

Ցույց է տրված, որ պինդ մակերեսը ավելի էֆեկտիվ ազդեցություն է գործում էթանի ռադիացիոն օքսիդացման պրոցեսի վրա փոքր դոզաների դեպքում:

A STUDY OF SURFACE INFLUENCE ON RADIATION-CHEMICAL OXIDATION AND ETHANE DECOMPOSITION DEPENDING ON DOSE INTENSITY

D. M. ADILKHANIAN, A. H. MANTASHIAN and R. G. ARSHAKOUNI

The influence of dose intensity on heterogenous radiolysis of $C_2H_6-O_2$ mixture has been studied over a wide range of doses ($D = 0,5-120$ kgr). An absence of dose intensity influence on products output (G_i) for high doses has been established. In the presence of silikagel over $0,5-0,8$ kgr range of doses and dose intensity $J = 0,5; 1; 2$ a considerable rise of G_i has been detected. This effect is not observed in oxygen absence.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гирибов А. А., Меликзиде М. М., Бакиров М. Я., Рамазанова М. Х. — ХВЭ, 1982, т. 16, № 2, с. 130.
2. Крылови З. Д., Долин П. И. — Кин. и кат., 1966, т. 7, № 6, с. 977.
3. Кекельбергс Р., Крунк А., Френе А. — Катализ. Новые физические методы исследования. М., Мир, 1964.
4. Jorjien G. R., Willard J. E. — J. Phys. Chem., 1972, v, 76, № 22, p. 3158.
5. Адилахян Д. М., Мантashian А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 491.

Армянский химический журнал, т. 41, № 12, стр. 741—747 (1988 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.2+541.183

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КАРБОНИЗАЦИИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АМОРФНОГО ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Г. Ш. ОВСЕПЯН и С. М. МОСИКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 IV 1987

Сравнительным хроматографическим исследованием карбонизированных форм аморфного гидрометасиликата кальция (содержание $CaCO_3 \sim 34, 45$ и 57 масс.%) показано, что наиболее эффективным адсорбентом для тонкослойной хроматографии является карбонизированный гидрометасиликат кальция, содержащий ~ 45 масс.% $CaCO_3$.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Карбонизация аморфного гидрометасиликата кальция дает возможность получать карбонат-силикатные материалы, которые по своим адсорбционно-структурным характеристикам отвечают требо-

ваньям, предъявляемым к адсорбентам для тонкослойной хроматографии [1]. Показано, что структура и свойства этих материалов, а следовательно, и их хроматографическая активность, зависят от степени карбонизации исходного гидрометасиликата кальция, т. е. от содержания CaCO_3 [1—2].

Цель настоящей работы—установить оптимальный уровень карбонизации аморфного гидрометасиликата кальция, обеспечивающий получение карбонат-силикатного материала с наиболее высокими разделительными свойствами в режиме ТСХ.

Объекты исследования: исходный аморфный гидрометасиликат кальция—образец 1 (получен по способу [3]) и его карбонизированные формы, содержащие ~34, 45 и 57 масс.% CaCO_3 —образцы 2—4, соответственно (условия принудительной карбонизации образца 1, обеспечивающие получение образцов 2—4, приведены в [1, 2]). Все образцы представляют собой тонкодисперсные порошки белого цвета зернением $5 \div 10$ мкм (вне зависимости от степени карбонизации), но несколько отличаются структурными характеристиками и, что самое главное, резко различаются химией поверхности (табл. [2]).

Таблица

Адсорбционно-структурные характеристики образцов 1—4

Образец	Содержание CaCO_3 , масс. %	Величина удельной поверхности, S , $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор $V_{\text{ср}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор $d_{\text{ср}}$, А	pH	$R_f \cdot 100$ [4] для 3-компонентной системы Штала	Структура и состояние поверхности
1	исх.	180	0,98	200	10,5	нет разделения	корпускулярная $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2	34	220	0,90	180	8,5	нет разделения	корпускулярная $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с частичным покрытием CaCO_3
3	45	200	0,80	160	7,6	30, 70, 85	корпускулярная с полным покрытием CaCO_3
4	57	205	0,60	100	7,4	25, 67, 70	то же самое

Примечание: методика определения всех показателей, кроме $R_f \cdot 100$, приведена в [1—2].

Хроматографическую активность исследуемых образцов определяли по эффективности разделения эталонных смесей азо-красителей—3-компонентной системы Штала [4] и более сложной 6-компонентной системы фирмы «Мерк». Элюент—бензол. Хроматографические пластинки получали в строго стандартных условиях. Адсорбент в количестве 1 г без каких-либо операций по измельчению, рассеву или введению связующего растирали в 7 мл дистиллированной воды до состояния однородной суспензии и «накатывали» на чистую и обезжиренную поверхность стеклянной пластинки. При размере пластинки 5×6 см и указанном объеме суспензии получали 5 хроматографических пластинок. Пластинки со слоем адсорбента высушивали при комнатной тем-

пературе до воздушно-сухого состояния (3—4 ч) и без проведения термической активации испытывали в хроматографическом режиме. Толщина слоя адсорбента на готовых пластинках составляла 1,2—1,4 мм.

Для сравнения в работе были использованы силикагель КСК (подготовка для ТСХ—дробление, измельчение и многократная седиментация, по [4]) и готовые пластинки Силуфол-254 (производство ЧССР). Хроматографические пластинки с этими адсорбентами, согласно требованиям [4, 5], активировали при 110° в течение 1 ч. Регистрацию полученных хроматограмм проводили в основном способом контактной фотосъемки.

На рис. 1а приведены хроматограммы разделения 3-компонентной системы Шталя (номера хроматограмм соответствуют обозначениям образцов в табл.). Как видно, на исходном гидрометасиликате кальция система не разделяется. На образце 2 также нет разделения, хотя и наблюдается некоторое выделение компонентов в общей размытой хроматограмме: примерные значения $R_f \cdot 100$ для этого образца составляют 9—33, 40—75 и 75—95. Полное и четкое разделение смеси на составляющие компоненты (в последовательности: индофенол, судан красный, масляный желтый) происходит на образце 3; форма пятен сферическая и компактная, значения $R_f \cdot 100$ —30, 75 и 85. Примерно такое же разделение, но с несколько худшим соотношением $R_f \cdot 100$ (25, 67 и 70), отмечается на образце 4. Таким образом, наиболее качественное разделение эталонной смеси происходит на образце 3, в котором содержание карбоната кальция достигает ~ 45 масс. %.

Структурные характеристики образцов 1—4, несмотря на некоторое различие, примерно одинаковые, во всяком случае, у образцов 1—3 (табл.). Поэтому наблюдаемое различие в их разделительной способности можно отнести, прежде всего, к различной химии поверхности. Образец 1—аморфный гидрометасиликат кальция—можно отнести к адсорбентам II типа по классификации А. В. Киселева [6], т. е. к сильноспецифическим адсорбентам, поскольку на его поверхности сосредоточены положительные заряды—слабокислотные центры (в виде частично протонизированных ОН-групп, связанных с атомом кремния) и Ca^{2+} -катионы (положительный заряд выдвинут наружу и сосредоточен в частице малого радиуса, а отрицательный распределен по внутренним связям большого комплексного аниона). В энергетическом отношении эти центры адсорбции неравнозначны (Ca^{2+} -катионы характеризуются более сильным межмолекулярным взаимодействием в системе адсорбат-адсорбент, чем поверхностные ОН-группы, которые образуют лишь водородные связи различной прочности), и поэтому неоднородность химии поверхности приводит к сильному размыванию разделяемой смеси на адсорбенте (хроматограмма 1).

Поверхность образца 2 частично покрыта карбонатом кальция—в виде наслоения на поверхности корпускул силикатной составляющей [2]. Для CaCO_3 , имеющего несколько искаженную плотнейшую кубическую упаковку структурных единиц, характерно экранирование Ca^{2+} -катионов выдвинутыми атомами кислорода [7]. Поэтому такая поверхность менее специфична и активна по сравнению с чистым CaSiO_3 .

pH_2O (рН водной вытяжки изменяется от 10,5—образец 1, до 8,5—образец 2), и на ней уже происходит некоторое разделение анализируемой смеси азо-красителей (ср. хроматограммы 1,2).

Поверхность образца 3 вся покрыта плотным слоем карбоната кальция толщиной 20—200 Å [2], поэтому, в отличие от образца 2, она однородна (рН водной вытяжки составляет 7,6, для чистого CaCO_3 —7,3). По этой причине на образце 3 происходит четкое и компактное разделение эталонной смеси. При увеличении содержания CaCO_3 в силикатном материале до ~57 масс. %—образец 4—изменяются лишь структурные характеристики (табл.). Химия поверхности остается неизменной, такой же, как в образце 3. Дополнительное количество CaCO_3 (~12 масс. %) образующегося в результате более глубокой карбонизации, осаждаясь на поверхности корпускул, уже покрытых слоем карбоната кальция (состояние образца 3), увеличивает толщину этого слоя и тем самым приводит к заметному уменьшению объема и диаметра пор. Это, по-видимому, влияя на диффузионные процессы в слое образца 4, несколько замедляет разделение и ухудшает соотношение показателей $R_f \cdot 100$.

Таким образом, для получения эффективного адсорбента для ТСХ необходимо проводить карбонизацию аморфного гидрометасиликата кальция до ~45 масс.% содержания CaCO_3 (~70% степень карбонизации). Получаемый при этом карбонат-силикатный материал по состоянию поверхности [2] можно отнести, по-видимому, к чистому CaCO_3 , впервые использованному в колоночной хроматографии М. Цветом [8]. Однако в отличие от CaCO_3 образец 3 (или КМК-20—карбонизированный гидрометасиликат кальция, содержит ~20 масс.% CO_2 , что эквивалентно ~45 масс.% CaCO_3) имеет высокие адсорбционные емкостные показатели, что изначально определяют структурные характеристики матрицы— $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{pH}_2\text{O}$ (табл.). Для чистого карбоната кальция $S \cong 2-10 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем при ~0,1—0,2 $\text{см}^3/\text{г}$, в зависимости от тщательности измельчения. Поэтому КМК-20 можно использовать в качестве адсорбента и в ТСХ.

Как видно из рис. 16, где приведены хроматограммы разделения эталонной смеси азо-красителей фирмы «Мерк» на силикагеле КСК, Силуфол-254 и КМК-20, полученный карбонат-силикатный адсорбент не только не уступает известным в ТСХ адсорбентам, но значительно превосходит Силуфол-254 (ср. хроматограммы 1, 3). Разделение смесей на КМК-20 и силикагеле КСК примерно одинаковое (хроматограммы 1, 2), но для КМК-20 отмечается лучшее соотношение показателей $R_f \cdot 100$ (0, 10, 45, 65, 73, 80—КМК-20 и 0, 7, 20, 43, 50, 60—КСК).

В качестве примеров практического использования разработанного сорбента на рис. 2 и 3 приведены типичные хроматограммы разделения различных органических систем на КМК-20, силикагеле КСК и Силуфоле UV-254. Как видно, КМК-20 проявляет более высокую чувствительность в данных системах к геометрии разделяемых молекул, наличию тех или иных функциональных групп и связей в молекулах (специфическое взаимодействие с кальций-катионом в структуре

CaCO_3), что дает возможность выявлять и наличие примесных компонентов.

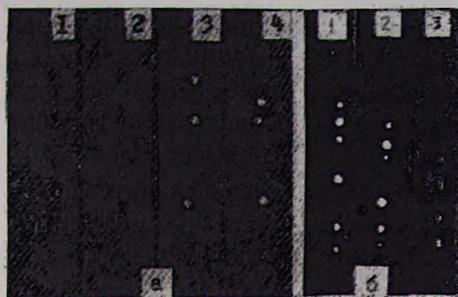


Рис. 1. а. Хроматограммы разделения 3-компонентной системы Шталя на исходном (1) и карбонизованных образцах аморфного гидротасиликата кальция, содержащих: ~34 (2), 45 (3) и 57 (4) масс. % CaCO_3 . Элемент—бензол. б. Хроматограммы разделения 6-компонентной эталонной системы азо-красителей фирмы „Мерк“ на КМК-20 (1), силикагеле КСК (2) и Силуфол-254 (3). Элюент—бензол.

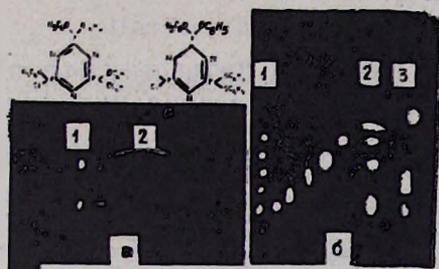


Рис. 2. а. Хроматограммы разделения продуктов феноксилирования фосфонитрилов, представляющих собой трудноразделяемую смесь пентафеноксихлор- и гексафеноксихлортрифосазенов на КМК-20 (1) и силикагеле КСК (2). Элюент—бензол:гексан, 1:1, проявка в парах йода. б. Хроматограммы разделения модельной смеси аминокислот (лизин, глицин, пролин, тирозин, триптофан) на КМК-20 (1), силикагеле КСК (2) и Силуфол-254 (3). Элюент—пропанол:аммиак, 7:3. Проявка раствором, содержащим 0,3 г нингидрина, 100 мл бутанола и 3 мл уксусной кислоты.

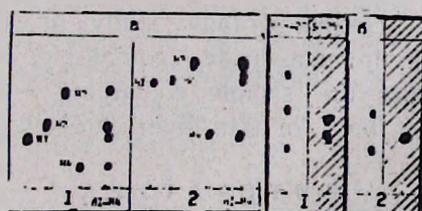


Рис. 3. а. Хроматограммы разделения теукринов Н1—Н4 на КМК-20 (1) и силикагеле КСК (2). Элюент—хлороформ:метанол, 19:1. б. Хроматограммы разделения смеси гликозидов—липарин и пектолинарии (1) и определения чистоты липарина (2) на КМК-20 и Силуфол UV-254. Элюент—этилацетат:метанол:хлороформ:вода, 7:2:1:1. Проявка УФ-облучением.

Разработанный сорбент имеет и ряд других технико-экономических преимуществ: 1—он значительно дешевле по сравнению с известными адсорбентами для ТСХ, т. к. гидрометасиликат кальция получают на основе продуктов комплексной переработки природного минерального сырья и, кроме того, технология получения непосредственно КМК-20 не требует проведения целого ряда энерго- и трудоемких процессов по дроблению, измельчению и фракционированию; 2—кальцит, входящий в состав сорбента, обладает четко выраженными люминесцентными свойствами [7], поэтому отпадает необходимость их введения; 3—гидрофобные свойства поверхности (карбонатный слой) исключают необходимость проведения термической активации хроматографической пластинки; 4—высокая дисперсность порошкообразной системы, а также выраженная адгезия к поверхности стеклянной пластинки позволяют получать хроматографические пластинки без введения связующего. Есть и ограничивающие условия использования КМК-20 в ТСХ. Относятся они к элюирующим системам. В состав последних возможно введение кислого реагента и воды в количествах не более 5—4 масс. % от общего объема элюента (разложение CaCO_3 кислым реагентом и разрушение слоя адсорбента водой в случае отсутствия связующего).

ԿԱՐՐՈՆԻԶԱՑՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄՈՐՖ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԶԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Գ. Շ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս. Մ. ՄՈՍԻԿՅԱՆ

Ամորֆ կալցիումի հիդրոմետասիլիկատի կարբոնիզացված ձևերի քրոմատոգրաֆիական համեմատական ուսումնասիրությունը (CaCO_3 -ի պարունակությունը ~ 34, 45, 57 մասս. %) ցույց տվեց, որ ամենաարդյունավետ ադսորբենտը ներառերտ քրոմատոգրաֆիայի համար ~ 45 մասս. % CaCO_3 -ի պարունակությամբ կարբոնիզացված կալցիումի հիդրոմետասիլիկատն է:

THE INFLUENCE OF CARBONIZATION DEGREE ON CHROMATOGRAPHIC ACTIVITY OF AMORPHOUS CALCIUM HYDROMETASILICATE

G. Sh. HOVSEPIAN and S. M. MOSSIKIAN

The comparative chromatographic study of carbonated samples of amorphous calcium hydrometasilicates containing ~34, 45, 57 mass % CaCO_3 has showed that the sample containing ~45 mass % CaCO_3 is the most effective adsorbent for thin-layer chromatography.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 1159884 СССР/Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Овсепян Г. Ш., Габриелян Ж. В., Бакунц В. В. — Бюлл. изобр. 1985, № 21.
2. Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Оганесян Э. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 535.
3. Оганесян Э. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Мосикян С. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 15.

4. Оглоблина И. П., Мокгев В. Я., Сакодинский К. И., Баранник И. Д. — Сб. «Адсорбенты, их получение, свойства и применение». М., Наука, 1978, с. 159.
5. Перри С., Амос Р., Брюер П. — Практическое руководство по жидкостной хроматографии, М., Мир., 1974, 260 с.
6. Киселев А. В., Яшин Я. И. — Газо-адсорбционная хроматография. М., Наука, 1967, с. 18.
7. Бетехтин А. Г. — Курс минералогии. М., Геологиздат, 1961, с. 286.
8. Цвет М. — Хроматографический адсорбционный анализ. М., АН СССР, 1945, 273 с.

Армянский химический журнал, т. 41. № 12, стр. 747—751 (1988 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.395+547.315.1+541.124

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХLVI. РЕГИОХИМИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К ЕНИНАМ.

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VIII 1987

Исследована региохимия присоединения метилового эфира трихлоруксусной кислоты к ениновым карбинолам и диенинам. Показано, что в апротонных растворителях реакция протекает региоспецифично, приводя к продуктам 1,4-присоединения—эфирам 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот.

В случае диенинов при реакции в метаноле наряду с продуктами 1,4-присоединения образуются также ацетиленовые эфиры, являющиеся результатом 1,2-присоединения.

Библ. ссылок 1.

Ранее нами было показано, что присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты к винил- и изопрпенилацетиленам как в протонных, так и в апротонных растворителях в присутствии ионов одновалентной меди протекает региоспецифично, приводя к продуктам 1,4-присоединения—эфирам 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот [1]. С целью выявления влияния заместителя у тройной связи в енинах на региохимию присоединения в реакцию вовлечены диметилвинилэтинил-, диметил-изопрпенилэтинилкарбинолы (Ia, б) и винил-, аллилизопрпенилацетилены (Va, б). Установлено, что присоединение метилового эфира трихлоруксусной кислоты к карбинолам I в присутствии ионов одновалентной меди в ацетонитриле и метаноле приводит к смеси продуктов II, III и IV с преобладанием II.

