ ძმრის ალდეჰიდიდან ვერ შევძელით ვერც კარბინოლისა და ვერც გლიკოლის მიღება.

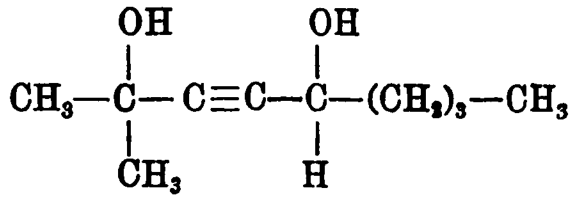
მიუხედავად იმისა, რომ ალდეჰიდები ძნელად მონაწილეობენ ა. ფავორსკის რეაქციაში, ჩვენ ზოგიერთი პირობის შექმნით შევძელით მეორად-მესამადი აგებულების აცეტილენური γ-გლიკოლების სინთეზი. რომელთა ზოგადი ფორმულაა:

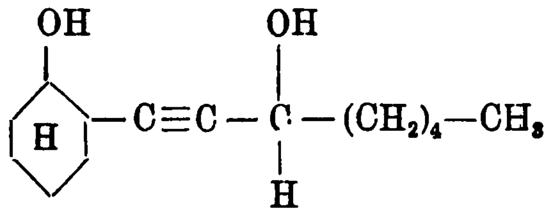
$$\begin{array}{ccccccc} & OH & & & OH & & \\ & | & & & | & & \\ R- & C & -C{\equiv}C- & & C & -R'' \\ & | & & & | & & \\ & R' & & & H & & \end{array}$$

სადაც: $R = -CH_3$ და $-C_2H_5$; $R' = -CH_3$

$R'' = -CH_2-CH_2-CH_3$ და $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$.

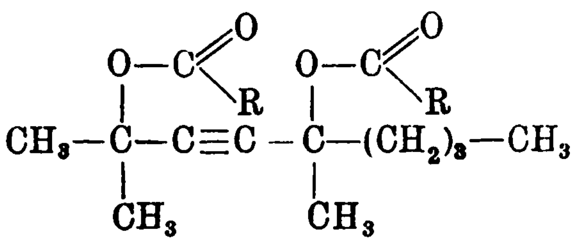
მაგნიორგანული ნაერთების გამოყენებით კი [7] სინთეზირებული იყო შემდეგი გლიკოლები:





ჩვენს მიერ ადრე იყო დადგენილი [8], რომ პირველადი აცეტილენური γ-გლიკოლების ეთერიფიკაცია კარგად მიმდინარეობს გლიკოლებზე კარბონმჟავების მოქმედებით, თუ კატალიზატორად გამოვიყენებთ პ-ტოლუოლსულფომჟავას.

აღნიშნული მეთოდით 2-მეთილდეკინ-3-დიოლ,2,5-ზე ნ-ვალერიანმჟავისა და ნ-კაპრონმჟავას მოქმედებით პირველადაა სინთეზირებული შესაბამისი სრული ეთერები:



სადაც; $R = —(CH_2)_3—CH_3$ და $—(CH_2)_4—CH_3$.

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∼—12°C-ზე და შემდეგ ერთი საათის განმავლობაში წვეთწვეთობით დავამატეთ 24 გ ახლად გადადენილი ნ-ერბოს ალდეჰიდი გახსნილი ტოლ მოცულობა ეთერში. ნარევი გაყვითლდა 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%). დუღილის ტემპერატურა 129—131°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, დავფარეთ 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 ალდეჰიდი და კვლავ ვატარებდით აცეტილენს მუდმივი მექანიკური მორევის პირობებში. პროდუქტის ცნობილი წესით დამუშავების შემდეგ გამოვყავით 3,3 გ, (გამოსავლიანობა 14%) გლიკოლი და ჰექსინ-1 ოლ-3 (გამოსავლიანობა 34%).

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

84 გ კარგად დაფხვიერებული კალიუმის ტუტისა და 100 მლ ტეტრაჰიდროფურანის ნარევში 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 ალდეჰიდი, გახსნილი—ტოლ მოცულობა ტეტრაჰიდროფურანში, თან ვატარებდით აცეტილენს. ნარევი გასქელდა და მიიღო მუქი ყვითელი ფერი. ალდეჰიდის დამატების დამთავრების შემდეგ, მუდმივი მორევის პირობებში, აცეტილენი კიდევ ვატარეთ ერთი საათის განმავლობაში. პროდუქტის ცნობილი წესით დამუშავების 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 ნაპოვნი 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 ტეტრაჰიდროფურანის არეში.

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

2-მეთილოქტინ-3-დიოლ-2,5-ის სინთეზი.

სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 56 გ კარგად დაფხვიერებული ტექნიკური კალიუმის ტუტე, დავფარეთ უწყლო ტეტრაჰიდროფურანით, გავაცივეთ —10∼—12°C-ზე ყინულისა და მარილის ნარევით და 40 წუთის განმავლობაში წვეთწვეთობით დავამატეთ 15 გ დიმეთილაცეტილენილკარბინოლი გახსნილი ტოლ მოცულობა ტეტრაჰიდროფურანში. შემდეგ 20 წუთის განმავლობაში დავამატეთ 14 გ ახლად გადადენილი ნ-ერბოს ალდეჰიდი, გახსნილი ტოლ მოცულობა ტეტრაჰიდროფურანში. მიღებული პროდუქტი დავამუშავეთ წყლით, გამოვწვლილეთ ეთერით და გავაშრეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატით. ეთერისა და ტეტრაჰიდროფურანის 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 მომარაგებულ სამყელა კოლბაში მოვათავსეთ 56 გ კარგად დაფხვიერებული ტექნიკური კალიუმის ტუტე და დავფარეთ უწყლო ტეტრაჰიდროფურანით. ნარევი გავაცივეთ ყინულ-მარილის ნარევით —11∼—12°C-ზე და წვეთწვეთობით 40 წუთის განმავლობაში დავამატეთ 14 გ დიმეთილაცეტილენილკარბინოლი, გახსნილი თანაბარ მოცულობის ტეტრაჰიდროფურანში. მექანიკური მორევა კვლავ გრძელდებოდა 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 გადაკრისტალების შემდეგ ლღვება 109—110°C-ზე. იგი თეთრი ხემსისებური კრისტალური ნივთიერებაა.

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 გავაცივეთ — 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 გამოვყავით კრისტალები (გადაკრისტალებული ბენზოლით), რომლის ლღობის ტემპერატურაა 105—107°C. გამოსავლიანობა 5 გ ანუ 15,7% გადაანგარიშებული 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 მომარაგებული იყო მექანიკური სარევით, უკუმაცივრითა და საწვეთი ძაბრით. მოვათავსეთ 17 გ მაგნიუმის ბურბუშელა, დავფარეთ 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-კაპრონმჟავას ალდეჰიდი. რეაქციის შემდეგ მიღებული პროდუქტი დავამუშავეთ შემჟავებული წყლით, გამოვწვლილეთ ეთერით და დავაყოვნეთ ნატრიუმის სულფატზე გასაუწყლოებლად.

ეთერის მოცილების შემდეგ, დარჩენილი პროდუქტი გამოვხადეთ. შემცი-

რებული წნევის ქვეშ. ფრაქციონირების შემდეგ გამოვყავით 2-მეთილდეკინ-3-დიოლ-2,5. გამოსავლიანობა 17 გ (ანუ 23% გადაანგარიშებული ალდეჰიდზე). დუღ. 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′-ოქსიციკლოჰექსილ]ჰექსინ-1-ოლ-3-ის სინთეზი

24 გ მაგნიუმისა და 110 გ ეთილბრომიდისაგან მომზადებულ გრინიარის რეაქტივს დავამატეთ 1[1′-ოქსიციკლოჰექსილ]აცეტილენი, ხოლო წარმოქმნილ 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′-ოქსიციკლოჰექსილ]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 მოვათავსეთ 5 გ 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5 14 გ ნ-ვალერიანის მჟავა და 0,5 გ პ-ტოლუოლ-სულფომჟავა. მუდმივი მორევის ქვეშ ნარევი ვაცხელეთ 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-ვალერიანმჟავას 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 მოვათავსეთ 5 გ 2-მეთილნონინ-3-დიოლ-2,5, 16 გ ნ-კაპრონმჟავა და 0,5 გ პ-ტოლუოლსულფომჟავა. ნარევი მუდმივი მორევის პირობებში ვაცხელეთ 90—100°C-ზე 5 საათის განმავლობაში. მიღებული პროდუქტი დავამუშავეთ 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.

დასკვნები:

1. შემუშავებულია კალიუმის ტუტის გამოყენებით მეორადი და მეორად-მესამადი აცეტილენური γ-გლიკოლების სინთეზის მოდიფიცირებული მეთოდი;

2. შესწავლილია მეორად-მესამად აცეტილენურ γ-გლიკოლებზე კარბონმჟავების ურთიერთქმედების რეაქციები პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას. პირველადაა სინთეზირებული 2-მეთილდეკინ-3-დიოლ-2,5-ის ნ-ვალერიანმჟავასა და ნ-კაპრონმჟავას სრული ეთერები.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. А. Е. Фаворский, И. М. Скосаревский, ЖОХ, 1909, т. 32, стр. 659.
2. А. Т. Бабаян, 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. Н. Григина, Е. М. Глазунова, В. И. Никитин, ЖОХ, 1955, т. 23, стр, 2223.
7. В. С. Тетерин, 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. МИКАДЗЕ

СИНТЕЗ ВТОРИЧНЫХ И ВТОРИЧНО-ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ γ—ГЛИКОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Резюме

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

SH. MIKADZE

SYNTHESIS OF SECONDARY AND SECONDARY-TERTIARY ACETYLENIC j—GLYCOLS BY MEANS OF POTASSIUM HYDROXIDE AND THEIR PROPERTIES

Summary

The modificationed method of synthesis of secondary and secondary-tertiary acetylenic γ—glycols was ellaborated by means of potassium hydroxide. Some chemical transformations of synthesised γ—glycols were carried out.

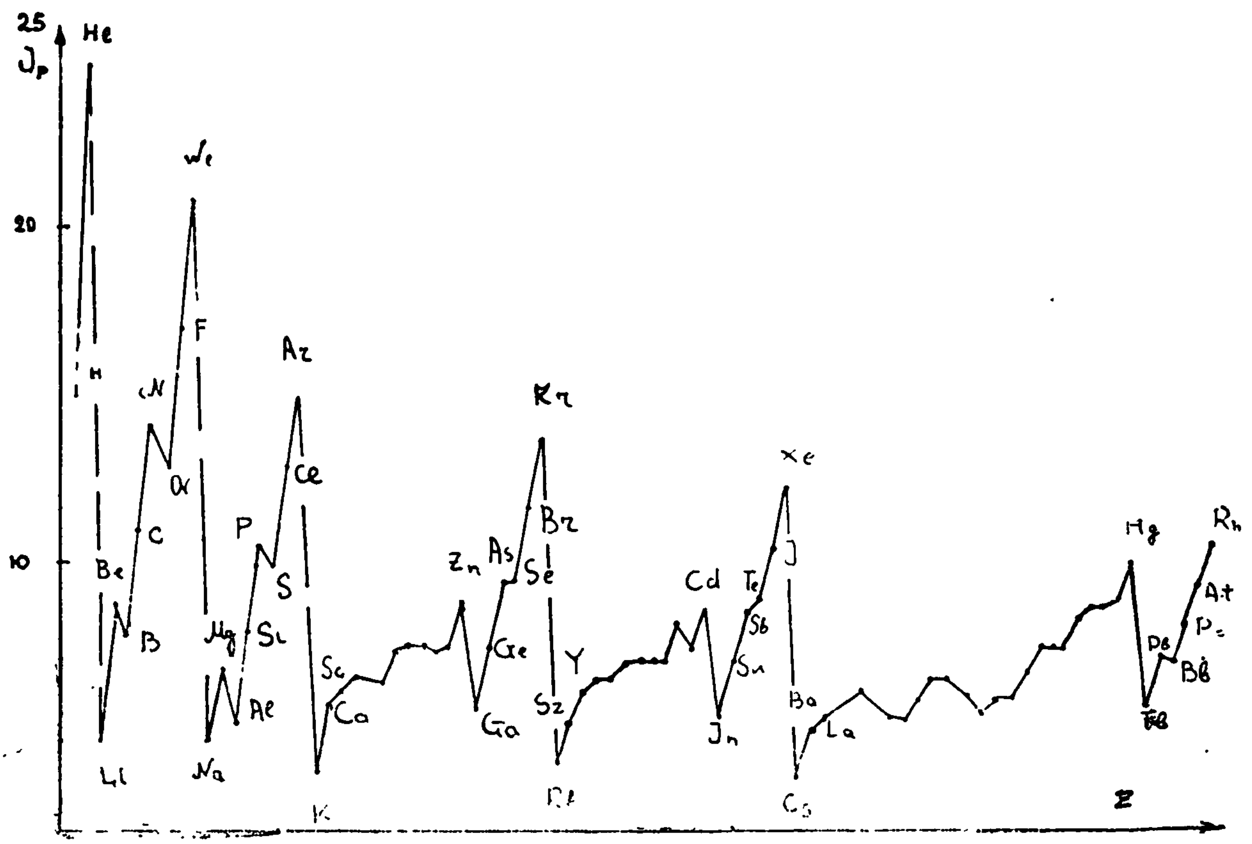
თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета
256, 1987

ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დამოკიდებულება მათი ატომური აღნაგობის სპეციფიურობაზე

ვ. კაციტაძე

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 მომენტი, როდესაც ელექტრონის მოწყვეტა ატომიდან შეუძლებელი ხდება (ინერტული გაზები). ამის შემდეგ იწყება ახალი ელექტრონული შრის წარმოქმნა, რომელშიც



ნახ. 1. Ip-ს 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-გან დამოკიდებულების გრაფიკზე (ნახ. № 1). ყოველი პერიოდის დაწყებას შეესაბამება Jp-ს მკვეთრი ვარდნა. ეს კანონზომიერება ბუნებრივია და სრულდება ყველა პერიოდისათვის.

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

დაკვირვებამ აჩვენა, რომ Jp-ს სიდიდის „მცირე შემცირებებსაც" აქვს კავშირი ატომების ელექტრონული გარსების აღნაგობასთან; კერძოდ, ისინი გვხვდებიან იმ ელემენტებში, რომლებსაც აქვთ შემდეგი გარე შრის აღნაგობა: $nS^2np^1;nS^2np^4;nS^2(n-1)d^6$ 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 შემცირებასღა აქვს ადგილი.

ანალოგიური მოვლენა ნაპოვნი იქნა ელემენტების ელექტროუარყოფითობების გადასინჯვის დროს. $nS^2np^1;nS^2np^4,nS^2(n-1)d^6$ გარე შრის ელემენტებისათვის შეიმჩნევა ამ ფუნდამენტალური სიდიდის შემცირება წინა ელემენტთან შედარებით, როდესაც ზოგადად ელექტროუარყოფითობა მონოტონურად იზრდება ერთი და იგივე პერიოდის ელემენტებისათვის.

В. А. КАЦИТАДЗЕ

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 fisical and chemical properties of the chemical elements from their construction. The scientific research made clear the new facts of depence of ionization potential from the structure of atom.

თბილისის შრომის წითელი დროშის ორდენოსანი სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები
Труды Тбилисского ордена Трудового Красного Знамени государственного униививерситета
256, 1987

იონიზაციის პოტენციალთა გამოსათვლელი კორელაციური ფორმულები I—II პერიოდის ელემენტთათვის

ვ. კაციტაძე

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 გამოითვალოს ცხრილში მოტანილი ელემენტების იონიზაციის პოტენციალები საშუალოდ 0,1 ევ სიზუსტით.

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

ეს ფორმულები შემდეგი პრინციპით შეიძლება გამოვიყენოთ: ((11) 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)—(100) ფორმულიდან ყოველი საზღვრავს ცხრილი I-ის შესაბამის 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 (11)—(10) კორელაციური ფორმულები, საბოლოო დამუშავების სტადიაში იმყოფება.

ფიზიკური ქიმიის კათედრა

ცხრილი 1

პირველი ოცი ქიმიური ელემენტის იონიზაციის პოტენციალთა მნიშვნელობები [1]

Z	ატომი	+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	259.3	340.13					
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	551,9[illegible]	666,83			
8	O	13,614	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	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	63,5	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 ექსპ.	11,264	24,376	47,86	64,48	391,99	489,84
C თ	11.264	24,376	47,745	65,532	391,891	489,945

ლიტერატურა

1. И. Т. Горбоновский, 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 formulaes for calculation of all potentials of ionization for nany elements with their ions, have been disovered.

შინაარსი

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Редакторы издательства: Л. А. Серебренникова

Н. Д. Цагарейшвили

Художественный редактор И. К. Чиквинидзе

Технический редактор Т. И. Пирцхелани

Корректоры: Ц. З. Молодини

М. П. Карселадзе

УЭ 14505. Подписано в печать 19.12.86 Бумага 70×108 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.