

784-ქ

1989



საქართველოს
აкадеმიის მეცნიერებათა

ISSN—0132—6077

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკი

სერიი

სერიი

ХИМИЧЕСКАЯ

1989 N2

თბილისი • ტომი
TBILISI • VOL.

15

ავტორთა საუბრადლებოდ

1. ეურნალში „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მიმართულუბათა მიხედვით და მიმოხილვითი სამეცნიერო წერილები.

პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 12 გვერდს, 3 სმ სიგანის მიხედვით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ეურნალის განყოფილება, ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ—დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს აწერს ყველა ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მხოლოდ მას შემდეგ მიღებული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. უნდა აღებია მიუქცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახავს. მკაფიოდ უნდა განსხვავებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკზე ტუშით. ყველა ნახატს უკანა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწერილობით. დაცული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საეურნალო შრომა, ეუზენოთ ეურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებელია ეუზენოთ მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.

11. ეურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ეურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

12. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა აკადემიის
 (Сакартвелос ССР მეцნიერებათა აკადემიის
 мацне, ხიმიის სერია)
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 15, № 2
 Том 15, № 2

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
 Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
 Выходит 4 раза в год

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

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

Известия АН ГССР
© "Серия химическая, 1989"

Корректор Н. Ахобадзе

Сдано в набор 20.02.89. Подписано в печать 23.05.89.
УЭ 04316. Формат 70×108^{1/16}. Бумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт. 5,9 уч.-изд. л.
Тираж 1000 экз. Заказ 90. Цена 90 коп.

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

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

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. შელიჭაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტიდზე, ზ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ციხკარიშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора),
Э. П. Кемертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе,
Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шуб ладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),
F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor),
E. P. Kemertelidze, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze,
G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

შინაარსი

არაორბანული და ანალიზური ძიების

ბროუჩეკი ფ., ქოჩიაშვილი ლ. ვანადუმის (IV) დესორბცია ანიონების ოქსალატურ ფორმებიდან	89
ტანანაევი ი., ავალიანი მ., ჩუდინოვა ნ., გველესიანი მ., გაფრინდაშვილი ვ. სკანდიუმის, გალიუმისა და ინდიუმის კონდენსირებული ფოსფატები. I. სინთეზი და მყარ ფაზათა კრისტალიზაციის ტექნოლოგიური ინტერვალები	96

ორბანული ძიების

მელიქაძე ლ., ახოზაძე რ., მჭედლიშვილი ი. ნეთობის მალაქდულდარე არომატული ნახშირწყალბადების ფოტოქიმიური აქტივობა	100
პაპაევა გ., სარიშვილი ზ., რაზმაძე გ., გავაშელიძე ე., დოლიძე ა., ბალარჭიშვილი გ., დათუაშვილი მ. ცელსპეტანის ჯგუფის შემცველი ბისფენოლების სინთეზი	104
ატამანენკო თ., სოკოლოვა ნ., ნოვიკოვა ლ., მეტრეველი ზ., ჩივაძე გ., ვასერბერგი ვ. პიპერილენის ოლიგომერობა, ალუმოპალიგენიდური კომპლექსის ხსნარის თანხლებით	111

ფიზიკური ძიების

ციციშვილი გ., თქროპირიძე ც., ლაფერაშვილი ლ., კვანტალიანი ლ., ჭიპაშვილი დ. თერმოსტაბილიზირებული კლინობტალოითის გამოყენება აირადდესორბციულ ქრომატოგრაფიაში	117
ბენევი დ., ბოვდანოვა თ., ბონჩევი ა., პენჩევი ე. პერის გაშრობა ბულგარეთის „ბელი ბაირ“-ის სუბდოს ბუნებრივი კლინობტალოითით	123
ნადირაძე ნ., ანდრონიკაშვილი თ., ბერიოზკინი ე. ქრომატოგრაფიული ანალიზის დაყოფის უნარიანობის გაზრდის შესაძლებლობა	127
თაქაძე ფ., კიანენკო ე., კორაბლიძე გ. $M-Al_2O_3(M-Fe, Ni)$ სისტემის კომპონენტების მაქსიმალური ურთიერთხსნადობის შეფასება	134
ბაგრატიშვილი გ., ბეროზკინი ი., ჯანელიძე მ., ჯანელიძე რ., კაციაშვილი მ., ნახუცრიშვილი ი. ამორფული და კრისტალური გერმანიუმის თვისებები და ფაზური გადასვლა $a-Ge \rightarrow \kappa-Ge$	139
სალუქვაძე რ., ცეცხლაძე თ. ბირთვულ-ქიმიური პროცესების შესწავლა NaA ცელოითის მატრიცის გამოყენებით	142
გუგავა მ., ჯაფარიძე კ., ფაველიანი ი. ინდოლინოსპიროქრომების ინფრაწითელი სპექტრი და ელექტრონული სტრუქტურა	148

ბიქნოლოგია

ლოლობერიძე მ., გვასალია ლ., ქოჩიაშვილი გ., შენგელია ე. ამონიუმის აზოტის ადსორბციის კინეტიკა ქვანახშირის გამდიდრებით მიღებულ ნარჩენებზე	152
--	-----

მოკლე წიგნაკები

ვინოკური კ., ვაშაკიძე ე., ჯაფარიძე კ., ზურაბიშვილი ც., თაყაიშვილი ს., კილიაია გ., ჭელიძე გ., ჩხიკვიშვილი ლ., ელაშვილი ზ. ნემატო-ქირალური თხევადკრისტალური ნარევის შემცველი თერმონდოქატორული პოლიმერული ფირები	155
ფორჩხიძე ა., ცეცხლიანი გ., მოიხევეი ი., რუდაკოვა ტ. პოლიკარბამიდის ცოცხადობა ელექტროლიტების არეებში	158



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И., Кочиашвили Л. Ш. Десорбция ванадия (IV) из оксидных форм анионитов	87
Тамазиев И. В., Авалиани М. А., Чудинова Н. Н., Гведесани М. К., Гаприндашвили В. Н. Конденсированные фосфаты скандия, галлия и индия. I. Синтез и температурные интервалы кристаллизации твердых фаз	91

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Меликадзе Л. Д., Ахобадзе Р. Н., Мchedlishvili И. Дж. Фотохимическая активность высококипящих ароматических углеводородов нефти	97
Папва Г. Ш., Саришвили З. М., Размадзе Г. Б., Гавашелидзе Э. Ш., Долидзе А. В., Баларджияшвили Г. И., Датуашвили М. В. Синтез бисфенолов, содержащих циклопентановую группировку	102
Атамаченко О. П., Соколова Н. П., Метревели В. Г., Чивадзе Г. О., Новикова Л. А., Вассерберг В. Э. Олигомеризация пиперидена в присутствии раствора алюмогалогенидного комплекса	106

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицшвили Г. В., Окропиридзе Ц. М., Лаврашвили Л. Я., Квацталиани Л. К., Чивашвили Д. С. Применение термостабилизированного клиноптилолита в газо-адсорбционной хроматографии	113
Бенев Д. К., Богданова О. А., Бончев А. И., Пенчев В. Ж. Осушка воздуха болгарским природным клиноптилолитом месторождения «Бели Баир»	119
Надиралде Н. А., Андроникашвили Т. Г., Березкин В. Г. О возможности повышения разделительной способности хроматографического анализа	125
Тавадзе Ф. Н., Кияченко В. В., Кораблев Г. А. Оценка максимальной взаимной растворимости компонентов систем $M-Al_2O_3$ ($M-Ni, Fe$)	129
Баграшвили Г. Д., Берозашвили Ю. Н., Джанелидзе М. Б., Джавелидзе Р. Б., Кацашвили М. Р., Нахуцришвили И. Г. Свойства аморфного и кристаллического германия и фазовый переход $a-Ge-k-Ge$	135
Салуквадзе Р. Е., Цецхладзе Т. В. Исследование ядерно-химических процессов путем использования матрицы цеолита NaA	141
Гугава М. Т., Джапаридзе К. Г., Павленишвили Н. Я. ИК-спектры и электронная структура индолино-спирохроменов	144

ТЕХНОЛОГИЯ

Гогоберидзе М. И., Гвасалия Л. И., Кочиашвили Г. Г., Шенгелия Е. Г. Кинетика адсорбции аммонийного азота на хвостах обогащения каменного угля	150
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Вичокур К. Д., Вашакидзе Э. Я., Джапаридзе К. Г., Зурабишвили Ц. И., Тавзарашвили С. П., Чилая Г. С., Челидзе Г. Ш., Чхиквишвили Л. В., Элашвили З. М. Термондикаторные полимерные пленки, содержащие немато-хиральную жидкокристаллическую смесь	154
Порчидзе А. Д., Цейтлин Г. М., Моисеев Ю. В., Рудакова Т. Е. Получение поликапроамида в средах электролитов	157

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Brouchek F. J., Kochiashvili L. Sh. Desorption of vanadium (IV) from oxalate forms of anyonites	89
Tananaev I. V., Avaliani M. A., Chudinova N. N., Gvelesiani M. K., Gaprindashvili V. N. Scandium, gallium and indium condensed phosphates. I. Synthesis and temperature intervals of crystallisation of solid phases	96

ORGANIC CHEMISTRY

Melikidze L. D., Akhobadze R. N., Mchedlishvili I. J. Photochemical activity of petroleum highboiling aromatic hydrocarbons	101
Papava G. Sh., Sarishvili Z. M., Razmadze G. B., Gavashelidze E. Sh., Dolidze A. V., Balarjishvili G. I., Datuashvili M. V. Synthesis and study of cyclopentane-containing bisphenols	105
Atamanenko O. P., Sokolova N. P., Novikova L. A., Metreveli V. G., Chivadze G. O., Wasserberg V. E. Oligomerization of piperilene in the presence of alumohalogenide complex	111

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Okropiridze Ts. M., Laperashvili L. Ya., Kvantaliani L. K., Chipashvili D. S. The use of thermostabilized clinoptilolite in gas-adsorption chromatography	118
Benev D. K., Bogdanova O. A., Bonchev A. I., Penchev V. J. Drying of air with natural clinoptilolite from Bulgarian deposit „Beli Bair“	124
Nadiradze N. A., Andronikashvili T. G., Berezkin V. G. On the possibility of increasing of the separability of chromatographic analysis	128
Tavadze F. N., Kiyanenko V. V., Korablev G. A. The appraisal of reciprocal maximum solubility of the components of the system M — Al O ₃ (M—Fe,Ni)	34
Bagratishvili G. D., Berozashvili Yu., N., Janelidze M. B., Janelidze R. B., Katsiashvili M. R., Nakhutsrishvili I. G. The properties of amorphous and crystalline germanium and phase junction α -Ge-k-Ge.	139
Salukvadze R. E., Tsetskhladze T. V. The investigation of nuclear-chemical processes using matrixes of zeolite NaA.	143
Gugava M. T., Japaridze K. G., Pavlenishvili I. Ya. Infrared spectra and electronic structure of indolinospirochromens	149

TECHNOLOGY

Glogleberidze M. I., Gvasalia L. I., Kochiashvili G. G., Shengelia E. G. Kinetics of ammonium nitrogen adsorption on the coal concentration residua	153
---	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Vinokur K. D., Vashakidze E. Ya., Japaridze K. G., Zurabishvili Ts. I., Tavzarashvili S. P., Chilaya G. S., Chelidze G. Sh., Chkhikvishvili L. V., Elashvili Z. M. Thermoin-dicator polymer films, containing nemato-chiral liquid crystalline mixture	156
Porchkhidze A. D., Tseitlin G. M., Moiseev Yu. V., Rudakova T. E. The creep of polycapromides in media of electrolytes	159

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, Л. Ш. КОЧИАШВИЛИ

ДЕСОРБЦИЯ ВАНАДИЯ (IV) ИЗ ОКСАЛАТНЫХ ФОРМ АНИОНИТОВ

Результаты изучения сорбции ванадия (IV) на оксалатной форме анионита АВ-17 [1], а также данные о сорбционном поведении железа (III) и титана (IV) на анионитах АВ-16 и АВ-17, модифицированных оксалат-ионами [2, 3], свидетельствуют о целесообразности проведения дальнейших исследований сорбционного поведения ионов переходных металлов на указанных выше анионитах.

Определенные ранее экспериментально величины динамических сорбционных емкостей оксалатной формы анионита АВ-17 по ванадию (IV), лежащие при скоростях потока хроматографируемого раствора 0,5 и 2,5 см/мин соответственно в пределах 0,122—0,0349 мг-экв/мл [1], позволяют сделать заключение о перспективности дальнейшего изучения хроматографических систем «ион ванадия (IV) — оксалатная форма анионита» с целью последующей разработки хроматографических методов концентрирования и отделения этого элемента от ионов сопутствующих переходных металлов.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения процессов десорбции ванадия (IV) из оксалатных форм анионитов АВ-16 и АВ-17 элюентами различной химической природы и концентрации (таблица 1).

Перевод анионитов в оксалатную форму производился путем многократной обработки их гидроксильной формы 5%-ным раствором щавелевой кислоты. Исходный ванадийсодержащий раствор с концентрацией 0,2 мг V^{4+} /мл и рН-2 готовился из сульфата ванадила квалификации ч. д. а. Количественные определения ванадия производились фотометрическим методом при помощи перекиси водорода [4].

Эксперименты проводились в динамических условиях с использованием хроматографических колонок с внутренним диаметром 1,6 см и высотой слоя сорбента 9,0 см. Предварительная сорбция 2,0 мг ванадия (IV) производилась путем фильтрации через соответствующую колонку 10 мл исходного ванадийсодержащего раствора со скоростью потока 0,5 см/мин. Затем через колонку со скоростью потока 2,5 см/мин пропусклся раствор изучаемого элюента. Полученный при этом элюат непрерывно отбирался фракциями по 10 мл, в которых производилось определение ванадия указанным выше фотометрическим методом. По результатам этих серий экспериментов строились выходные кривые элюирования ванадия (IV) и рассчитывались степень элюирования ванадия ($G, \%$), общий ($K_A^{общ}$) и эффективный ($K_A^{эфф}$) коэффициенты его десорбции (таблица 1) по формулам:

$$G = \frac{C}{C_0} \cdot 100 \quad (1); \quad K_A^{общ} = \frac{V_s^{общ}}{V_c} \quad (2); \quad K_A^{эфф} = \frac{V_s^{эфф}}{V_c} \quad (3),$$



- где С — суммарное количество ванадия (IV), десорбированное из данным элюентом, мг;
 C_0 — исходное количество предварительно сорбированного на колонке ванадия (IV), мг ($C_0=2,0$ мг);
 $V_9^{общ}$ — общий объем элюента (начиная с фракции № 1), необходимый для десорбции С мг ванадия (IV), мл;
 V_c — объем сорбента в колонке, мл ($V_c=18,0$ мл);
 $V_9^{эфф}$ — эффективный объем элюента, необходимый для элюирования ванадия (IV) во фракциях, соответствующих началу и концу его десорбции, мл;

$$V_9^{эфф} = (V_9^{общ} - V_9^0) \quad (4),$$

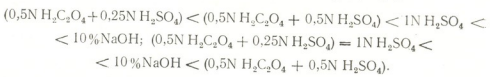
где V_9^0 — объем элюата до начала элюирования ванадия (IV), мл.
 Как видно из представленных в таблице 1 результатов обработки экспериментальных данных, элюенты, количественно десорбирующие

Таблица 1

Эффективность десорбции ванадия (IV) из оксалатных форм анионитов АВ-16 и АВ-17

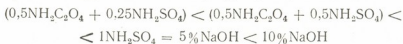
№№ пп	Элюент	Степень элюирования ванадия (IV), G, %	№№ фракций начала и конца элюирования	Коэффициенты десорбции	
				$K_d^{общ}$	$K_d^{эфф}$
Анионит АВ-16					
1	1N $H_2C_2O_4$	54,0	121—140	77,8	11,1
2	1N H_2SO_4	100,0	3—13	7,2	6,1
3	0,5N $H_2C_2O_4 + 0,5N H_2SO_4$	100,0	14—20	11,1	3,9
4	0,5N $H_2C_2O_4 + 0,25N H_2SO_4$	100,0	16—26	14,4	6,1
5	0,5N $H_2C_2O_4 + 0,1 NH_2SO_4$	93,0	26—42	23,3	9,4
6	5% NaOH	90,0	2—9	5,0	4,4
7	5% NaOH + 5% NaCl	87,0	3—12	6,7	5,6
8	10% NaOH	100,0	1—8	4,4	4,4
Анионит АВ-17					
9	1N $H_2C_2O_4$	90,0	46—65	36,1	11,7
10	1N H_2SO_4	100,0	3—11	6,1	5,0
11	0,5N $H_2C_2O_4 + 0,5N H_2SO_4$	100,0	7—19	10,6	7,2
12	0,5N $H_2C_2O_4 + 0,25N H_2SO_4$	100,0	10—23	12,8	7,8
13	5% NaOH	100,0	3—11	6,1	5,0
14	5% NaOH + 5% NaCl	79,5	3—6	3,3	2,2
15	10% NaOH	100,0	3—7	3,9	2,8

ванадий (IV) из оксалатной формы анионита АВ-16, по возрастанию эффективности десорбирующего действия (т. е. по убыванию величин $K_d^{общ}$ и $K_d^{эфф}$ соответственно) располагаются в следующие ряды:



По этим же критериям элюенты, количественно десорбирующие ванадий (IV) из оксалатной формы анионита АВ-17, располагаются в

один общий (совпадающий по убыванию величин $K_d^{обн}$ и $K_d^{эфф}$) ряд возрастания эффективности десорбирующего действия:



Судя по величинам $K_d^{эфф}$, наиболее эффективными для целей концентрирования ванадия (IV) из разбавленных растворов с помощью оксалатной формы анионита АВ-16 следует считать элюенты №№ 3 и 8 (см. таблицу 1), а с помощью оксалатной формы анионита АВ-17—элюенты №№ 10, 13 и 15.

Полученные нами данные позволяют также сделать заключение о возможности использования всех изученных элюентов и обоих анионитов для разработки хроматографических методов отделения от ванадия (IV) ионов металлов, десорбирующихся соответствующими элюентами во фракциях элюатов, номера которых не совпадают с приведенными в таблице 1 интервалами номеров фракций начала и конца элюирования ванадия (IV) из хроматографических колонок с оксалатными формами анионитов АВ-16 или АВ-17.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 11.05.87

ფ. ბროუჩეკი, ლ. კოჩიაშვილი

ვანადიუმის (IV) დესორბცია ანიონიტების ოქსალატურ ფორმებიდან

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ვანადიუმის (IV) დესორბცია ანიონიტ АВ-16 და АВ-17-ის ოქსალატურ ფორმებიდან სხვადასხვა ქიმიური ბუნების და კონცენტრაციის მქონე ელუენტებით.

დადგენილია გამოკვლეული ელუენტების ეფექტურობის მწკრივები და მათი გამოყენების შესაძლებლობა ვანადიუმის (IV) კონცენტრირებისა და თანხლები გარდამავალი ლითონების იონებისაგან მისი დაცილების ახალი პრომატოგრაფიული მეთოდების დასამუშავებლად.

F. I. BROUCHEK, L. Sh. KOCHIASHVILI

DESORPTION OF VANADIUM (IV) FROM OXALATE FORMS OF ANYONITES

Summary

The desorption processes of vanadium (IV) from the oxalate forms of АВ-16 and АВ-17 anyonites by eluents of different chemical, concentration and nature have been studied in dynamical conditions.

The series of effectiveness of the studied eluents have been established and the possibility of their use for the working out of chromatographic methods of vanadium concentration and its separation from ions of the attendant transitional metals have been revealed.

1. Броучек Ф. И., Кочишвили Л. Ш. Изв. АН ГССР, серия химич., 1979, т. 5, № 1, 89.
 2. Броучек Ф. И., Гогоадзе М. И., Кочишвили Л. Ш., Калмахе-
лидзе Х. Б., Мchedlishvili X. G., Шарабидзе Ц. Т. Изв. АН ГССР,
серия химич., 1988, т. 14, № 4, 247.
 3. Броучек Ф. И., Кочишвили Л. Ш., Кацадзе Н. В., Цхадаია Д. О.
Изв. АН ГССР, серия химич., 1988, т. 14, № 4, 300.
 4. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической
химии редких элементов. М.: Химия, 1978, с. 179.
-

УДК 546.681.3'32185

И. В. ТАНАНАЕВ, М. А. АВАЛИАНИ, Н. Н. ЧУДИНОВА, М. К. ГВЕЛЕСИАНИ,
В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФОСФАТЫ СКАНДИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

1. СИНТЕЗ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Бесспорной особенностью фосфатов признана ярко выраженная тенденция к образованию полимерных соединений, что в сущности и обеспечивает обширную сферу применения этого класса соединений как в новейшей технике, так и в быту.

Следует считать перспективным систематическое исследование конденсированных фосфатов металлов третьей группы, обладающих безусловными техническими достоинствами, которые в дальнейшем могут найти практическое применение.

По фосфатам алюминия имеется ряд публикаций [1—4].

В наших ранних работах начато изучение многокомпонентных систем, содержащих наряду с катионами галлия и индия также катионы щелочных металлов: $M_2^I O - M_2^{III} O_3 - P_2O_5 - H_2O$ [5—7].

С целью выявления общих закономерностей влияния природы катионов, температуры и исходных соотношений компонентов на процесс фазообразования конденсированных фосфатов нами продолжена работа по синтезу новых двойных соединений из растворов-расплавов полифосфорных кислот.

Ввиду немногочисленности публикаций по двойным фосфатам скандия в качестве модельного выбран именно этот элемент.

Из-за сложности задачи изучения четырехкомпонентных систем в широком интервале температур, поиск новых типов конденсированных фосфатов был ограничен определенными исходными соотношениями $M_2^I O | M_2^{III} O_3$ (n). С этой целью изучался состав твердых фаз, образующихся в системах $M_2^I O - M_2^{III} O_3 - P_2O_5 - H_2O$, как функция температуры (в интервале от 150 до ~500—510°), при постоянном соотношении компонентов, или как функция состава исходной смеси при постоянной температуре.

Предварительными экспериментами найдено, что наиболее оптимально отношение $P_2O_5 | M_2^{III} O_3$, равное 15. При большем его значении выделяется слишком мало твердой фазы, при меньшем — смеси плохо гомогенизируются из-за обилия последней. Отношение $M_2^I O | M_2^{III} O_3$ (n) менялось от 5 до 10.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

85%-ную фосфорную кислоту, карбонаты щелочных металлов (Na_2CO_3 и K_2CO_3) и оксиды галлия, индия или скандия смешивали в следующих молярных соотношениях: $P_2O_5 : M_2^I O : M_2^{III} O_3 = 15,0:5,0:1,0$,



15,0:7,5:1,0 и 15,0:10,0:1,0. Синтез проводили в стеклотермоуплотненных муфельных печах (нагрев в термостатированной муфельной печи при 150—250° в течение 3—16 сут) при периодическом перемешивании.

Установлено, что фосфаты, образующиеся в низкотемпературной области (150—225°), обладают малой растворимостью в воде. Во избежание потерь полученную массу отфильтровывали непосредственно после окончания синтеза и быстро промывали водой. Для проведения химического анализа навески растворяли в концентрированной соляной кислоте, либо сплавляли с едкой щелочью, затем полученную массу кипятили с концентрированной HCl в течение 1—2 ч для гидролиза конденсированных фосфатных анионов. В анализируемом растворе фосфор определяли хинолин-молибдатным методом, галлий, индий и скандий — оксихинолиновым (а также атомно-абсорбционным), натрий и калий — атомно-абсорбционным.

Синтезированные соединения исследованы методами рентгенофазового анализа (прибор ДРОН-1, излучение $CuK\alpha$), термогравиметрии (дериватограф фирмы Паулик, Паулик, Эрдей). Анионный состав подтвержден (в ряде случаев) методом бумажной хроматографии.

Системы $Na_2O - M_2^{III}O_3 - P_2O_5 - H_2O$

Как известно, при взаимодействии оксида натрия с конденсированными фосфорными кислотами обычно образуются малорастворимые фосфаты натрия состава $NaPO_3$, $Na_2H(PO_3)_3$, $Na_3H(PO_3)_4$ [7].

Т а б л и ц а 1

Состав твердых фаз, кристаллизующихся из расплавов, при 150—500°С и различных исходных отношениях $Na_2O : M_2^{III}O_3$ (n)

Система $Na_2O - Ga_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$			Система $Na_2O - In_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$		
t, °C	n=5,0	n=10,0	n=5,0	n=10,0	
150 175 200	$\left\{ \begin{array}{l} NaGa(H_2P_2O_7)_2 \\ \text{смесь } NaGa(H_2P_2O_7)_2 + NaGaHP_3O_{10} \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} NaIn(H_2P_2O_7)_2 \end{array} \right.$		
270 280 300 350 400 450 500	$\left\{ \begin{array}{l} NaGa(PO_3)_4 \\ \\ Ga(PO_3)_3 - "C" \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} NaGa(PO_3)_4 \\ \\ NaGaP_2O_7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} NaIn(PO_3)_4 \\ \\ In(PO_3)_3 - "C" \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} NaInP_2O_7 \\ \\ NaInP_2O_7 + In(PO_3)_3 \end{array} \right.$	
Система $Na_2O - Sc_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$					
t, °C	n=5,0		n=10,0		
150 175 200 250 280 300 350 400 410 450 500	$\left\{ \begin{array}{l} NaSc(H_2P_2O_7)_2 \\ \\ NaScHP_3O_{10} \\ \text{смесь фаз: } Sc(PO_3)_3 \\ \div Na_3ScP_8O_{23} \\ Sc(PO_3)_3 - "C" \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} Na_2ScP_3O_{10} \\ Na_2ScP_3O_{10} + NaScP_2O_7 \\ \\ Na_3ScP_8O_{23} \\ \\ NaScP_2O_7 \end{array} \right.$		

* Здесь и далее температура приведена в градусах Цельсия.



Сложность исследования данных систем заключалась в отделении примесных фаз от двойных фосфатов натрия. Отделение фосфатов натрия осуществляли избирательным растворением в HCl (1:3) при слабом нагревании.

Согласно данным, полученным при исследовании систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}^{\text{III}} - \text{Ga, In и Sc}$), в низкотемпературной области ($150 - 250^\circ$) образуются преимущественно двойные кислые соли — либо трифосфаты, либо дифосфаты (табл. 1).

Выше 250° выделены двойные фосфаты $\text{NaGa}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaIn}(\text{PO}_3)_4^*$ ($t^\circ_{\text{синт.}} = 270 - 300^\circ$), а также $\text{Na}_3\text{ScP}_8\text{O}_{23}$ (это предполагаемая формула соединения, синтезированного при $350 - 410^\circ$, $n=10,0$ и $7,5$; табл. 1).

Таблица 2

Состав твердых фаз, кристаллизующихся из расплавов при $150 - 500^\circ$ и различных исходных отношениях $\text{K}_2\text{O} : \text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ (n)

Система $\text{K}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$				Система $\text{K}_2\text{O} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$		
t, °C	n=5,0	n=7,5	n=10,0	n=5,0	n=7,5	n=10,0
150	KGa(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	KGaHP ₃ O ₁₀	KGaP ₂ O ₇	In(PO ₃) _{4-n} C ⁿ	KIn(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	KInP ₂ O ₇
175						
200						
250						
280	KGa(PO ₃) ₄	KGa(PO ₃) ₄	KGa(PO ₃) ₄	In(PO ₃) _{4-n} C ⁿ	KInP ₂ O ₇	KInP ₂ O ₇
300						
315						
350						
380	Ga(PO ₃) _{3-n} C ⁿ	KGa(PO ₃) ₄	KGa(PO ₃) ₄	In(PO ₃) _{4-n} C ⁿ	KInP ₂ O ₇	KInP ₂ O ₇
400						
420						
450						
500	Ga(PO ₃) _{3-n} C ⁿ	KGa(PO ₃) ₄	KGa(PO ₃) ₄	In(PO ₃) _{4-n} C ⁿ	KInP ₂ O ₇	KInP ₂ O ₇ + In(PO ₃) ₃
420						
450						
500						

Система $\text{K}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$		
t, °C	n=5,0	n=10,0
150	KSc(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	смесь фаз
175		
200		
250		
260	Sc(PO ₃) _{3-n} C ⁿ	KSc(PO ₃) ₄ * + KScHP ₃ O ₁₀
300		
380		
400		
415	Sc(PO ₃) _{3-n} C ⁿ	K ₂ ScP ₃ O ₁₀
420		
500		
510		

Для алюминия известны негидратированные двойные фосфаты с натрием, калием ($\text{M}^{\text{I}} \text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}_2^{\text{I}} \text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_{10}$ [8]) и другими щелочными металлами. $\text{M}_2^{\text{I}} \text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_{10}$ получены ионным обменом, исходя из $\text{MH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$.

* Методом бумажной хроматографии установлено, что это двойные циклотетрафосфаты $\text{NaGa}_4\text{O}_{12}$ и $\text{NaIn}_4\text{O}_{12}$, а $\text{KSc}(\text{PO}_3)_4$ — циклооктафосфат.

· nH_2O . Известны двойные кислые трифосфаты $M^I M^{III}P_3O_{10}$, характеризующиеся другим типом структуры и не обменивающие протон на катионы металлов [9].

Крайне интересна работа [10]. Выделен новый тип соединений — разнолигандные фосфаты, содержащие одновременно анионы различной степени конденсации (три- и циклотрифосфат): $M^I M_2^{III}(H_2P_3O_{10})(P_4O_{12})$ [11].

Известны также циклотетрафосфаты $M^I AlP_4O_{12}$ и циклооктафосфат $K_2Al_2P_8O_{24}$ [12].

Системы $K_2O-M_2^{III}O_3-P_2O_5-H_2O$

Характер взаимодействия в этих системах несколько иной.

При изучении четырех разрезов ($n=2,5, 5,0, 7,5, 10,0$) многокомпонентных систем, содержащих оксиды галлия и индия, в области

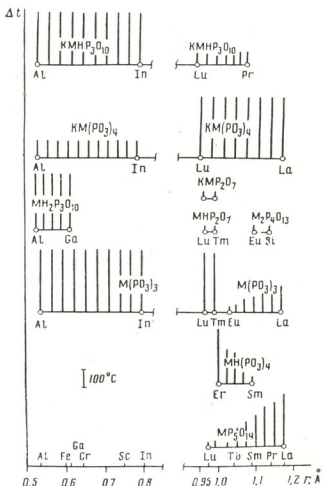


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая зависимость состава и устойчивости в расплавах КФК конденсированных фосфатов трехвалентных металлов от ионного радиуса катиона M^{III} (радиусы по Белову-Бокию для к. ч. 6 у Al—In и 8—у La—Lu [11]).



температур 150—500° был выделен целый ряд новых двойных фосфатов [5, 7]. В частности, в температурном интервале 150—200° — двойной кислый дифосфат калия — галлия и калия — индия $KM^{III}(H_2P_2O_7)_2$.

Область кристаллизации двойного кислого трифосфата $KGaHP_3O_{10}$ расширяется по мере увеличения концентрации ионов калия в смесях.

При $n=5,0$ и $7,5$ и температуре синтеза 300—350° и 400—480° в системе образуется двойной циклооктафосфат $KGa(PO_3)_4$ (вернее — $K_2Ga_2P_8O_{24}$).

В данных температурных условиях и исходном соотношении $n=10,0$, выделен лишь двойной дифосфат $KGaP_2O_7$.

Аналогично этому разрезу в системе $K_2O-In_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в зависимости от исходного содержания K_2O в расплаве и температуры синтеза кристаллизуются $KIn(H_2P_2O_7)_2$ ($n=5,0 \div 10,0$; $t^\circ_{\text{синт.}} = 150 - 200^\circ$) и $KInP_2O_7$ ($n=7,5$ и $10,0$; $t^\circ_{\text{синт.}}$ — выше 200°) (табл. 2).

Расположив изученные катионы M^{III} в ряд по мере возрастания величин их атомных радиусов, можно проследить следующую тенденцию: каждый тип соединений характерен для тех катионов, радиусы которых находятся в определенном интервале (Δr) [11]. На рис. 1 показано изменение устойчивости каждого типа соединений в зависимости от природы трехзарядного катиона.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что состав фосфатов, кристаллизующийся из растворов—расплавов полифосфорных кислот, определяется в основном ионным радиусом катиона трехвалентного металла и фактически мало зависит от строения электронных оболочек элемента (рис. 1,б).

Двойные кислые трифосфаты $M^I M^{III}HP_3O_{10}$ являются наиболее стабильными фазами в системах $M_2^I O-Ga_2O_3(In_2O_3)-P_2O_5-H_2O$. При переходе от Ga к In, а затем—Sc, область кристаллизации этих соединений постепенно сужается (Sc образует преимущественно двойные кислые дифосфаты, довольно устойчивые при 150—250°). Область кристаллизации же двойных фосфатов валового состава $M^I M^{III}(PO_3)_4$ довольно узка. Для сравнительно легких трехвалентных металлов весьма характерно образование разного типа олигофосфатов, а для более тяжелых—PЗЭ (см. рис. 1)—ультрафосфатов, двойных поли- и циклофосфатов.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 12.05.87

О. ტანანაძე, ა. ავალიანი, ნ. ჩუღინოვა, მ. გვალისიანი,
ვ. ბაჭრინვალი

საანდომის, პალიომის და ინდიომის კონდენსირებადი ფოსფატები
1. სინთეზი, მათი ფუნქციური კონსტრუქციის ტიპობრივი ინტერპრეტაცია

რეზიუმე

შესწავლილია ურთიერთქმედება მრავალკომპონენტური სისტემებში $M_2^I O - M_2^{III} O_3 - P_2 O_5 - H_2 O$ 150°-დან 500°-მდე (სადაც $M^I - Na, K; M^{III} - Ga, In$ და Sc-ია).

სინთეზირებულია ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატები: მევა და სა-შუალო დიფოსფატები $M^I M^{III}(H_2P_2O_7)_2$, $M^I M^{III}P_2O_7$, მევა ტრიფოსფატები $M^I M^{III}HP_3O_{10}$, აგრეთვე ფოსფატები, რომელთა შედგენილობა გამოიხატება საერთო ფორმულით $M^I M^{III}(PO_3)_4$.



I. V. TANANAEV, M. A. AVALIANI, N. N. CHUDINOVA, M. K. GVELESIANI,
V. N. GAPRINDASHVILI

SCANDIUM, GALLIUM AND INDIUM CONDENSED PHOSPHATES.

1. SYNTHESIS AND TEMPERATURE INTERVALS OF
CRYSTALLISATION OF SOLID PHASES.

Summary

The interaction of the components in $M^I_2O - M^{III}_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$ multicomponent systems within the temperature range $150^\circ - 500^\circ$ has been studied (where $M^I - Na, K; M^{III} - Ga, In, \text{ and } Sc$).

The double condensed phosphates such as: acid and medium diphosphates $M^I M^{III}(H_2P_2O_7)_2$, $M^I M^{III}P_2O_7$, acid triphosphates $M^I M^{III}HP_3O_{10}$, and phosphates expressed by the general formula $M^I M^{III}(PO_3)_4$ have been synthesized.

The crystalline long-link chain of polyphosphates $M^{III}(PO_3)_3$ of C and C' forms has been obtained at higher temperatures.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. D'Ivoire F. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1960, t. 251, № 25, p. 2958.
2. Nok Nam Hg, Crispin Calvo. *Canad. J. Chem.*, 1973, v. 51, № 16, p. 2613.
3. Люцко В. А., Ермоленко Н. Ф., Продак Л. Н. *Ж. неорг. химии*, 1975, т. 20, вып. 5, с. 1410.
4. D'Ivoire F. *Bull. Soc. chim. de France*, № 6, 1962, p. 1243.
5. Чудинова Н. Н., Авалиანი М. А., Гузеева Л. С., Тананаев И. В. *Изв. АН СССР, неорг. материалы*, 1978, т. 14, № 11, с. 2054.
6. Авалиანი М. А., Чудинова Н. Н., Тананаев И. В. *Изв. АН СССР, неорг. материалы*, т. 15, № 9, 1988, 1979.
7. Авалиანი М. А., Чудинова Н. Н. *Изв. АН ГССР, сер. химическая*, 1984, т. 10, № 1, с. 76.
8. Gamondès J. P., D'Ivoire F. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, t. 272, p. 49, 1972.
9. D'Ivoire F. *Bull. Soc. chim. de France*, 1962, № 6, p. 1224.
10. Грунце Х., Чудинова Н. Н., Палкина К. К. *Изв. АН СССР, неорг. материалы*, 1984, т. 20, № 6, с. 1053.
11. Тананаев И. В., Грунце Х., Чудинова Н. Н. *Изв. АН СССР, неорг. материалы*, т. 20, № 6, с. 887, 1984.
12. Grunze H. Z. *anorg. allg. Chem.*, 1984, 512, 39.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 665.613:541.14

Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Р. Н. АХОБАДЗЕ, И. Дж. МЧЕДЛИШВИЛИ

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Целью настоящей работы является исследование фотохимической активности высококипящих ароматических углеводородов нефти в отношении тушения их люминесценции под действием света в среде кислорода воздуха при комнатной температуре, а также выявление наиболее фотохимически активных ароматических углеводородных групп.

Люминесцентные характеристики начальных и облученных образцов были получены на флуоресцентном гетерохромном фотометре [1], в котором возбуждающим источником света является лампа ПРК-4 с фильтром УФС-4. В качестве датчика интенсивности люминесценции использовался фотоумножитель ФЭУ-19 м. Измерительная часть состоит из микроамперметра М-24. Интенсивность люминесценции на указанном приборе измерялась в диапазоне длин волны 400—600 нм. Эталонным сравнения служил кристаллический азотнокислый уранил.

Экспериментально интенсивность люминесценции исследуемого образца определялась в тонком слое, нанесенном на белой хроматографической бумаге, путем отсчета показателей микроамперметра М-24. Прибор был заранее откорректирован в отношении эталона, интенсивность люминесценции которого принята за 100%.

Исследование фотохимической активности исследуемых образцов в отношении тушения их люминесценции производилось периодически, каждый раз после определенной продолжительности облучения лампой СВД-120А без светофильтра и со светофильтром с максимумом пропускания при $\lambda = 365$ нм. Интервалы времени облучения подбирались экспериментально, в зависимости от скорости тушения люминесценции образца. Так, например, при облучении образцов лампой СВД-120А без светофильтра, т. е. суммарным светом, полное тушение интенсивности люминесценции в основном достигалось после минутной экспозиции. Соответственно, интервалы времени облучения составляли 5 с. Более медленно идет тушение интенсивности люминесценции при облучении лампой СВД-120А через светофильтр с максимумом пропускания при $\lambda = 365$ нм. Следовательно, в этих условиях экспозиция облучения соответствует 30 с.

Фотохимическая активность исследуемого образца оценивалась путем определения периода полутушения по кривой зависимости интенсивности люминесценции от времени облучения. За период полутушения принято суммарное время облучения, в течение которого происходит тушение начальной интенсивности люминесценции на 50%.

Объектами исследования служили ароматические углеводороды — хроматографические элюаты пяти различных фракций, полученные комплексом методов разделения норийской нефти [2]. Из мазута, который был получен отгонкой бензино-керосиновой фракции, выделяли масляную фракцию с $T_{\text{кип.}} = 340\text{—}590^\circ$ в пересчете на нормальные условия. Затем из широкой масляной фракции селективным растворителем — анилином выделяли ароматические углеводороды. Основную



часть анилина удаляли из экстракта отгонкой, а оставшуюся часть обработкой разбавленной соляной кислотой. Полученную таким образом широкую фракцию ароматических углеводородов разгоняли при вакууме на восемь узких фракций, которые в дальнейшем подвергались адсорбционно-хроматографическому разделению на окиси алюминия [2].

Из полученных узких хроматографических элюатов — ароматических углеводородов норийской нефти для исследования фотохимической активности был отобран 31 образец.

Для экспериментов готовились 1%-ные растворы образцов в петролейном эфире ($T_{кип.} = 40-70^\circ$), определенные количества которых наносились на хроматографическую бумагу и подвергались выдержке при комнатной температуре в темноте до полного испарения растворителя. Измерение интенсивности люминесценции исследуемых образцов производилось до (I_0) и после (I_x) облучения. В таблице 1 при-

Таблица 1

Период полутушения интенсивности люминесценции (с) и характеристические данные исследуемых образцов

Номера и $T_{кип.}$ ($^\circ C$) исследуемых фракций	Номера элюатов	Показатель преломления, n_D^{20}	Интенсивность люминесценции, %	Период полутушения интенсивности люминесценции (с) при облучении лампой СВД-120А	
				без светофильтра	со светофильтром
I 340 — 440	3*	1,5382	40	—	—
	25	1,5692	145	3,5	60
	33	1,5986	145	3,0	42
	40	1,6231	200	2,5	48
	61	1,6360	180	8,0	48
III 475 — 498	3*	1,4838	55	—	—
	15*	1,5441	40	—	—
	33	1,5697	250	4,0	36
	40	1,5697	290	3,0	54
	50	1,5892	370	3,5	60
	68	1,6530	370	7,0	124
	78	1,6598	170	18,0	240
85	1,6620	200	12,0	342	
V 510 — 525	4	1,4951	70	84,0	510
	10*	1,5230	45	—	—
	34	1,5800	520	10,0	96
	34	1,5808	500	10,0	78
	53	1,6141	480	9,0	156
79	1,6710	255	29,0	258	
VII 540 — 560	5	1,4951	85	65,0	720
	11*	1,5269	90	120,0	—
	18	1,5641	520	12,0	144
	30	1,5902	700	25,0	342
	54	1,6272	215	31,0	360
	80	1,6801	150	180,0	600
92	1,6726	145	48,0	360	
VIII 560 — 590	5	1,5013	135	15,0	600
	21	1,5839	470	33,0	630
	30	1,6055	370	55,0	480
	65	1,6640	230	40,0	420
	82	1,6720	45	—	—

Примечание: *) Образцы, для которых период полутушения интенсивности люминесценции не определяется из-за низкого значения начальной интенсивности свечения.



ведсны некоторые характеристические показатели, а также оценивающие фотохимическую активность — период (время) полутушения (секундах) исследуемых ароматических элюатов норийской нефти.

Как видно из таблицы 1, с увеличением показателя преломления хроматографического элюата в каждой отдельной фракции уменьшается период полутушения, т. е. фотохимическая активность увеличивается до определенного значения n_D^{20} . После этого наблюда-

Таблица 2

Распределение исследуемых ароматических элюатов норийской нефти по группам на основе периода полутушения их интенсивности люминесценции

70151

Группы	Облучение образцов лампой СВД - 120 А						
	без светофильтра			Со светофильтром			
	Номера фракций	Номера элюата	Период полутушения, с	Номера фракций	Номера элюата	Период полутушения, с	
I	I	25	3,5	I	25	60	
		33	3,0		33	42	
		40	2,5		40	48	
		61	8,0		61	48	
	III	33	4,0	III	33	36	
		40	3,0		40	54	
		50	3,5		50	60	
		68	7,0				
	V	34	10,0	V	34	96	
		34	10,0		34	78	
53		9,0					
II	III	78	18	III	68	124	
		85	12		78	24	
	V	79	29	V	53	156	
					79	258	
	VII	18	12,0	VII	18	144	
		30	25,0				
		54	31,0				
VIII	5	15,0					
	V	4	84,0	III	85	342	
		5	65,0		V	4	510
		92	48,0		VII	5	720
	VIII	21	33,0		30	342	
		30	55,0		54	360	
65		40,0		80	600		
				92	360		
VIII			VIII	5	600		
				21	630		
				30	480		
				65	420		
IV	VII	11	120	—	—	—	
		80	180				
V	I	3*	—	I	3*	—	
		3*	—		III	3*	—
	V	15*	—	V	15*	—	
		10*	—		VII	10*	—
	VIII	82*	—	VIII	11*	—	
				82*	—		

Примечание *) Образцы, для которых период полутушения интенсивности люминесценции не определяется из-за низкого значения начальной интенсивности свечения.

ბაჭ. ბნ. კ. მაცნობს
ბებ. ბებ. რეზიუმე.
2015 წლის მარტი



ется увеличение периода полутушения, т. е. уменьшается фотохимическая активность образцов, независимо от увеличения их показателя преломления. Таким образом, ароматические фракции содержат неоднородные с точки зрения фотохимической активности соединения — более активные и менее активные.

Рассмотрение зависимости периода полутушения, т. е. фотохимической активности исследуемых ароматических хроматографических элюатов от их показателя преломления показывает, что между ними наблюдается зависимость.

Так, например, при облучении суммарным светом лампы СВД-120А, относительно высокой фотохимической активностью характеризуются ароматические элюаты с показателем преломления в диапазоне от $n_D^{20} = 1,5600$ до $n_D^{20} = 1,6600$. Приблизительно такая же картина наблюдается и в случае облучения образцов фильтрованным через светофильтр 365 нм ультрафиолетовым светом лампы СВД-120А.

Кроме того, на основе полученных данных все исследованные образцы можно разделить по периоду полутушения на пять групп. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, при облучении образцов суммарным светом лампы СВД-120А в первую группу по периоду полутушения (до 10 с) входят все элюаты первой фракции и основное количество элюатов III и V фракций. Во вторую группу (период полутушения от 10 с до 30 с) входят элюаты III, V, VII и один начальный элюат VIII фракции. В третью группу (период полутушения от 30 до 100 с) входят элюаты V, VII и VIII фракций. К четвертой группе (период полутушения больше 100 с) относятся элюаты только VII фракции. В пятую группу включены элюаты I, III, V и VIII фракций, для которых из-за низкого значения начальной интенсивности люминесценции период полутушения не определяется.

При облучении образцов фильтрованным светом лампы СВД-120А (светофильтр 365 нм) (табл. 2) в первой группе (период полутушения до 100 с) объединены элюаты I, III и V фракций, во второй группе (период полутушения от 100 до 300 с) — элюаты III, V, VII фракций, в третьей (период полутушения от 30 до 1000 с) — III, V, VII и VIII фракции, для четвертой группы (период полутушения больше 1000 с) соответствующих элюатов не оказалось, в пятую группу входят элюаты I, III, V и VII фракций, для которых из-за низкого значения начальной интенсивности люминесценции период полутушения не определяется.

Следовательно, наиболее высокой фотохимической активностью по отношению к тушению интенсивности люминесценции характеризуются ароматические структуры, содержащиеся в первых, наиболее низкокипящих масляных фракциях норийской нефти.

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

Поступило 02.04.87

ლ. მელიქაძე, რ. აბოშაძე, ი. მავლიძე

ნაშრომის მაღალმწიფარე პროცესული ნახშირწყალბადების ფოტოქიმიური აქტივობა

რეზიუმე

შესწავლილია ნორიის ნავთობის მაღალმწიფარე პროცესული ნახშირწყალბადების ($t_{\text{შეფ.}} = 340-590^{\circ}\text{C}$ ნორმალურ პირობებში) ფოტოქიმიური აქტივობა, მათი ლუმიანესცენციის ინტენსივობის ნახევრადქრონის პერიოდის მიხედვით ულტრაიისფერი სხივებით გაშუქებისას და გამოვლენილია შედარე-

ბით მაღალი ფოტოქიმიურად აქტიური არომატული ნახშირწყალბადების წარმოქმნის
ფეხი.

დადგენილია, რომ შედარებით მაღალი ფოტოქიმიური აქტივობით ხასიათ-
დებიან ნორიოს ნავთობის ზეთის შედარებით დაბალი დუღილის ტემპერატუ-
რის მქონე ფრაქციებში შემავალი არომატული ნახშირწყალბადების ჯგუფები.

L. D. MELIKADZE, R. N. AKHOBADZE, I. J. MCHEDLISHVILI

PHOTOCHEMICAL ACTIVITY OF PETROLEUM HIGHBOILING AROMATIC HYDROCARBONS

Summary

Photochemical activity of highboiling aromatic hydrocarbons of No-
rio crude oil has been studied ($t_{\text{boil.}}=340\div 590^{\circ}\text{C}$ in normal conditions) con-
cerning the semi-quenching periods of their luminescence intensity at UV ir-
radiation. Photochemically more active aromatic hydrocarbon groups were
revealed.

The aromatic hydrocarbon groups of the comparatively lowboiling oil
fractions of Norio crude oil have been characterised by relatively high pho-
tochemical activities.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Баумберг И. Д., Меликадзе Л. Д. Журнал прикладной спектроскопии, 1964, 1, 4, 299—302.
2. Меликадзе Л. Д., Элиава Т. А., Ушараули Э. А. К познанию природы флуоресцирующих соединений нефти. Тбилиси, Мецниереба, 1960.

УДК 547.623:547.424

Г. Ш. ПАПАВА, З. М. САРИШВИЛИ, Г. Б. РАЗМАДЗЕ, Э. Ш. ГАВАШЕЛИДZE,
 А. В. ДОЛИДZE, Г. И. БАЛАРДЖИШВИЛИ, М. В. ДАТУАШВИЛИ

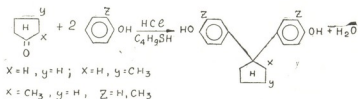
СИНТЕЗ БИСФЕНОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОПЕНТАНОВУЮ ГРУППИРОВКУ

Развитие современной техники требует создания новых типов тепло- и термостойких полимерных материалов, сохраняющих высокие прочностные и другие показатели в жестких условиях работы. С этой точки зрения перспективными являются полимеры, макромолекулы которых построены из ароматических или гетероциклических звеньев. Особенно перспективными в этом отношении являются т. н. кардовые полимеры, содержащие в повторяющемся звене полимерной цепи боковые циклические группировки, один из атомов которых входит в состав полимерной цепи. Как показали исследования последних лет, наличие таких группировок придает полимерам специфические свойства — сочетание повышенной термостойкости с хорошей растворимостью [1].

Целью настоящего исследования являлся синтез бисфенолов, содержащих в качестве кардовой группировки циклические структуры цикlopentана и его метилпроизводных, а также о-хлор- и о-метилпроизводных указанных бисфенолов. Такие бисфенолы могут быть использованы для получения полиарилатов, поликарбонатов, эпоксидных полимеров, а их оксиалкилированные производные — для получения полиуретанов.

Синтез бисфенолов был осуществлен конденсацией соответствующих кетонов с фенолом или крезолом, в присутствии концентрированной соляной кислоты. В качестве катализатора был использован *n*-бутилмеркаптан. Соотношение кетона к фенолу в молях составляло 1:4. Продолжительность реакции конденсации 5–6 ч, температура реакции 50°.

Процесс образования бисфенола протекает по схеме:



О-метилзамещенные бисфенолы получают конденсацией соответствующего кетона с О-крезолом, в присутствии соляной кислоты и *n*-бутилмеркаптана. Соотношение исходных компонентов в молях в данном случае составляет 1:6. Синтез проводили при 60°, продолжительность конденсации 15 ч.



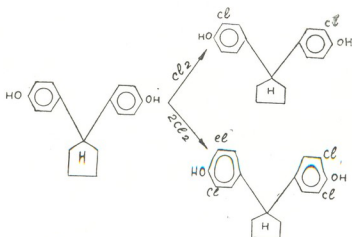
Свойства кардовых биофенолов с циклопентановой группировкой

Биофенолы	Выход от теоретического, %	Температура плавления в капилляре, °С	Элементарный состав, %						Содержание OH-групп (по Верлею), %		Молекулярная масса (по абукоскони)	
			Вычислено			Найдено			Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
			C	H	Cl	C	H	Cl				
1,1-бис (4-оксибензил)-циклопентан $C_{17}H_{18}O_2$	80	158—160	80,31	7,08	—	80,40	7,00	—	13,38	13,13	254	260
1,1-бис (3-метил, 4-оксибензил) циклопентан $C_{19}H_{20}O_2$	60	157—158	80,85	7,80	—	80,60	7,65	—	12,05	12,20	282	277
1,1-бис (3-хлор, 4-оксибензил) циклопентан $C_{17}H_{16}O_2Cl_2$	90	72—73	63,15	4,95	21,98	62,60	4,80	22,22	10,52	9,80	323	333
1,1-бис (3,5-дихлор, 4-оксибензил) циклопентан	90	54—55	52,04	3,57	35,22	51,00	3,40	35,00	8,67	8,70	392	382
2-метил-1,1-бис (4-оксибензил) циклопентан $C_{19}H_{20}O_2$	50	80—81	80,59	7,47	—	80,65	7,04	—	12,68	12,08	268	260
2-метил-1,1-бис (3-метил, 4-оксибензил) - циклопентан $C_{20}H_{22}O_2$	40	60	81,08	8,10	—	80,40	7,50	—	11,48	10,80	296	298
3-метил-1,1-бис (4-оксибензил) циклопентан $C_{18}H_{20}O_2$	30	в. о.*	80,59	7,47	—	79,90	8,00	—	12,68	12,58	268	258

*) в. о.—воскообразная масса при комнатной температуре

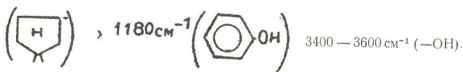


Хлорпроизводные 1,1-бис(4-оксифенил)циклопентана получаемые при хлорировании последнего газообразным хлором в растворе уксусной кислоты при 30—45°. Реакции протекают по схемам:



Строение полученных бисфенолов подтверждается данными спектрального и элементного анализа, данными по молекулярным массам и гидроксильным числом. В таблице 1 приведены свойства синтезированных бисфенолов. Как видно из таблицы, данные по содержанию гидроксильных групп, молекулярным массам и элементному анализу синтезированных бисфенолов хорошо совпадают с вычисленными.

Исследование ИК-спектров полученных бисфенолов показало, что в спектрах имеются полосы поглощения в области 977 см^{-1} , соответствующие группе



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

Поступило 25.09.87

ბ. პაპავა, ზ. სარიშვილი, ბ. რაზმაძე, ე. ბავუაშვილი,
ა. დოლიძე, ბ. ბალაჩვიანი, მ. დათუაშვილი

ციკლოპენტანის ჯგუფის უმცველი ბისფენოლების
სინთეზი

რეზიუმე

სინთეზირებულია კარდული ტიპის ციკლოპენტანის ჯგუფის უმცველი ბისფენოლები, აგრეთვე მისი ფენილწარმოებულები.

განსაზღვრულია მიღებული ბისფენოლების მახასიათებლები: ელემენტური შედგენილობა, მოლეკულური მასა, ჰიდროქსილის რიცხვი.

სპექტრული გამოკვლევის შედეგად ნაჩვენებია, რომ სპექტრის 577 სმ^{-1} უბანში არის ციკლოპენტანის ჯგუფის შესაბამისი შთანქმის ზოლები, 1180 სმ^{-1} უბანში — ფენილის, $3400-3600\text{ სმ}^{-1}$ უბანში — ჰიდროქსილის ჯგუფის შესაბამისი ზოლები.



აღნიშნული მაჩვენებლები კარგ დამთხვევაშია თეორიულთან.

მიღებული ბისფენოლები შესაძლებელია გამოვიყენოთ პოლიკარბონატების, პოლიარილატების და ეპოქსიდური პოლიმერების, ხოლო მისი ოქსიალკილირებული პროდუქტები — პოლიურეთანების მისაღებად.

G. Sh. PAPAVA, Z. M. SARISHVILI, G. B. RAZMADZE, E. Sh. GAVASHELIDZE,
A. V. DOLIDZE, G. I. BALARJISHVILI, M. V. DATUASHVILI

SYNTHESIS AND STUDY OF CYCLOPENTANE-CONTAINING BISPHENOLES

Summary

Cardic cyclopentane — containing bisphenoles and their phenylderivatives have been synthesized. Element contents, molecular mass and hydroxyl numbers of the obtained compounds have been determined.

Spectral analysis of the obtained bisphenoles have shown adsorbtion bands in the range of 577 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} and 3400—3600 cm^{-1} corresponding to cyclopentane, phenoles and hydroxyl groups respectively. The data are in good agreement with those in references.

The obtained bisphenoles can be used for preparation of polycarbonates, polyarylates and epoxy polymers; and their oxyalkylated products for preparation of polyurethanes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. Усп. химии, 1973, 42, 1225.



УДК 547.315.2:54—44

О. П. АТАМАНЕНКО, Н. П. СОКОЛОВА, В. Г. МЕТРЕВЕЛИ, Г. О. ЧИВАДЗЕ,
Л. А. НОВИКОВА, В. Э. ВАССЕРБЕРГ

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРА АЛЮМОГАЛОГЕНИДНОГО КОМПЛЕКСА

Среди большого числа известных в настоящее время диеновых соединений особый интерес представляет пиперилен (1,3 пентадиен). Повышенное внимание к этому углеводороду объясняется как высокой химической активностью в различных реакциях межмолекулярного характера, так и тем, что пиперилен является многотоннажным отходом. Он образуется в больших количествах как побочный продукт при получении изопрена [1], а также в процессах пиролиза углеводородного сырья [2]. Поэтому изыскание путей квалифицированного использования пиперилена является актуальной задачей. Пиперилен частично перерабатывается, часть используется как топливо в заводских печах, а часть сжигается без использования тепла.

Одним из направлений возможного использования пиперилена, как мономера, является получение олигомеров этого диена, которые могут представлять интерес как продукты для дальнейших превращений (синтезы эпокси соединений, получение поверхностно-активных веществ [3]), а также как заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности [4]).

Для получения олигомеров пиперилена подвергается термической, иницированной и каталитической полимеризации. В качестве катализаторов процесса олигомеризации пиперилена используются щелочные и щелочноземельные металлы, их металлоорганические соединения [5], катализаторы Циглера-Натта [6], хлориды металлов в их комплексах [7].

Известно, что чистый б/в $AlCl_3$ ведет полимеризацию пиперилена с очень высокой скоростью, реакция неуправляема; при этом образуются продукты пространственного строения, набухающие, но нерастворяющиеся в органических растворителях. Попыткой смягчить действие хлористого алюминия является использование его в виде комплексов как с органическими [7], так и с неорганическими соединениями [8].

Целью настоящей работы является исследование олигомеризации пиперилена при использовании в качестве катализатора растворов комплексов $AlCl_3$ с органическими лигандами, имеющими $C=O$ связь, при мольном отношении $AlCl_3:L=1:3-8$, для получения продукта, годного к использованию в лакокрасочной промышленности.

Для возможного использования олигомеров пиперилена в лакокрасочной промышленности получаемый целевой продукт должен иметь преимущественно линейную структуру, молекулярную массу порядка 500—1 200, неопределенность порядка 200; кроме того, он должен хорошо смешиваться с растительными маслами.

В качестве исходного субстрата использовался пиперилен с содержанием основного компонента 98,9% (транс-изомер — 70, цис — 30%), содержащий следы циклопентадиена и ацетилен. Пиперилен перед работой перемораживали в вакууме.



Катализаторы — растворы комплексов хлористого алюминия с ацетоном и этилацетатом в избытке лиганда. Они готовились непосредственно перед опытом, для чего рассчитанное количество органического лиганда помещались в колбу, охлаждаемую льдом, и при перемешивании постепенно туда вносилось нужное количество $AlCl_3$ с такой скоростью, чтобы температура в колбе не поднималась выше 10° . Растворы комплексов готовились в мольном соотношении $AlCl_3$: лиганд = 1:3—8. Процесс комплексообразования описан в работе [9].

Опыты по олигомеризации пиперилена проводились в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термостатом (в случае использования температур ниже 35°) или в аппарате, снабженном быстроходной мешалкой и электрообогревом и рассчитанном на давление в 5 атм (аппарат использовался при проведении процесса олигомеризации при температурах до 120°).

В трехгорлую колбу, охлаждаемую льдом, при работающей мешалке вносится 50 мл (35 г) пиперилена и по каплям добавляется каталитический комплекс, состоящий из 7—20 мл лиганда (ацетона или этилацетата) и 0,7—5,6 г $AlCl_3$. Олигомеризация ведется 3—9 ч при $t = 1-35^\circ$. При использовании более высоких температур аналогичные

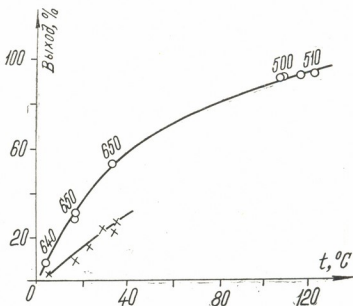


Рис. 1. Зависимость выхода целевого продукта от температуры процесса. Катализатор—раствор комплекса хлористого алюминия с ацетоном в ацетоне. Время 3 ч.

операции проводятся при использовании аппарата, рассчитанного на давление. По окончании процесса олигомеризации каталитический комплекс отслаивается и отделяется от катализата, после чего продукты реакции помещаются в роторный пленочный испаритель и нагреваются до $t = 180^\circ$ при $P = 5 \text{ тор}$ для удаления легких продуктов олигомеризации и определения выхода продукта. Молекулярную массу целевого продукта определяли эбульнометрическим методом на приборе ЭП-75, иодное число — на анализаторе АДС-2, ИК-спектры олигомеров снимались на приборе UR-20 в тонком слое.

существуют полосы поглощения 820, 750—780 см^{-1}), причем, продукты состоят преимущественно из транс-фрагментов (полоса 970 см^{-1}), то время как полосы поглощения, ответственные за деформационные

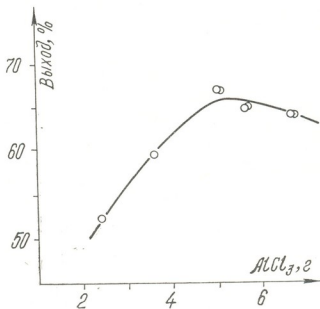


Рис. 3. Зависимость выхода целевого продукта при олигомеризации пиперилена от количества хлористого алюминия. Условия опыта $T=35^\circ$, время 3 ч, катализатор — раствор комплекса хлористого алюминия с ацетоном в ацетоне при мольном соотношении AlCl_3 : ацетон = 1 : 3, 3, пиперилен — 50 мл (35 г).

Таблица 1

Олигомеризация пиперилена в присутствии раствора комплекса AlCl_3 — лиганд в лиганде
Условия процесса: $t=34^\circ$, время 3 ч. Загрузка: 50 мл (35 г) пиперилена, 7,4% масс.

Катализатор результат	Раствор AlCl_3 · ацетон в ацетоне AlCl_3 : L = 3,3 мол	Раствор AlCl_3 · этил — ацетат в этилацетате AlCl_3 : L = 4,4 мол
	Выход, %	53
ММ	650	1150
Иодное число, г. 1/100г	317	127
ИК, см^{-1}	3 000 — 2800 1 470 — 1 350 910сл; 727сл 970	3 000 — 2 800 1 470 — 1 350 910сл; 727сл 970
Данные элементного анализа	86,21% С, 11,54% Н, т. е. на 10 молекул пиперилена входит в состав продукта 1 молекула ацетона	85,34% С, 11,67% Н, т. е. на 14 молекул пиперилена входит в состав продукта 1 молекула этилацетата
Совместимость с подсолнечным маслом	полная	полная

колебания двойной связи в *цис*-положении, присутствуют в спектрах (727 см^{-1} и 910 см^{-1}). Такое положение соответствует общим закономерностям олигомеризации пиперилена в присутствии кислот Льюиса [10]; при использовании же в этой реакции анионных катализаторов образуются продукты как линейного, так и циклического характера, имеющие как транс-фрагменты, так и *цис*-участки.

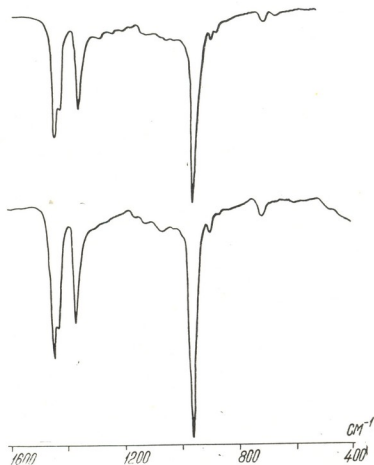


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров олигомеров пиперилена, полученных при использовании в качестве катализатора: раствора комплекса хлористого алюминия с ацетоном в ацетоне (а), раствора комплекса хлористого алюминия с этилацетатом в этилацетате (б).

Отсутствие в продуктах реакции следов алюминия и хлора (табл. 1) свидетельствует о том, что катализаторный комплекс не переходит в продукт. Авторы работ [9, 11] утверждают, что заметной каталитической активностью в процессах олигомеризации обладают лишь такие комплексы, в которых имеется избыток AlCl_3 , т. е. в которых мольное отношение AlCl_3 :лиганд=1,3—1,4 (в нашем случае это отношение равно 0,1—0,3). Причем, в процессах катализа это избыточное количество AlCl_3 переходит в субстрат, что не наблюдается в нашем случае.

Была проверена совместимость продуктов олигомеризации пиперилена с подсолнечным маслом. Независимо от лиганда, входящего в состав катализаторного комплекса, целевые продукты при комнатной температуре полностью совмещались с подсолнечным маслом.



Процесс олигомеризации пиперилена в условиях реакции. Катализатор—раствор $AlCl_3$ в ацетоне в ацетоне ($AlCl_3$: ацетон = 1 : 8,8 мольн.)
 Условия опыта: $t=34$, время—3 ч

№ опыта	Субстрат	Содержание целевого продукта в катализате, % масс
1	пиперилен	24
2	отгон от оп. 1	24
3	отгон от оп. 2	20

Была проведена олигомеризация пиперилена в условиях рецикла. Полученные данные приведены в табл. 2. Первый опыт был поставлен на чистом пиперилене. Затем были отобраны непрореагировавший пиперилен и продукты реакции, выкипающие в вакууме 5 тор до $t=180^\circ$, и использованы в качестве субстрата (оп. 2) и т. д. По окончании процесса олигомеризации определялось содержание целевого продукта в катализате. Как видно из данных табл. 2, есть возможность более полного использования легкой части катализата в условиях работы с рециклом.

Институт органической химии
 им. Н. Д. Зелинского АН СССР

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

Поступило 25.05.87

ო. ატამანენკო, ნ. სოკოლოვა, ლ. ნოვიკოვა, ვ. შიხრავაძე,
 გ. ჩივაძე, ვ. ვასერბერგი

პიპერილენის ოლიგომერიზაცია ალუმოჰალოგენიდური კომპლექსის
 ხსნარის თანხლებით

რეზიუმე

20—120° ტემპერატურის ფარგლებში შესწავლილია პიპერილენის ოლიგომერიზაციის რეაქცია, სადაც კატალიზატორებად გამოყენებულია $AlCl_3$ -ის ხსნარის კომპლექსები ორგანულ ლიგანდებთან.

დადგენილია, რომ პიპერილენის ოლიგომერიზაციის შედეგად მიღებულ პროდუქტს აქვს წრფივი აღნაგობა და ძირითადად შედგება ტრანს-ფრაგმენტებისგან. ამასთან ერთად ნაჩვენებია, რომ ლიგანდის ბუნება ნაკლებად ახდენს გავლენას მისაღები პროდუქტის გამოსავალზე, მაგრამ მნიშვნელოვნად მოქმედებს მიღებული პროდუქტის მოლეკულური მასის სიდიდეზე.

O. P. ATAMANENKO, N. P. SOKOLOVA, L. A. NOVIKOVA, V. G. METREVELI,
 G. O. CHIVADZE, V. E. WASSERBERG

OLIGOMERIZATION OF PIPERILENE IN THE PRESENCE OF
 ALUMOHALOGENIDE COMPLEX

Summary

Piperilene oligomerization reaction has been studied at 20—120°C. The complexes of $AlCl_3$ solution with organic ligands were used as catalysts.

It has been established that the product of oligomerization of piperilene has a linear structure and consists mainly of trans-fragments. It has also been shown that the nature of a ligand slightly influences the yield of the aim product but greatly affects its molecular mass value.

1. Огородников С. К., Идилис Г. С. Производство пропилена. Л.: Химия, 1973, с. 106—133.
2. Лесохина Г. Ф., Мухина Т. Н., Ходаковская В. А. Нефтехимия и сланцепереработка. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1977, с. 7.
3. Монаков Ю. Б. Промышленность СК. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981, № 8, с. 4—6.
4. Бабкина М. М., Добровинский Л. А., Мартыненко Р. А., Шаталов В. С., Лившиц Р. М., Долецкая Г. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 6, с. 9—11.
5. Лившиц И. Р., Денисова Т. Т. Высокомолек. соед., 1972, Б14, вып. 1 с. 317.
6. Монаков Г. В., Минченкова Н. Х. Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Уфа, 1976, с. 54—71.
7. Лившиц И. А., Денисова Т. Т., Герштейн Е. В. ДАН, 1973, т. 209, № 3, с. 652.
8. Runge F. Austr. Chem. Tech. (Berlin), 1957, 12, с. 701.
9. Батыршин Н. Н., Исакаева И. Р., Хазнакмегов Ф. Г. Нефтепереработка и нефтехимия. М., 1979, № 2, с. 30.
10. Лонцаков Т. И., Лиакумович А. Г. Перспективы использования пиперилена. Тем. обзор сер. Промышленность синтетического каучука. М., ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1982, с. 42.
11. Пат. США от 3.09.1974.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 665.613:541.14

Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Р. Н. АХОБАДЗЕ, И. Дж. МЧЕДЛИШВИЛИ

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОКИПАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Целью настоящей работы является исследование фотохимической активности высококипящих ароматических углеводородов нефти в отношении тушения их люминесценции под действием света в среде кислорода воздуха при комнатной температуре, а также выявление наиболее фотохимически активных ароматических углеводородных групп.

Люминесцентные характеристики начальных и облученных образцов были получены на флуоресцентном гетерохромном фотометре [1], в котором возбуждающим источником света является лампа ПРК-4 с фильтром УФС-4. В качестве датчика интенсивности люминесценции использовался фотоумножитель ФЭУ-19 м. Измерительная часть состоит из микроамперметра М-24. Интенсивность люминесценции на указанном приборе измерялась в диапазоне длин волн 400—600 нм. Эталонном сравнения служил кристаллический азотнокислый уранл.

Экспериментально интенсивность люминесценции исследуемого образца определялась в тонком слое, нанесенном на белой хроматографической бумаге, путем отсчета показателей микроамперметра М-24. Прибор был заранее откорректирован в отношении эталона, интенсивность люминесценции которого принята за 100%.

Исследование фотохимической активности исследуемых образцов в отношении тушения их люминесценции производилось периодически, каждый раз после определенной продолжительности облучения лампой СВД-120А без светофильтра и со светофильтром с максимумом пропускания при $\lambda = 365$ нм. Интервалы времени облучения подбирались экспериментально, в зависимости от скорости тушения люминесценции образца. Так, например, при облучении образцов лампой СВД-120А без светофильтра, т. е. суммарным светом, полное тушение интенсивности люминесценции в основном достигалось после минутной экспозиции. Соответственно, интервалы времени облучения составляли 5 с. Более медленно идет тушение интенсивности люминесценции при облучении лампой СВД-120А через светофильтр с максимумом пропускания при $\lambda = 365$ нм. Следовательно, в этих условиях экспозиция облучения соответствует 30 с.

Фотохимическая активность исследуемого образца оценивалась путем определения периода полутушения по кривой зависимости интенсивности люминесценции от времени облучения. За период полутушения принято суммарное время облучения, в течение которого происходит тушение начальной интенсивности люминесценции на 50%.

Объектами исследования служили ароматические углеводороды — хроматографические элюаты пяти различных фракций, полученные комплексом методов разделения норийской нефти [2]. Из мазута, который был получен отгонкой бензино-керосиновой фракции, выделяли масляную фракцию с $T_{\text{кон.}} = 340\text{—}590^\circ$ в пересчете на нормальные условия. Затем из широкой масляной фракции селективным растворителем — анилином выделяли ароматические углеводороды. Основную



часть анилина удаляли из экстракта отгонкой, а оставшуюся часть — обработкой разбавленной соляной кислотой. Полученную так же, как и ранее, вместе с широкой фракцией ароматических углеводородов разгоняли при вакууме на восемь узких фракций, которые в дальнейшем подвергались адсорбционно-хроматографическому разделению на окиси алюминия [2].

Из полученных узких хроматографических элюатов — ароматических углеводородов норийской нефти для исследования фотохимической активности был отобран 31 образец.

Для экспериментов готовились 1%-ные растворы образцов в петролейном эфире ($T_{кип.} = 40-70^\circ$), определенные количества которых наносились на хроматографическую бумагу и подвергались выдержке при комнатной температуре в темноте до полного испарения растворителя. Измерение интенсивности люминесценции исследуемых образцов производилось до (I_0) и после (I_x) облучения. В таблице 1 при-

Таблица 1
Период полутушения интенсивности люминесценции (с) и характеристические данные исследуемых образцов

Номера и $T_{кип.}$ ($^\circ\text{C}$) исследуемых фракций	Номера элюатов	Показатель преломления, n_D^{20}	Интенсивность люминесценции, %	Период полутушения интенсивности люминесценции (с) при облучении лампы СВД-120 А	
				без светофильтра	со светофильтром
I 340 — 440	3*	1,5382	40	—	—
	25	1,5692	145	3,5	60
	33	1,5986	145	3,0	42
	40	1,6231	200	2,5	48
	61	1,6360	180	8,0	48
III 475 — 498	3*	1,4838	55	—	—
	15*	1,5141	40	—	—
	33	1,5697	250	4,0	36
	40	1,5697	290	3,0	54
	50	1,5892	370	3,5	60
	68	1,6530	370	7,0	124
	78	1,6598	170	18,0	240
85	1,6620	200	12,0	342	
V 510 — 525	4	1,4951	70	84,0	510
	10*	1,5230	45	—	—
	34	1,5800	520	10,0	96
	34	1,5808	500	10,0	78
	53	1,6141	480	9,0	156
79	1,6710	255	29,0	258	
VII 540 — 560	5	1,4951	85	65,0	720
	11*	1,5269	90	120,0	—
	18	1,5641	520	12,0	144
	30	1,5902	700	25,0	342
	54	1,6272	215	31,0	360
	80	1,6801	150	180,0	600
92	1,6726	145	48,0	360	
VIII 560 — 590	5	1,5013	135	15,0	600
	21	1,5839	470	33,0	630
	30	1,6055	370	55,0	480
	65	1,6640	230	40,0	420
82	1,6720	45	—	—	

Примечание: *) Образцы, для которых период полутушения интенсивности люминесценции не определяется из-за низкого значения начальной интенсивности свечения.



ведены некоторые характеристические показатели, а также оценивающие фотохимическую активность — период (время) полутушения (в секундах) исследуемых ароматических элюатов норрийской нефти.

Как видно из таблицы 1, с увеличением показателя преломления хроматографического элюата в каждой отдельной фракции уменьшается период полутушения, т. е. фотохимическая активность увеличивается до определенного значения n_D^{20} . После этого наблюда-

Т а б л и ц а 2

Распределение исследуемых ароматических элюатов норрийской нефти по группам на основе периода полутушения их интенсивности люминесценции

Группы	Облучение образцов лампой СВД - 120 А					
	без светофильтра			Со светофильтром		
	Номера фракций	Номера элюата	Период полутушения, с	Номера фракций	Номера элюата	Период полутушения, с
I	I	25	3,5	I	25	60
		33	3,0		33	42
		40	2,5		40	48
		61	8,0		61	48
	III	33	4,0	III	33	36
		40	3,0		40	54
		50	3,5		50	60
		68	7,0			
	V	34	10,0	V	34	96
		34	10,0		34	78
53		9,0				
II	III	78	18	III	68	124
		85	12		78	24
	V	79	29	V	53	156
					79	258
	VII	18	12,0	VII	18	144
		30	25,0			
		54	31,0			
	VIII	5	15,0			
III	V	4	84,0	III	85	342
		5	65,0		V	4
	VIII	92	48,0	VII	5	720
		21	33,0		30	342
		30	55,0		54	360
		65	40,0		80	600
				92	360	
				VIII	5	600
		21	630			
		30	480			
			65	420		
IV	VII	11	120	—	—	—
		80	180			
V	I	—	—	I	3*	—
	III	3*	—	III	3*	—
		15*	—	V	15*	—
	V	10*	—	V	10*	—
	VIII	82*	—	VII	11*	—
			VIII	82*	—	

Примечание *) Образцы, для которых период полутушения интенсивности люминесценции не определяется из-за низкого значения начальной интенсивности свечения.



ется увеличение периода полутушения, т. е. уменьшается фотохимическая активность образцов, независимо от увеличения их показателя преломления. Таким образом, ароматические фракции содержат неоднородные с точки зрения фотохимической активности соединения — более активные и менее активные.

Рассмотрение зависимости периода полутушения, т. е. фотохимической активности исследуемых ароматических хроматографических элюатов от их показателя преломления показывает, что между ними наблюдается зависимость.

Так, например, при облучении суммарным светом лампы СВД-120А, относительно высокой фотохимической активностью характеризуются ароматические элюаты с показателем преломления в диапазоне от $n_D^{20} = 1,5600$ до $n_D^{20} = 1,6600$. Приблизительно такая же картина наблюдается и в случае облучения образцов фильтрованным через светофильтр 365 нм ультрафиолетовым светом лампы СВД-120А.

Кроме того, на основе полученных данных все исследованные образцы можно разделить по периоду полутушения на пять групп. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, при облучении образцов суммарным светом лампы СВД-120А в первую группу по периоду полутушения (до 10 с) входят все элюаты первой фракции и основное количество элюатов III и V фракций. Во вторую группу (период полутушения от 10 с до 30 с) входят элюаты III, V, VII и один начальный элюат VIII фракции. В третью группу (период полутушения от 30 до 100 с) входят элюаты V, VII и VIII фракций. К четвертой группе (период полутушения больше 100 с) относятся элюаты только VII фракции. В пятую группу включены элюаты I, III, V и VIII фракций, для которых из-за низкого значения начальной интенсивности люминесценции период полутушения не определяется.

При облучении образцов фильтрованным светом лампы СВД-120А (светофильтр 365 нм) (табл. 2) в первой группе (период полутушения до 100 с) объединены элюаты I, III и V фракций, во второй группе (период полутушения от 100 до 300 с) — элюаты III, V, VII фракций, в третьей (период полутушения от 30 до 1000 с) — III, V, VII и VIII фракции, для четвертой группы (период полутушения больше 1000 с) соответствующих элюатов не оказалось, в пятую группу входят элюаты I, III, V и VII фракций, для которых из-за низкого значения начальной интенсивности люминесценции период полутушения не определяется.

Следовательно, наиболее высокой фотохимической активностью по отношению к тушению интенсивности люминесценции характеризуются ароматические структуры, содержащиеся в первых, наиболее низкокипящих масляных фракциях норийской нефти.

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

Поступило 02.04.87

ლ. მელიქიშვილი, რ. აბოზაძე, ი. მამლიჩიშვილი

ნავთობის მაღალმდებლარე არომატული ნახშირჟალბადების
ფოტოქიმიური აქტივობა

რეზიუმე

შესწავლილია ნორიის ნავთობის მაღალმდებლარე არომატული ნახშირ-
წყალბადების ($t_{\text{მზ.}} = 340-590^{\circ}\text{C}$ ნორმალურ პირობებში) ფოტოქიმიური აქ-
ტივობა, მათი ლუმინესცენციის ინტენსივობის ნახევრადტრობის პერიოდის მი-
ხედვით ულტრაიისფერი სხივებით გაშუქებისას და გამოვლენილია შედარე-



ბით მაღალი ფოტოქიმიურად აქტიური არომატული ნახშირწყალბადების ჯგუფები.

დადგენილია, რომ შედარებით მაღალი ფოტოქიმიური აქტივობით ხასიათდებიან ნორიოს ნავთობის ზეთის შედარებით დაბალი დუღილის ტემპერატურის მქონე ფრაქციებში შემავალი არომატული ნახშირწყალბადების ჯგუფები.

L. D. MELIKADZE, R. N. AKHOBADZE, I. J. MCHEDLISHVILI

PHOTOCHEMICAL ACTIVITY OF PETROLEUM HIGHBOILING AROMATIC HYDROCARBONS

Summary

Photochemical activity of highboiling aromatic hydrocarbons of Norio crude oil has been studied ($t_{\text{boil.}}=340\div 590^{\circ}\text{C}$ in normal conditions) concerning the semi-quenching periods of their luminescence intensity at UV irradiation. Photochemically more active aromatic hydrocarbon groups were revealed.

The aromatic hydrocarbon groups of the comparatively lowboiling oil fractions of Norio crude oil have been characterised by relatively high photochemical activities.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Баумберг И. Д., Меликадзе Л. Д. Журнал прикладной спектроскопии, 1964, 1, 4, 299—302.
2. Меликадзе Л. Д., Элиава Т. А., Ушараули Э. А. К познанию природы флуоресцирующих соединений нефти. Тбилиси, Мецниереба, 1960.





УДК 547.623:547.424

Г. Ш. ПАПАВА, З. М. САРИШВИЛИ, Г. Б. РАЗМАЗДЗЕ, Э. Ш. ГАВАШЕЛИДЗЕ,
 А. В. ДОЛИДЗЕ, Г. И. БАЛАРДЖИШВИЛИ, М. В. ДАТУАШВИЛИ

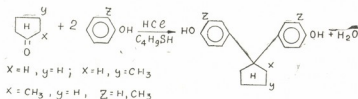
СИНТЕЗ БИСФЕНОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОПЕНТАНОВУЮ ГРУППИРОВКУ

Развитие современной техники требует создания новых типов тепло- и термостойких полимерных материалов, сохраняющих высокие прочностные и другие показатели в жестких условиях работы. С этой точки зрения перспективными являются полимеры, макромолекулы которых построены из ароматических или гетероциклических звеньев. Особенно перспективными в этом отношении являются т. н. кардовые полимеры, содержащие в повторяющемся звене полимерной цепи боковые циклические группировки, один из атомов которых входит в состав полимерной цепи. Как показали исследования последних лет, наличие таких группировок придает полимерам специфические свойства — сочетание повышенной термостойкости с хорошей растворимостью [1].

Целью настоящего исследования являлся синтез бисфенолов, содержащих в качестве кардовой группировки циклические структуры цикlopentана и его метилпроизводных, а также о-хлор- и о-метилпроизводных указанных бисфенолов. Такие бисфенолы могут быть использованы для получения полиарилатов, поликарбонатов, эпоксидных полимеров, а их оксиалкилированные производные — для получения полиуретанов.

Синтез бисфенолов был осуществлен конденсацией соответствующих кетонов с фенолом или крезолом, в присутствии концентрированной соляной кислоты. В качестве катализатора был использован *n*-бутилмеркаптан. Соотношение кетона к фенолу в молях составляло 1:4. Продолжительность реакции конденсации 5–6 ч, температура реакции 50°.

Процесс образования бисфенола протекает по схеме:



О-метилзамещенные бисфенолы получают конденсацией соответствующего кетона с О-крезолом, в присутствии соляной кислоты и *n*-бутилмеркаптана. Соотношение исходных компонентов в молях в данном случае составляет 1:6. Синтез проводили при 60°, продолжительность конденсации 15 ч.



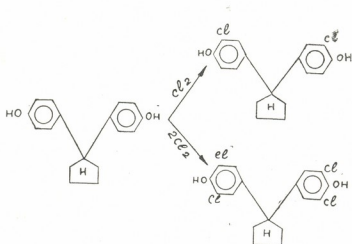
Свойства карбоновых биофенолов с циклопентановой группировкой

Биофенолы	Выход от теоретического, %	Температура плавления в капилляре, °С	Элементарный состав, %						Содержание OH-груп (по Верлею), %		Молекулярная масса (по абумпоскопии)	
			Вычислено			Найдено			Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
			С	Н	Cl	С	Н	Cl				
1,1 - бис (4 - оксифенил) циклопентан $C_{17}H_{16}O_2$	80	158—160	80,31	7,08	—	80,40	7,00	—	13,38	13,13	254	260
1,1 - бис (3 - метил, 4-оксифенил) циклопентан $C_{22}H_{22}O_2$	60	157—158	80,65	7,80	—	80,60	7,65	—	12,05	12,20	282	277
1,1 - бис (3-хлор, 4 - оксифенил) циклопентан $C_{17}H_{14}O_2Cl_2$	90	72—73	63,15	4,95	21,98	62,60	4,80	22,22	10,52	9,80	320	333
1,1-бис (3,5-дихлор, 4-оксифенил) циклопентан	90	54—55	52,04	3,57	36,22	51,00	3,40	38,00	8,67	8,70	392	382
2-метил-1,1-бис (4 - оксифенил) циклопентан $C_{18}H_{18}O_2$	50	80—81	80,59	7,47	—	80,65	7,04	—	12,68	12,08	268	260
2-метил-1,1-бис (3 - метил, 4-оксифенил) - циклопентан $C_{23}H_{24}O_2$	40	60	81,08	8,10	—	80,40	7,50	—	11,48	10,80	296	298
3-метил-1,1-бис (4-оксифенил) циклопентан $C_{18}H_{18}O_2$	30	в. о.*	80,59	7,47	—	79,90	8,00	—	12,68	12,58	268	258

*) в. о.—воскообразная масса при комнатной температуре

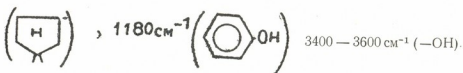


Хлорпроизводные 1,1-бис(4-оксифенил)циклопентана получены хлорированием последнего газообразным хлором в растворе уксусной кислоты при 30—45°. Реакции протекают по схемам:



Строение полученных бисфенолов подтверждается данными спектрального и элементного анализа, данными по молекулярным массам и гидроксильным числам. В таблице 1 приведены свойства синтезированных бисфенолов. Как видно из таблицы, данные по содержанию гидроксильных групп, молекулярным массам и элементному анализу синтезированных бисфенолов хорошо совпадают с вычисленными.

Исследование ИК-спектров полученных бисфенолов показало, что в спектрах имеются полосы поглощения в области 977 см^{-1} , соответствующие группе



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

Поступило 25.09.87

ბ. კაკაბა, ზ. სარიშვილი, ბ. რაზაძე, მ. ბავაშვილი,
ა. ფოლიძე, ბ. ბალაჩვიანი, მ. დათუაშვილი

ციკლოპენტანის ჯგუფის უმცველი ბისფენოლების
სინთეზი

რეზიუმე

სინთეზირებულია კარდული ტიპის ციკლოპენტანის ჯგუფის შემცველი ბისფენოლები, აგრეთვე მისი ფენილწარმოებულები.

განსაზღვრულია მიღებული ბისფენოლების მახასიათებლები: ელემენტური შედგენილობა, მოლეკულური მასა, ჰიდროქსილის რიცხვი.

სპექტრული გამოკვლევის შედეგად ნაჩვენებია, რომ სპექტრის 577 სმ^{-1} უბანში არის ციკლოპენტანის ჯგუფის შესაბამისი შთანთქმის ზოლები, 1180 სმ^{-1} უბანში — ფენილის, $3400-3600\text{ სმ}^{-1}$ უბანში — ჰიდროქსილის ჯგუფის შესაბამისი ზოლები.



აღნიშნული მაჩვენებლები კარგ დამთხვევაშია თეორიულთან.

მიღებული ბისფენოლები შესაძლებელია გამოვიყენოთ პოლიკარბონატების, პოლიარიალატების და ეპოქსიდური პოლიმერების, ხოლო მისი ოქსიალკილირებული პროდუქტები — პოლიურეთანების მისაღებად.

G. Sh. PAPAVA, Z. M. SARISHVILI, G. B. RAZMADZE, E. Sh. GAVASHELIDZE,
A. V. DOLIDZE, G. I. BALARJISHVILI, M. V. DATUASHVILI

SYNTHESIS AND STUDY OF CYCLOPENTANE-CONTAINING BISPHENOLES

Summary

Cardic cyclopentane — containing bisphenoles and their phenylderivatives have been synthesized. Element contents, molecular mass and hydroxyl numbers of the obtained compounds have been determined.

Spectral analysis of the obtained bisphenoles have shown adsorbtion bands in the range of 577 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} and 3400—3600 cm^{-1} corresponding to cyclopentane, phenoles and hydroxyl groups respectively. The data are in good agreement with those in references.

The obtained bisphenoles can be used for preparation of polycarbonates, polyarylates and epoxy polymers; and their oxyalkylated products for preparation of polyurethanes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. Усп. химии, 1973, 42, 1225.

УДК 547.315.2:54—44

О. П. АТАМАНЕНКО, Н. П. СОКОЛОВА, В. Г. МЕТРЕВЕЛИ, Г. О. ЧИВАДЗЕ,
Л. А. НОВИКОВА, В. Э. ВАССЕРБЕРГ

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРА АЛЮМОГАЛОГЕНИДНОГО КОМПЛЕКСА

Среди большого числа известных в настоящее время диеновых соединений особый интерес представляет пиперилен (1,3 пентадиен). Повышенное внимание к этому углеводороду объясняется как высокой химической активностью в различных реакциях межмолекулярного характера, так и тем, что пиперилен является многотоннажным отходом. Он образуется в больших количествах как побочный продукт при получении изопрена [1], а также в процессах пиролиза углеводородного сырья [2]. Поэтому изыскание путей квалифицированного использования пиперилена является актуальной задачей. Пиперилен частично перерабатывается, часть используется как топливо в заводских печах, а часть сжигается без использования тепла.

Одним из направлений возможного использования пиперилена, как мономера, является получение олигомеров этого диена, которые могут представлять интерес как продукты для дальнейших превращений (синтезы эпокисоединений, получение поверхностно-активных веществ [3]), а также как заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности [4]).

Для получения олигомеров пиперилен подвергается термической, иницированной и каталитической полимеризации. В качестве катализаторов процесса олигомеризации пиперилена используются щелочные и щелочноземельные металлы, их металлоорганические соединения [5], катализаторы Циглера-Натта [6], хлориды металлов в их комплексы [7].

Известно, что чистый б/в $AlCl_3$ ведет полимеризацию пиперилена с очень высокой скоростью, реакция неуправляема; при этом образуются продукты пространственного строения, набухающие, но нерастворяющиеся в органических растворителях. Попыткой смягчить действие хлористого алюминия является использование его в виде комплексов как с органическими [7], так и с неорганическими соединениями [8].

Целью настоящей работы является исследование олигомеризации пиперилена при использовании в качестве катализатора растворов комплексов $AlCl_3$ с органическими лигандами, имеющими $C=O$ связь, при мольном отношении $AlCl_3:L=1:3-8$, для получения продукта, годного к использованию в лакокрасочной промышленности.

Для возможного использования олигомеров пиперилена в лакокрасочной промышленности получаемый целевой продукт должен иметь преимущественно линейную структуру, молекулярную массу порядка 500—1200, неопределенность порядка 200; кроме того, он должен хорошо смешиваться с растительными маслами.

В качестве исходного субстрата использовался пиперилен с содержанием основного компонента 98,9% (транс-изомер — 70, цис — 30%), содержащий следы циклопентадиена и ацетилен. Пиперилен перед работой перемораживали в вакууме.

Катализаторы — растворы комплексов хлористого алюминия с ацетоном и этилацетатом в избытке лиганда. Они готовились непосредственно перед опытом, для чего рассчитанное количество органического лиганда помещались в колбу, охлаждаемую льдом, и при перемешивании постепенно туда вносилось нужное количество $AlCl_3$ с такой скоростью, чтобы температура в колбе не поднималась выше 10° . Растворы комплексов готовились в мольном соотношении $AlCl_3$: лиганд = 1:3÷8. Процесс комплексообразования описан в работе [9].

Опыты по олигомеризации пиперилена проводились в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термостатом (в случае использования температур ниже 35°) или в аппарате, снабженном быстроходной мешалкой и электрообогревом и рассчитанном на давление в 5 атм (аппарат использовался при проведении процесса олигомеризации при температурах до 120°).

В трехгорлую колбу, охлаждаемую льдом, при работающей мешалке вносится 50 мл (35 г) пиперилена и по каплям добавляется каталитический комплекс, состоящий из 7—20 мл лиганда (ацетона или этилацетата) и 0,7—5,6 г $AlCl_3$. Олигомеризация ведется 3—9 ч при $t = 1-35^\circ$. При использовании более высоких температур аналогичные

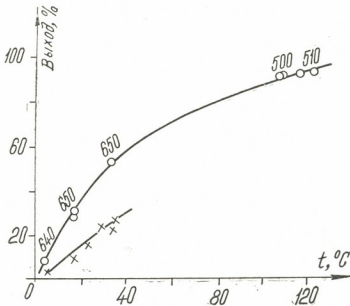


Рис. 1. Зависимость выхода целевого продукта от температуры процесса. Катализатор—раствор комплекса хлористого алюминия с ацетоном в ацетоне. Время 3 ч.

операции проводятся при использовании аппарата, рассчитанного на давление. По окончании процесса олигомеризации каталитический комплекс отслаивается и отделяется от катализата, после чего продукты реакции помещаются в роторный пленочный испаритель и нагреваются до $t = 180^\circ$ при $P = 5 \text{ тор}$ для удаления легких продуктов олигомеризации и определения выхода продукта. Молекулярную массу целевого продукта определяли эбулиометрическим методом на приборе ЭП-75, иодное число — на анализаторе АДС-2, ИК-спектры олигомеров снимались на приборе UR-20 в тонком слое.



В опытах по олигомеризации пиперилена было изучено влияние температуры процесса на выход целевого продукта. Результаты приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, процесс олигомеризации с заметным выходом идет уже при 20°, а при $t=100-120^\circ$ выход достигает 80—85%. Средняя молекулярная масса при этом составляет 500—670.

Была получена зависимость выхода целевого продукта от концентрации (соотношение $AlCl_3$:ацетон) раствора комплекса (рис. 2) и от количества хлористого алюминия, взятого в опыте (на 35 г пиперилена) при мольном отношении $AlCl_3$:ацетон=0,3.

Как видно из рис. 2, увеличение соотношения $AlCl_3$ /ацетон от 8 до 20 ведет к увеличению выхода целевого продукта; дальнейший рост

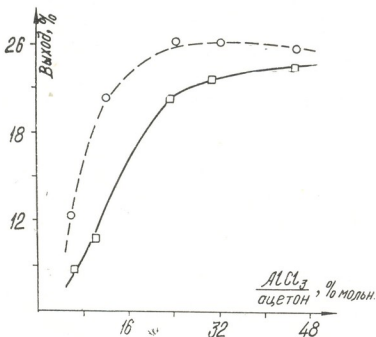


Рис. 2. Зависимость выхода целевого продукта при олигомеризации пиперилена от концентрации раствора комплекса $AlCl_3$:ацетон в ацетоне. $t_{оп.}=18^\circ$, время 3 ч, пиперилен 50 мл (35 г), катализатор—7 мл.

соотношения не оказывает существенного влияния на выход целевого продукта.

Из рис. 3 видно, что выход целевого продукта растет с увеличением количества хлористого алюминия только до определенного предела. Дальнейший рост хлористого алюминия и связанного с ним ацетона (5 г $AlCl_3$ и 12,5 мл ацетона) даже несколько снижает выход целевого продукта, что объясняется ингибирующим действием избытка ацетона.

Было проведено сравнение влияния на олигомеризацию пиперилена раствора катализаторного комплекса в зависимости от используемого лиганда. Результаты опытов приведены в табл. 1. Как видно, олигомеры, получаемые на разных катализаторах, мало отличаются по выходу целевого продукта и его насыщенности, но резко отличаются по величине молекулярной массы. ИК-спектры полученных продуктов одинаковы (фрагменты ИК-спектров приведены на рис. 4). Из ИК-спектров видно, что олигомеры имеют линейное строение (от-

существуют полосы поглощения 820, 750—780 см^{-1}), причем, продукты состоят преимущественно из транс-фрагментов (полоса 970 см^{-1}) — то время как полосы поглощения, ответственные за деформационные

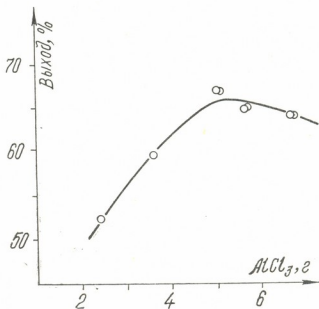


Рис. 3. Зависимость выхода целевого продукта при олигомеризации пиперилена от количества хлористого алюминия. Условия опыта $T=35^\circ$, время 3 ч, катализатор — раствор комплекса хлористого алюминия с ацетоном в ацетоне при мольном соотношении AlCl_3 : ацетон = 1 : 3,3, пиперилен—50 мл (35 г).

Т а б л и ц а 1

Олигомеризация пиперилена в присутствии раствора комплекса AlCl_3 — лиганд в лиганде
Условия процесса: $t=34^\circ$, время 3 ч. Загрузка: 50 мл (35 г) пиперилена, 7,4% масс.

Катализатор результат	Раствор AlCl_3 . ацетон в ацетоне AlCl_3 : L=3,3 мол	Раствор AlCl_3 . этил—ацетат в этилацетате AlCl_3 : L=4,4 мол
	Выход, %	53
ММ	650	1150
Иодное число, г. 1/100г	317	127
ИК, см^{-1}	3 000 — 2800 1 470 — 1 350 910сл; 727сл 970	3 000 — 2 800 1 470 — 1 350 910сл; 727сл 970
Данные элементного анализа	86,21% С, 11,54% Н, т. е. на 10 молекул пиперилена входит в состав продукта 1 молекула ацетона	85,34% С, 11,67% Н, т. е. на 14 молекул пиперилена входит в состав продукта 1 молекула этилацетата
Совместимость с подсолнечным маслом	полная	полная

колебания двойной связи в *цис*-положении, присутствуют в *цис*-изомериях (727 см^{-1} и 910 см^{-1}). Такое положение соответствует общим закономерностям олигомеризации пиперидена в присутствии кислот Льюиса [10]; при использовании же в этой реакции анионных катализаторов образуются продукты как линейного, так и циклического характера, имеющие как *транс*-фрагменты, так и *цис*-участки.



Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров олигомеров пиперидена, полученных при использовании в качестве катализатора: раствора комплекса хлористого алюминия с ацетоном в ацетоне (а), раствора комплекса хлористого алюминия с этилацетатом в этилацетате (б).

Отсутствие в продуктах реакции следов алюминия и хлора (табл. 1) свидетельствует о том, что катализаторный комплекс не переходит в продукт. Авторы работ [9, 11] утверждают, что заметной каталитической активностью в процессах олигомеризации обладают лишь такие комплексы, в которых имеется избыток AlCl_3 , т. е. в которых мольное отношение AlCl_3 :лиганд = 1,3—1,4 (в нашем случае это отношение равно 0,1—0,3). Причем, в процессах катализа это избыточное количество AlCl_3 переходит в субстрат, что не наблюдается в нашем случае.

Была проверена совместимость продуктов олигомеризации пиперидена с подсолнечным маслом. Независимо от лиганда, входящего в состав катализаторного комплекса, целевые продукты при комнатной температуре полностью совмещались с подсолнечным маслом.

Процесс олигомеризации пиперилена в условиях реакции. Катализатор—раствор $AlCl_3$ в ацетоне ($AlCl_3$: ацетон = 1 : 8,8 мольн.)
 Условия опыта: $t=34$, время—3 ч

№ опыта	Субстрат	Содержание целевого продукта в катализате, % масс
1	пиперилен	24
2	отгон от оп. 1	24
3	отгон от оп. 2	20

Была проведена олигомеризация пиперилена в условиях рецикла. Полученные данные приведены в табл. 2. Первый опыт был поставлен на чистом пиперилене. Затем были отобраны непрореагировавший пиперилен и продукты реакции, выкипающие в вакууме 5 тор до $t=180^\circ$, и использованы в качестве субстрата (сп. 2) и т. д. По окончании процесса олигомеризации определялось содержание целевого продукта в катализате. Как видно из данных табл. 2, есть возможность более полного использования легкой части катализата в условиях работы с рециклом.

Институт органической химии
 им. Н. Д. Зелинского АН СССР

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

Поступило 25.05.87

ო. ატამანენკო, ნ. სოკოლოვა, ლ. ნოვიკოვა, ვ. მეტრეველი,
 გ. ჩივაძე, ვ. ვასერბერგი

პიპერილენის ოლიგომერიზაცია ალუმოჰალოგენიდური კომპლექსის
 ხსნარის თანხლებით

რეზიუმე

20—120° ტემპერატურის ფარგლებში შესწავლილია პიპერილენის ოლიგომერიზაციის რეაქცია, სადაც კატალიზატორებად გამოყენებულია $AlCl_3$ -ის ხსნარის კომპლექსები ორგანულ ლიგანდებთან.

დადგენილია, რომ პიპერილენის ოლიგომერიზაციის შედეგად მიღებულ პროდუქტს აქვს წრფივი აღნაგობა და ძირითადად შედგება ტრანს-ფრაგმენტებისგან. ამასთან ერთად ნაჩვენებია, რომ ლიგანდის ბუნება ნაკლებად ახდენს გავლენას მისაღები პროდუქტის გამოსავალზე, მაგრამ მნიშვნელოვნად მოქმედებს მიღებული პროდუქტის მოლეკულური მასის სიდიდეზე.

O. P. ATAMANENKO, N. P. SOKOLOVA, L. A. NOVIKOVA, V. G. METREVELI,
 G. O. CHIVADZE, V. E. WASSERBERG

OLIGOMERIZATION OF PIPERILENE IN THE PRESENCE OF ALUMOHALOGENIDE COMPLEX

Summary

Piperilene oligomerization reaction has been studied at 20—120°C. The complexes of $AlCl_3$ solution with organic ligands were used as catalysts.

It has been established that the product of oligomerization of piperilene has a linear structure and consists mainly of trans-fragments. It has also been shown that the nature of a ligand slightly influences the yield of the aim product but greatly affects its molecular mass value.



1. Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство пропилена. Л.: Химия, 1973, с. 106—133.
2. Лесохина Г. Ф., Мухина Т. Н., Ходаковская В. А. Нефтехимия и сланцепереработка. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1977, с. 7.
3. Монаков Ю. Б. Промышленность СК. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981, № 8, с. 4—6.
4. Бабкина М. М., Добровинский Л. А., Мартыненко Р. А., Шаталов В. С., Лившиц Р. М., Долецкая Г. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 6, с. 9—11.
5. Лившиц И. Р., Денисова Т. Т. Высокомолек. соед., 1972, Б14, вып. 4 с. 317.
6. Монаков Г. В., Мищенко Н. Х. Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Уфа, 1976, с. 54—71.
7. Лившиц И. А., Денисова Т. Т., Герштейн Е. В. ДАН, 1973, т. 209, № 3, с. 652.
8. Runge F. Austr. Chem. Techn. (Berlin), 1957, 12, с. 701.
9. Батыршин И. Н., Искаева И. Р., Хазнакметов Ф. Г. Нефтепереработка и нефтехимия, М., 1979, № 2, с. 30.
10. Лонцаков Т. И., Ликумович А. Г. Перспективы использования пиперилена. Тем. обзор сер. Промышленность синтетического каучука. М., ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1982, с. 42.
11. Пат. США от 3.09.1974.

УДК 541.51

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, В. В. КИЯНЕНКО, Г. А. КОРАБЛЕВ

ОЦЕНКА МАКСИМАЛЬНОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ $M-Al_2O_3$ ($M-Ni, Fe$)

Одним из условий образования прочной связи между упрочняющей фазой и матричным металлом, определяющей прочностные характеристики создаваемых дисперсноупрочненных композиционных материалов, является взаимная частичная или полная растворимость составляющих его компонентов во время компактирования. Как известно, металлоокисные системы обнаруживают слабое связывание и имеют плохие характеристики спекания [1]: Поэтому для получения надежной связи между компонентами в металлоокисных системах добиваются обеспечения необходимой взаимной растворимости их составляющих либо путем регулирования условий спекания, либо посредством легирования связывающей компоненты с целью создания промежуточной фазы. Такой промежуточной фазой является, например, пленка Cr_2O_3 , образующаяся в системе $Cr-Al_2O_3$ при спекании в слегка окисляющей атмосфере, которая изоморфна с Al_2O_3 и быстро проникает в твердый раствор, обеспечивая прочную связь [1]. Подобных реакций с образованием промежуточных соединений, например, типа шпинелей следует ожидать и в других металлических матрицах в сочетании с Al_2O_3 . В связи с этим, выявление возможностей образования на границе раздела промежуточных субоксидов или иных соединений является первоочередной задачей при конструировании металлоокисных композиционных материалов, так как позволит предвидеть характер взаимодействия и химическую совместимость оксидной и металлической фаз и оценить надежность связи между ними.

Целью настоящего исследования является оценка максимальной взаимной растворимости сложных кислородосодержащих систем ($Fe-Ni-Al_2O_3$) с помощью представлений о пространственно-энергетическом параметре P_s , параметре [2, 3].

Этот метод получен путем применения не традиционных правил сложения обратных величин энергетических составляющих разноименно-заряженных систем. По физическому смыслу эффективный P_s -параметр равен полной энергии валентных электронов в статистической модели атома. Поэтому введением в расчет достаточно просто оцениваемого P_s -параметра можно в каждом конкретном случае обойти сложность решения уравнения Томаса—Ферми.

В частности, основным уравнением образования твердых растворов является приближенное равенство P_s -параметров валентных орбиталей взаимодействующих атомов (в предположении парного межатомного взаимодействия). Степень растворимости твердых растворов определяется условием минимального значения относительной разности P_s -параметров компонентов по уравнениям [2]:

$$\alpha_1 = \frac{P'_T - P''_C}{(P'_T + P''_C)/2} \cdot 100, \% \quad (1)$$

при оценке растворимости металла в оксиде алюминия и

$$\alpha_2 = \frac{P_7'' - P_7'}{(P_7'' + P_7')/2} \cdot 100, \%$$

при оценке растворимости оксида алюминия в металле (один штрих относится к металлу, два штриха — к оксиду алюминия).

$$P_7'' = \frac{P_c}{a} (1 \pm 10 - T_{пл}'/T_{пл}'') \quad (2)$$

$$P_7' = \frac{P_9}{a} (1 \pm 10 - T_{пл}'/T_{пл}'') \quad (2a)$$

$$\frac{1}{P_c} = \frac{1}{P_7'} + \frac{1}{P_7''} \quad (3)$$

$$P_9 = \frac{P_0}{r_i (n^* + 1)} \quad (4)$$

$$\frac{1}{P_0} = \frac{1}{g^2} + \frac{1}{(wgn)_i} \quad (5)$$

$$g = \frac{z^*}{n^*}, \quad (6)$$

где W_1 — энергия связи электронов [4], n_i — число электронов на i -ой орбитали, r_i — орбитальный радиус [5], z^* и n^* — эффективный заряд ядра и эффективное главное квантовое число [6], r_i — радиус иона, $T'_{пл}$ и $T''_{пл}$ — температуры плавления компонентов, $a=1,1$ — при знаке плюс и $a=5,9$ — при знаке минус в уравнениях (2, 2a).

Исходные данные и значения P_9 -параметров атомов и величины, рассчитанные по уравнениям (4—6), приведены в таблице 1. В таблице 1 приведены значения P_0 -параметров для двух- и трехвалентного железа. Для дальнейших расчетов использовалось среднее значение P_9 -параметра равное 4,3376 эВ, предполагая равноценный вклад обоих состояний железа во взаимодействие. Значения P -параметров бинарных систем приведены в таблице 2. Расчет P_c -параметра окиси алюминия выполнен по уравнению (3).

В сложных системах ($Fe_x Ni_{1-x}$) — Al_2O_3 суммарный P -параметр твердого раствора $Fe_x Ni_{1-x}$ рассчитывали по уравнению

$$P_9 = P_9 x + P_9 (1 - x), \quad (7)$$

где x — содержание атомов железа в твердом растворе. Такая методика используется для расчета P_9 -параметров твердых растворов, образующихся из индифферентных элементов, например, металл-металл со сравнительно близкими значениями электроотрицательности и таким образом учитывается состав металлической компоненты композиции. За температуру в бинарных металлических системах брали температуру плавления металла, находящегося в большем содержании в композиции. Результаты проведенных расчетов по уравнениям (1, 2) приведены в таблице 3. Оценку растворимости системы можно провести по номограмме, представленной на рис. 1, где дана зависимость растворимости ρ от относительной разности P -параметров α .

Подтверждением проведенной оценки взаимной растворимости компонентов систем $Fe-Al_2O_3$, $Ni-Al_2O_3$, $Fe-Ni-Al_2O_3$ могут служить результаты исследования вакуумного спекания прессовок из соответствующих композиционных порошков. Используемые для исследований композиционные металло-оксидные порошки были получены посредством окисления смесей водных растворов солей соответствующи-

Исходные значения P-параметров атомов

Атом	Орбитали	$W, \text{ эВ}$	$r_0, \text{ \AA}$	$g^2, \text{ эВ\AA}^2$	$P_1, \text{ эВ\AA}^2$	$P_2 = \Sigma P_1, \text{ эВ\AA}^2$	$r_0, \text{ \AA}$	n^*	$P_2 = \frac{P_0}{(n^* + 1) r_0}$																																																		
Al	3p ¹	5,7130	1,312	26,443	5,840	18,093	0,57	3	7,9355																																																		
	3s ²	10,706	1,044	27,119	12,253					Fe (II)	4s ¹	7,0256	1,227	26,572	6,5089	12,717	0,80	3,7	3,3822	3d ⁰	17,603	0,364	119,95	6,2084	Fe (III)	4s ²	7,0256	1,227	26,572	10,456	16,664	0,67	3,7	5,2918	3d ¹	17,603	0,364	199,95	6,2084	Ni	4s ²	7,5176	1,139	29,348	6,6226	12,705	0,74	3,7	3,6530	3d ¹	19,237	0,321	251,15	6,0819	O	2p ²	17,195	0,4135	71,383
Fe (II)	4s ¹	7,0256	1,227	26,572	6,5089	12,717	0,80	3,7	3,3822																																																		
	3d ⁰	17,603	0,364	119,95	6,2084					Fe (III)	4s ²	7,0256	1,227	26,572	10,456	16,664	0,67	3,7	5,2918	3d ¹	17,603	0,364	199,95	6,2084	Ni	4s ²	7,5176	1,139	29,348	6,6226	12,705	0,74	3,7	3,6530	3d ¹	19,237	0,321	251,15	6,0819	O	2p ²	17,195	0,4135	71,383	11,858	11,858	1,36	2	2,9064										
Fe (III)	4s ²	7,0256	1,227	26,572	10,456	16,664	0,67	3,7	5,2918																																																		
	3d ¹	17,603	0,364	199,95	6,2084					Ni	4s ²	7,5176	1,139	29,348	6,6226	12,705	0,74	3,7	3,6530	3d ¹	19,237	0,321	251,15	6,0819	O	2p ²	17,195	0,4135	71,383	11,858	11,858	1,36	2	2,9064																									
Ni	4s ²	7,5176	1,139	29,348	6,6226	12,705	0,74	3,7	3,6530																																																		
	3d ¹	19,237	0,321	251,15	6,0819					O	2p ²	17,195	0,4135	71,383	11,858	11,858	1,36	2	2,9064																																								
O	2p ²	17,195	0,4135	71,383	11,858	11,858	1,36	2	2,9064																																																		

Таблица 2

Расчет исходных P-параметров бинарных систем

Система	$P_2^*, \text{ эВ}$	$P_2^{**}, \text{ эВ}$	Расчетные P-параметры, эВ
Al ₂ O ₃	7,9355	2,9064	$\frac{1}{P_c} = \frac{1}{2 \cdot 7,9355} + \frac{1}{3 \cdot 2,9064} \quad P_c = 5,6275$
Fe 83,8 - Ni 16,2	4,3370	3,6530	$P_c = 4,337 \cdot 0,8384 + 3,653 \cdot 0,1616 = 4,2206$
Fe 67 - Ni 33	4,3370	3,6530	$P_c = 4,3370 \cdot 0,67 + 3,6530 \cdot 0,33 = 4,1113$

Таблица 3

Оценка растворимости компонентов в системах М — Al_2O_3

Система, направление растворимости	Первый компонент			Второй компонент			α , %	Растворимость ρ , ат. %
	P_3' , эВ	T_{33}' , К	P_7' , эВ	P_3'' , эВ	T_{33}'' , К	P_7'' , эВ		
$Al_2O_3 \rightarrow Ni$	3,6530	1728	—	5,6275	2327	5,1217	25,08	2,4
$Ni \rightarrow Al_2O_3$	3,6530	1728	3,9216	5,6275	2327	—	35,75	0,25
$Al_2O_3 \rightarrow Fe$	4,3370	1809	—	5,6275	2327	5,2088	18,27	8,5
$Fe \rightarrow Al_2O_3$	4,3370	1809	4,6011	5,6275	2327	—	20,07	6,2
$Al_2O_3 \rightarrow Fe$ 83,8 Ni16,2	4,2206	1809	—	5,6275	2327	5,2088	20,96	5,0
Fe 83,8 Ni 16, 2 $\rightarrow Al_2O_3$	4,2206	1809	4,4775	5,6275	2327	—	22,76	3,5
$Al_2O_3 \rightarrow Fe$ 67 Ni 33	4,1113	1809	—	5,6275	2327	5,2088	23,6	2,6
Fe 67 Ni33 $\rightarrow Al_2O_3$	4,1113	1809	4,3617	5,6275	2327	—	25,9	1,7

Результаты исследования спекания прессовок из дисперсных систем М — Al_2O_3

Таблица 4

Система, направление растворимости	Расчетная растворимость ρ (ат. %)	α , %	Композиция		Линейная усадка прессовки	
			М—X(масс. %)	М—X(ат. %)	1473 К, 5 ч	1673 К, 5 ч
$Al_2O_3 \rightarrow Ni$	2,4	25,08	$Ni (Al_2O_3)_5$ $Ni (Al_2O_3)_{12}$	$Ni (Al_2O_3)_{11,5}$ $Ni (Al_2O_3)_{10,1}$	4—5 4—5	6—7 6—7
$Al_2O_3 \rightarrow Fe$	8,5	18,27	$Fe (Al_2O_3)_5$ $Fe (Al_2O_3)_{12}$	$Fe (Al_2O_3)_{11,5}$ $Fe (Al_2O_3)_{12,4}$	7 13	9 15
$Al_2O_3 \rightarrow (Fe_{1-x} Ni_x)$ $x=16,2; 17,1; 20,5$	5,0—4,7	20,96— 21,52	Fe 16 Ni(Al_2O_3) _y $y=5; 10; 25$	Fe 15,7 Ni(Al_2O_3) _y $y=2,8; 7,3; 15,6$	11—14	12—17
$Al_2O_3 \rightarrow (Fe_{1-x} Ni_x)$ $x=33; 42,8$	2,6—2,0	23,6 — 25,2	Fe 33 Ni (Al_2O_3) _y $y=25$	Fe 36,05 Ni (Al_2O_3) _y $y=15,7$	3,5	4,5

щих металлов с последующим водородным восстановлением образовавшейся смеси окислов методом, аналогичным описанному в работе [7]. Прямым подтверждением правильности проведенной оценки являются результаты рентгенографических исследований прессовок из соответствующих композиционных порошков, указывающие на присутствие в системах с хорошей растворимостью твердых растворов на основе окиси алюминия, типа шпинелей. Так, например, в системах

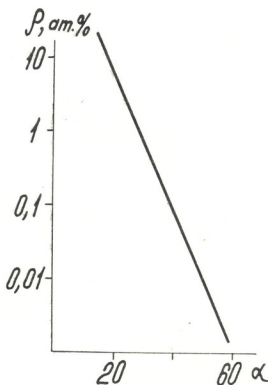


Рис. 1. Зависимость величины растворимости (ρ) от относительной разности P-параметров (коэффициента α).

Fe—Al₂O₃ и Fe 16 Ni Al₂O₃ на рентгенограммах наблюдаются пики, соответствующие железной шпинели — FeAl₂O₄. В системах же со слабой растворимостью, например, Ni—Al₂O₃, шпинельные соединения практически не наблюдаются. Кроме того, измеряемая в процессе спекания величина линейной усадки цилиндрических прессовок, полученных компактированием при комнатной температуре под давлением 15 МПа, естественно, должна отражать прогнозируемые особенности взаимной растворимости исходных дисперсных компонентов. Что и наблюдается в наших экспериментах (таблица 4). Максимальная усадка во время спекания в течение 5 ч в вакууме при температурах 1473 К и 1673 К наблюдается на прессовках из композиционных порошков Fe—Al₂O₃, причем ее величина растет с увеличением доли окиси алюминия в композиции — для композиции Fe5 Al₂O₃ (масс.%) величина конечной усадки составляет 7—9%, а для композиции Fe 25 Al₂O₃ достигает 15%. Линейная усадка прессовок из композиционных порошков Ni—Al₂O₃ практически не зависит от содержания окиси алюминия и находится в пределах 4—7%. Предсказываемая оценкой высокая растворимость компонентов в матрице Fe 16 Ni (масс.%) подтверждается значительной усадкой соответствующих прессовок, возвра-



სტაფილი с ростом доли окиси алюминия и достигающей 14,5%.
 В соответствии с прогнозом усадка прессовок из композиции (Fe 33 Ni) 25 Al₂O₃ достаточно низка — 3—4,5%.

Таким образом, результаты исследований спекания подтверждают правильность проведения методом P₉-параметра оценок максимальной взаимной растворимости компонентов указанных композиций и его можно успешно использовать для прогноза растворимости компонентов в сложных малоизученных композиционных системах.

Институт металлургии АН ГССР

Поступило 12.11.87

ფ. თაყაძე, ვ. კიანენკო, გ. კორაბლევი

M—Al₂O₃(M—Fe,Ni) სისტემის კომპონენტების მუდმივი ურთიერთხსნადობის შეფასება

რეზიუმე

სამუშაოში მოცემულია Fe—Al₂O₃, Ni—Al₂O₃, FeNi—Al₂O₃ სისტემის კომპონენტების მუდმივი ურთიერთხსნადობის თეორიული შეფასება, აგრეთვე ზოგიერთი ამ სისტემის მეტალ-ოქსიდური შეცხოვრების კომპოზიციების კვლევის შედეგები.

ნაჩვენებია თეორიული და ექსპერიმენტული მონაცემების გარკვეული შესაბამისობა. ასეთი შესაბამისობა იძლევა საშუალებას წინასწარ განვსაზღვროთ კომპოზიციურ მასალაში მყარი ხსნარების წარმოქმნის ალბათობა ოქსიდურ ნაწილაკისა და ლითონური მატრიცას შორის გამყოფ ზედაპირზე.

F. N. TAVADZE, V. V. KIYANENKO, G. A. KORABLEV

THE APPRAISAL OF RECIPROCAL MAXIMUM SOLUBILITY OF THE COMPONENTS OF THE SYSTEM M—Al₂O₃ (M—Fe, Ni)

Summary

The work presents the method and the data of theoretical appraisal of maximum solubility of the components of the systems—Fe—Al₂O₃, Ni—Al₂O₃, FeNi—Al₂O₃, and the results of the investigation of some sintered metal—oxides compositions by means of X—ray examination are presented.

The appraisal is given using space-energy parameters.

It is shown, that there is some correlation between theoretical and experimental data, which makes possible to predict theoretically a possibility of formation of solid solutions on the interface between oxide particle and metallic matrix of composite materials.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Керметы (под ред. Дж. Р. Тинккло, У. Б. Крэндалла), пер. с англ. В. Н. Вигдорича, М.: ИЛ, 1962, 367 с.
2. Кораблев Г. А., Воробьев Ю. П. Изв. АН СССР, Металлы, 1986, 3, с. 212—215.
3. Цхай В. А., Кораблев Г. А. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1984, т. 20, 9, с. 1544—1547.
4. Fisher C. F., Atomic Data, 1972, 4, p. 30—59.
5. Weber J. T., Cromer D. T., J. Chem. Phys., 1965, 42, 12, p. 4116—4123.
6. Clementi E., Raimondi D. L., J. Chem. Phys., 1963, 38, 11, p. 2628—2689.
7. Роман О. В., Дубровская Г. Н., Короткина М. Н. В кн.: Прогрессивные способы изготовления металлокерамических изделий, Минск: Полымя, 1971, с. 31—36.



УДК 541.1:539.234

Г. Д. БАГРАТИШВИЛИ, Ю. И. БЕРОЗАШВИЛИ, М. Б. ДЖАНЕЛИДZE,
 Р. Б. ДЖАНЕЛИДZE, М. Р. КАЦИАШВИЛИ, И. Г. НАХУЦРИШВИЛИ

СВОЙСТВА АМОРФНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД $a-Ge \rightarrow k-Ge$

Существование в аморфных пленках ненасыщенных связей, пор, примесей или других дефектов препятствует высвобождению энергии разупорядочения и достижению стабильного состояния системы. Поэтому аморфная модификация твердых тел является метастабильной. При воздействии внешних сил преодолеваются потенциальные барьеры, связанные с перемещением атомов, и аморфные тела кристаллизуются путем фазового перехода первого рода. Ряд специфических и важных с прикладной точки зрения свойств аморфных полупроводников (оптическая и электрическая бистабильность и вытекающие из нее эффекты «переключения» и «памяти») обуславливают интерес к поиску факторов, стабилизирующих их неупорядоченное состояние.

В настоящей работе исследованы свойства аморфных и кристаллических пленок германия, пассивированных атомами азота и кислорода ($a-Ge(N,O)$ и $k-Ge(N,O)$) и процесс фазового перехода $a-Ge \rightarrow k-Ge$. Образцы германия были пассивированы путем введения в состав материала атомов азота и кислорода при суммарном содержании около 15 ат%. Как показано в [1], такая пассивация оборванных связей позволяет легирование $a-Ge$ акцепторными примесями, сопровождаемое контролируемым изменением электропроводности в пределах 5 порядков величины.

Аморфные и кристаллические модификации пленок $Ge(N,O)$ получали азотированием германия парами гидразина и одновременной сублимацией продукта реакции на подложку [2]. Используемый нами гидразин содержал 1—2 моль % воды, служащей источником кислорода.

Первое, на что следует обратить внимание при исследовании $a-Ge(N,O)$, это — сильное влияние температуры подложки (t_0) на структуру пленки. Электронограмма пленки $Ge(N,O)$, полученной при $t_n \leq 330^\circ$, характеризуется сплошным диффузным гало, указывающим на аморфную природу конденсата. В отличие от этого, на электронограмме пленки, осажденной при $t_n \geq 340^\circ$, видны четкие дифракционные кольца, свидетельствующие об образовании поликристаллической структуры. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний и интенсивности соответствующих рефлексов хорошо совпадают с данными литературы для германия (табл. 1). Этот факт, наряду с отсутствием дополнительных рефлексов, позволяет считать, что встраивание атомов азота и кислорода в тетраэдрическую структурную сетку германия не вызывает ее заметного искажения.

В литературе имеются разноречивые данные о температуре кристаллизации пленок $a-Ge$. Нет сомнений, что основной причиной этих разногласий являются неидентичные условия получения и последующей обработки пленок. Это, в первую очередь, касается влияния примесей и, отчасти, чистоты поверхности подложки. В условиях рас-

Межплоскостные расстояния для α -Ge (N,O)

α -Ge (N,O)		κ -Ge [3]		
d/n	I	d/n	I	HKL
1,934	0,5	2,000	0,57	220
1,675	0,5	1,707	0,39	311
1,421	0,5	1,414	0,07	400
1,28	0,3	1,29	0,1	311
1,14	0,2	1,157	0,17	422
1,07	0,1	1,088	0,07	511
0,94	0,15	0,956	0,11	531
0,87	0,05	0,862	0,04	531

пыления германия в среде аргона при предварительном вакууме 2×10^{-10} торр температура перехода α -Ge \rightarrow κ -Ge составляет 110—115°. Присутствие кислорода при парциальном давлении 10^{-8} — 10^{-7} торр в процессе распыления германия повышает температуру перехода на 75—100° [4]. По данным [5] температура перехода α -Ge \rightarrow κ -Ge лежит в интервале 300—340°. С этим согласуются наши данные (330—340°), которые показывают, что пассивация α -Ge атомами азота, аналогично кислороду, подавляет кристаллизацию. Высокая степень чистоты поверхности подложки, обусловленная в нашем случае *in situ* травлением в парах гидразина [2, 6], также благоприятствует стабилизации аморфного состояния Ge(N,O).

Т а б л и ц а 2

Свойства α - и κ -Ge (N,O)

Свойства	α -Ge (N,O)	κ -Ge (N,O)
Температура кристаллизации, °C	330—340	—
Ширина оптической щели при 700 К, эВ	1,1	1,1
Подвижность носителей, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$0,5 \pm 0,1$	40 ± 10
Плотность, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	4500 ± 300	4700 ± 400
Скорость роста, $\text{нм} \cdot \text{с}^{-1}$	50	35
Энергия активации сублимации, ккал. моль $^{-1}$:		
низкотемпературная	21	20
высокотемпературная	82,5	83

В таблице 2 представлены физические и физико-химические свойства аморфной и кристаллической модификации Ge (N,O). Как известно, скорость роста пленок (V_p) является чувствительной функцией температуры подложки. Для германия V_p уменьшается с повышением температуры подложки, и эта зависимость тем резче, чем выше температура процесса [5]. В соответствии с этим, скорость роста α -Ge (N,O) на 30% превосходит скорость роста кристаллического образца. Однако эта цифра несколько завышена из-за низкой плотности аморфного германия по сравнению с плотностью κ -Ge (N,O) (см. табл. 2). Кристаллизация α -Ge(N,O) сопровождается увеличением холловской подвижности носителей почти на два порядка (табл. 2). При этом заслуживает внимания высокая подвижность в аморфной модификации Ge(N,O) ($0,5 \pm 0,1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), которая в аморфных элементных полупроводниках не превышает обычно $0,1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [7, 8].

Сравнение параметров α - и κ -Ge(N,O) позволяет критически рассмотреть существующую интерпретацию некоторых из них. Так, по распространенному представлению, плотность α -Ge в среднем на 15%

ниже плотности кристалла, что связывается с влиянием пор [7]. Величину плотности кристалла при этом принимается значение, соответствующее «чистому» материалу (5350 кг/м^3 для а—Ge), без учета вклада атомов пассиватора, содержание которого часто достигает 15—20 ат.%. При большой разнице атомных масс основного элемента и пассиватора (особенно для гидрогенизированного германия) это может привести к существенным ошибкам в определении пористости материала. Плотность полученных нами пленок а—Ge(N,O) равняется $4500 \pm 300 \text{ кг/м}^3$, а к—Ge(N,O)— $4700 \pm 400 \text{ кг/м}^3$. Следовательно, дефицит плотности в а—Ge(N,O) составляет 5%, что указывает на малое содержание пор.

Вопрос ширины оптической щели (E_0) а—Ge, определяемой из известной зависимости $(\alpha \hbar \omega)^{-1} \sim (\hbar \omega - E_0)$, где α — коэффициент поглощения материала, $\hbar \omega$ — энергия фотона, путем экстраполяции длинноволнового края оптического поглощения к $\alpha \rightarrow 0$, вызывает серьезные разногласия в литературе [7, 8]. С точки зрения существования в запрещенной зоне аморфных полупроводников «хвостов» плотности состояний следует ожидать длинноволнового смещения края поглощения по

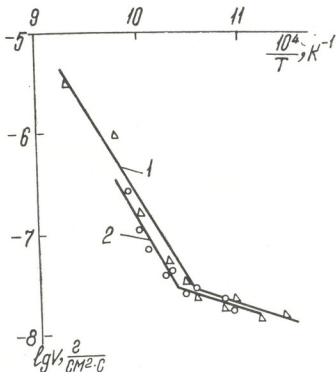


Рис. 1. Температурная зависимость скорости сублимации пленок: 1, а— и 2, к—Ge(N,O).

сравнению с кристаллическим материалом. Однако в ряде образцов а—Ge, например в а—Ge(H), оптическая ширина запрещенной зоны повышается от 0,66 эВ в кристалле до 1,0—1,1 эВ [7, 8]. Наблюдаемое нами совпадение края электронного поглощения в а- и к—Ge(N,O) приводит к выводу, что повышение оптической щели в аморфном материале до 1,1 эВ обусловлено образованием прочных

связей Ge—N и Ge—O, а не процессами, связанными с атомной строкой.

Исследование кинетических закономерностей термоотжига пленок Ge(N,O) микрогравиметрическим методом позволило получить дополнительные сведения об изменении их состава при термическом воздействии и протекающих при этом процессах. На рис. 1 представлены температурные зависимости скорости сублимации пленок а- и к-Ge(N,O) в Аррениусовских координатах при термообработке образцов в вакууме. Зависимости построены из данных начальных участков кинетических кривых убыли веса образцов, соответствующих процессу сублимации а- и к-Ge(N,O) проявляют одинаковый характер Аррениусовской зависимости, обусловленный их нагревом в интервале температур 650—800°, намного превышающем область кристаллизации а-Ge(N,O). Графики зависимости $\lg V_c - T^{-1}$ разбиты на две ярко выраженные линейные области с близкими значениями энергии активации E_a для а- и к-Ge(N,O) области низких и высоких температур. В области низких температур $E_a = 21$ ккал/моль для а-Ge(N,O) и 20 ккал/моль для к-Ge(N,O), а в области высоких температур — 82,5 и 83 ккал/моль соответственно. Сравнение этих данных с измеренной нами энергией активации сублимации а-Ge(O) (германий, пассивированный только атомами кислорода), величина которой в образцах с разным содержанием кислорода колеблется в пределах 21—23 ккал/моль, позволяет заключить, что основной вклад в низкотемпературный процесс убыли веса Ge(N,O) вносит сублимация GeO_x . Теплота сублимации GeO_2 гораздо выше и составляет 99,5 ккал/моль [9].

Однозначное определение природы вещества, испаряемого в высокотемпературной области с энергией активации ~ 83 ккал/моль, представляется затруднительным. Хотя теплота сублимации германия (90 ккал/моль) [10] близка к величине E_a для Ge(N,O), давление его насыщенных паров при температуре 763° составляет всего 10^{-9} торр, что трудно связать с высокой скоростью осаждения германия, пассивированного атомами азота и кислорода (см. табл. 2). С другой стороны, определенная нами теплота сублимации нитрида германия (Ge_3N_4) составляет 61 ± 3 ккал/моль [11]. На основании этих данных можно предположить, что высокотемпературным продуктом сублимации Ge(N,O) является соединение германия с азотом (GeN_x).

Низкое значение энергии активации сублимации GeO_x по сравнению с GeN_x хорошо связывается с обнаруженным нами методом электронной Оже-спектроскопии фактом уменьшения содержания кислорода (при неизменной концентрации азота) в сильно нестехиометрических оксинитридах германия с повышением температуры осаждения [12].

Анализ всех рассмотренных фактов позволяет предложить возможную модель химического строения Ge(N,O). Как отмечалось, электрограмма к-Ge(N,O) совпадает с электрограммой «чистого» кристаллического германия. Этот факт, очевидно, указывает на существование в к-Ge(N,O) сочлененных в пределах нескольких периодов решетки тетраэдров германия с взаимным расположением атомов, близким к расположению в кристалле чистого материала. Атомы пассиватора сосредоточены вокруг островков германия. Они, с одной стороны, блокируют поверхностные оборванные связи германия за счет образования прочных связей Ge—N и Ge—O и, с другой стороны, выполняют функцию «соединительной ткани» между соседними островками германия, образуя полностью увязанную систему химических связей. В этом, собственно, проявляется основное преимущество многовалентных пассиваторов перед одновалентными (H, Cl, F). «Соединительная ткань», таким образом, представляет собой фазу, состоящую из тетраэдров типа $Ge(N_xO_yGe_{4-x-y})$, где $0 \leq x + y \leq 4$, со статистическим распределени-

ем атомов N, O, Ge. Описанная модель справедлива, по-видимому, для a-Ge(N,O) с той разницей, что в аморфном материале присутствуют лишь фрагменты кристаллических островков, германия, регулирование которых осуществляется в процессе кристаллизации. a-Ge(N,O) стабилен в вакууме до температуры 600°. При термообработке выше 600° начинает разрушаться «соединительная ткань». При этом сначала (600—680°) сублимирует GeO_x, а при более высоких температурах — GeN_x.

Можно предположить, что с увеличением содержания атомов азота и кислорода в Ge(N,O) двухфазная система будет перестраиваться в однофазную, рост которой протекает за счет «соединительной ткани». В подтверждение этого укажем, что в аморфном нестехиометрическом оксинитриде кремния Si₃N_{2,4}O_{0,3} с суммарным содержанием 48 ат. % азота и кислорода при 17 ат. % сверхстехиометрического кремния, мы не обнаружили островки кремния, способные кристаллизоваться при вакуумном отжиге [13]. Это может быть следствием однофазного строения материала при высоком содержании азота и кислорода, представляющем собой твердый раствор кремния в оксинитриде кремния со статистическим замещением атомов N и O атомами сверхстехиометрического кремния.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 16.06.87

ბ. ბაგრატიშვილი, ი. ბეროზაშვილი, მ. ჯანელიძე,
რ. ჯანელიძე, მ. კაციაშვილი, ი. ნახუტყრიანი

ამორფული და კრისტალური გერმანიუმის თვისებები
და ფაზური გადსვლა a-Ge→k-Ge

რეზიუმე

გამოკვლეულია აზოტისა და ჟანგბადის ატომებით პასივირებული ამორფული და კრისტალური გერმანიუმის ფირების თვისებები და a-Ge→k-Ge ფაზური გადსვლის პროცესი 330—340° ტემპერატურულ ინტერვალში. სიმკვრივის დეფიციტი a-Ge(N, O)-ში შეადგენს 5% -ს, რაც მიუთითებს მასალის დაბალ ფორიანობაზე. ნაჩვენებია, რომ პასივირებული a-Ge(N, O)-ს აკრძალული ზონის სივანის გაზრდა „სუფთა“ კრისტალურ ნიმუშებთან შედარებით განპირობებულია მტკიცე Ge-N და Ge-O ბმების წარმოქმნით. a- და k-Ge(N, O)-ს თერმული დამუშავებისას 600—700° ტემპერატურულ ინტერვალში ხდება GeO_x-ს სუბლიმაციის პროცესის აქტივაციის ენერგიით ~ 20 კკალ/მოლ, ხოლო 700—800° ინტერვალში—GeN_x-ის სუბლიმაცია (E_a ~ 83 კკალ/მოლ).

G. D. BAGRATISHVILI, Yu. N. BEROZASHVILI, M. B. JANELIDZE,
R. B. JANELIDZE, M. R. KATSIASHVILI, I. G. NAKHUTSRISHVILI

THE PROPERTIES OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE GERMANIUM AND PHASE JUNCTION a-Ge→k-Ge

Summary

The properties of amorphous and crystalline films of germanium passivated by nitrogen and oxygen atoms and phase junction a-Ge→k-Ge in the temperature range 330—340° have been investigated.

The crystallization of a-Ge(N,O) results in increase of Hall of motility of the carriers by two orders.



High motility of the carriers in the amorphous modification Ge(N,O) ($0,5 \pm 0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ C}^{-1}$) is worthy of note.

The deficiency of density is 5%, that indicates a small content of pores.

The watched coincidence of the edge of electronic adsorption α —and k — Ge(N,O) is indicative of increase of prohibited gap width in amorphous material and is caused by formation of strong bonds Ge—N and Ge—O , but not by processes of atomic reconstruction.

Kinetic regularities of thermal annealing of films were investigated as well.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Багратишвили Г. Д., Берозашвили Ю. Н., Джanelидзе М. Б., Джanelидзе Р. Б. ДАН СССР, 1987, 294, с. 125.
2. Bagratishvili G. D., Janelidze R. B., Kurdiani N. I., Saksagan'skiy O. V. Phys. stat. sol. (a), 1976, 36, 73.
3. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ. М.: Металлургия, 1970, с. 255.
4. Khan I. H. J. appl. phys., 1973, 44, 1, 14.
5. Krikorian E., Sneed R. Transaction of the X National Vacuum Symposium of the American Vacuum Society (Ed. by G. Bancroft.) Pergamon Press, N. Y., 1963, 4, 368.
6. Багратишвили Г. Д., Джanelидзе Р. Б., Курдиани Н. И., Саксаганский О. В. Сообщения АН ГССР, 79, 1, 1975, 85.
7. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах, т. 2. М.: Мир, 1982, с. 374—506.
8. Сб.: Аморфные полупроводники (под ред. Бродски М.). М.: Мир, 1982, с. 410.
9. Физико-химические свойства окислов, справочник, М.: Металлургия, 1978, с. 470.
10. Свойства элементов, справочник. М.: Металлургия, 1976, с. 598.
11. Багратишвили Г. Д., Джanelидзе Р. Б., Налуцришвили И. Г. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1986, 12, 4, 272—277.
12. Bagratishvili G. D., Janelidze R. B., Jishiashvili D. A., Phys. stat. sol. (a) 1983, 78, 115.
13. Bagratishvili G. D., Janelidze R. B., Eterashvili T. V., Kutelia E. R. Phys. stat. sol. (a), 1985, 87, 435.

УДК 541.28:546.11.123.3

Р. Е. САЛУКВАДЗЕ, Т. В. ЦЕЦХЛАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯДЕРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТРИЦЫ ЦЕОЛИТА NaA

Синтетические молекулярные сита представляют кристаллические твердые тела своеобразного строения и обладают высокой удельной поверхностью [1]. По многим причинам эти вещества представляют хорошие возможности для исследования взаимодействия потока быстрых частиц с твердым телом и, в частности, в тех случаях, когда исследуется влияние пористости вещества на течение ядерно-химических процессов.

Дегидратированный цеолит NaA представляет собой твердое кристаллическое тело, пронизанное порами. Как известно, в NaA найдено два типа полостей [1]: 1) малые сферические полости диаметром 0,66 нм (β -полости), 2) большие полости диаметром 1,14 нм (α -полости). Поэтому цеолит NaA содержит два типа пустот: 1) малые — объемом 0,152 нм³ и доступные только для небольших молекул, типа молекулы воды; 2) большие пустоты, объемом 0,775 нм³.

Вследствие этого рабочий объем 1 г цеолита NaA, который может занять адсорбат, равен 0,27 см³г⁻¹. Цеолит NaA не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 0,36 нм при 77 К и больше 0,4 нм — при 300 К [1].

Регулярность строения цеолита NaA, благодаря которой его матрица представляет как бы строго регламентированную решетку полостей, позволяет исследовать влияние поверхности на протекание различных физико-химических процессов и, в частности на «горячие» реакции, если создать условия для протекания этих реакций в полостях NaA, т. е. исследовать, например, процесс взаимодействия горячих атомов трития с газом в гетерогенных условиях.

Изучение «горячих» процессов взаимодействия изотопов водорода с поверхностью различных материалов в настоящее время приобрело большое значение в связи с эффектами на 1 стенке термоядерных установок [2].

Наблюдаемые явления имеют сложный характер и в равной мере относятся как к радиационной физике, так и к радиационной химии твердых тел. По расчетам, поток падающих на 1 стенку термоядерных установок изотопов водорода будет обладать энергией от тепловой до сотен KeV [2]. Таким образом, взаимодействие этих частиц с поверхностью конструктивных твердых тел попадает в энергетическую область «горячих» химических реакций.

В работах [3—6] описана методика эксперимента и результаты при ионном облучении цеолита NaA в качестве твердой матрицы для исследования процесса «горячего» взаимодействия этана с тритием. В этих работах было показано, что твердое тело оказывает значительное специфическое воздействие и выход меченых тритием веществ.

В данной работе изучалось влияние пористой структуры на реакцию $C_2H_6 + T^+$ в гетерогенных условиях облучения. На основании полученных экспериментальных данных можно заключить:

1. По сравнению с реакциями горячих атомов трития в однородных условиях, т. е. газовой фазе, в полостях цеолита NaA наблюдается увеличение внедрения горячих атомов трития в молекулу-мишень, что приводит к увеличению отношения RT/HT, где RT — выход C_2H_5T , а HT — выход радиоводорода.

2. Уменьшается вероятность разрыва химической связи C—C.

3. Изменяется отношение сечений процесса взаимодействия горячего атома трития с молекулой этана. Полученные данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Относительный выход реакций горячих атомов трития с этаном. Давление этана 53 ± 5 кПа. Флюэнс тепловых нейтронов 10^{16} н. см⁻². Источник трития — ³He (n, p) T

Облученный образец	Относительная активность в % от суммарной						Отношение RT/HT	Относительное сечение образования CH_3T (σ_1), HT (σ_2) и C_2H_5T (σ_3)
	HT	CH_3T	C_2H_5T	C ₃ —	C ₄ —	C ₅ —		
C_2H_6 (газ)	54 ± 1	$4 \pm 0,2$	$26 \pm 0,5$	$7 \pm 0,3$	$7 \pm 0,3$	$2 \pm 0,2$	0,5	$\sigma_1:\sigma_2:\sigma_3 = 1:14:7$
$C_2H_6 + 1r NaA$	27 ± 1	$8 \pm 0,5$	65 ± 1	—	—	—	2,4	$\sigma_1:\sigma_2:\sigma_3 = 1:3:8$
$C_2H_6 + 1r NaA + 3mg T_2$	15 ± 1	$7 \pm 0,5$	77 ± 1	—	—	—	5,0	$\sigma_1:\sigma_2:\sigma_3 = 1:2:11$

Как видно из таблицы 1, в газовой фазе тритий образует меченые продукты взаимодействия как с C—H, так и с C—C связью (последние представляют меченые продукты распада возбужденной молекулы $C_2H_5T^*$). Показательны результаты взаимодействия горячих атомов трития в α -полостях NaA в присутствии акцептора—йода. В этих условиях, как известно, тепловые процессы элиминируются, и относительный выход меченых продуктов представляет выход только тех веществ, которые образуются в процессе взаимодействия молекуламишиени с тритием при его энергии ~ 10 эВ [4].

Известно, что горячие реакции трития с веществом протекают в электронвольтном интервале энергии, т. е. в том интервале, в котором расположены абсолютные величины электронных термов молекул и энергии химических связей. Регулярность структуры цеолита, особенно его строения позволили рассчитать время жизни возбужденных продуктов, а также среднюю энергию возбуждения и интервал энергии, в котором происходят горячие реакции трития с этаном.

Время жизни возбужденной молекулы $C_2H_5T^*$ оказалось равным $2,7 \cdot 10^{-13} \text{с} \leq \tau_k^* \leq 2,9 \cdot 10^{-13} \text{с}$, средняя энергия возбуждения $1,8 \text{эВ} \leq \epsilon^* \leq 2,1 \text{эВ}$, а реакции горячих атомов трития с этаном в α -полостях NaA происходят при энергии 6,2 эВ [6,7].

Значительное увеличение относительного сечения образования меченой молекулы этана в NaA (таблица 1) подтверждает вывод работы [4] о диссипации энергии возбуждения молекулы $C_2H_5T^*$ при соударении со стенками α -полостей цеолита. Поскольку аналогичные результаты были получены ранее на поверхности SiO₂ и некоторых других твердых тел, то можно заключить, что на поверхности, облучаемой потоком высокоэнергичных атомов трития, превалирует горячая реакция внедрения.

ბირთვულ-ქიმიური პროცესების კვლევა NaA ცეოლიტის
მატრიცის გამოყენებით

რეზიუმე

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ ტრიტიუმის ცხელი ატომების რეაქცია ეთანთან NaA-ს ფორებში ცვლის ურთიერთქმედების ხასიათს გაზურ ფაზასთან შედარებით.

ცეოლიტის მატრიცის გამოყენებით გამოთვლილია აგზნებული პროდუქტების სიცოცხლის ხანგრძლივობა, აგზნების საშუალო ენერგია და ენერგიის ინტერვალი, რომელშიც მიმდინარეობს ცხელი რეაქციები ტრიტიუმისა ეთანთან.

R. E. SALUKVADZE, T. V. TSETSKHLADZE

THE INVESTIGATION OF NUCLEAR-CHEMICAL PROCESSES USING
MATRIXES OF ZEOLITE NaA

Summary

The experimental results, obtained when using NaA zeolite as a solid body in the cavities of which the interaction of hot atoms of tritium with adsorbed gases was performed, have been considered.

It is shown, that the reactions of hot atoms of tritium with ethane in the cavities of NaA change the character of interaction in comparison with gas phase.

Using NaA as a matrix for nuclear-chemical processes the following parameters were determined experimentally: the life time of excited products, average energy of excitation, the interval of energy, in which the reaction of hot tritium with ethane takes place.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М.: Мир, 1976, 781.
2. Plasma Wall Interaction, Proc. Int. Sym. Yülich (FRG), 1,76, Pergamon Press, 1977, p. 750.
3. Цецхладзе Т. В., Барнов В. А., Черкезишвили Л. И. Радиохимия, 1966, т. 8, 5, 591.
4. Цецхладзе Т. В. Химические аспекты взаимодействия атомов отдачи трития с адсорбированным веществом и твердым телом, Тбилиси: Мецниереба, 1978, 142.
5. Барнов В. А., Цецхладзе Т. В. Радиохимия, 1982, 24, 2, 264.
6. Салуквадзе Р. Е., Цецхладзе Т. В. Сообщения АН ГССР, 1982, 105, 3, 505.
7. Салуквадзе Р. Е. ХВБ, 1986, 20, 4, 371.

УДК 547.7/8

М. Т. ГУГАВА, К. Г. ДЖАПАРИДZE, И. Я. ПАВЛЕНИШВИЛИ

ИК-СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИНДОЛИНО-СПИРОХРОМЕНОВ

В опубликованных ранее работах нами исследовались фотохромные свойства различных размещенных индолино-спирохроменов (ИСХ) с помощью ИК-спектров. Найдены спектральные области, в которых наблюдаются изменения при фотоокрашивании — обесцвечивании этих соединений [1—4].

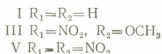
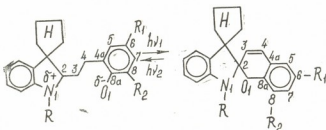
Преодолевая определенные экспериментальные трудности, мы смогли исследовать также обратный процесс — процесс обесцвечивания некоторых производных ИСХ, кристаллизующихся в окрашенной форме.

ИК-спектры снимались на спектрометре UR-10 в растворе в CHCl_3 , в вазелиновом масле, в гексахлорбутандиене.

Для качественной интерпретации полученных нами с помощью ИК-спектров данных проведен квантово-химический расчет идеализированной структуры закрытой А и открытой Х и В форм методом MINDO/3 [5].

Геометрия закрытой формы (А) ИСХ дается по [6]. Промежуточная форма Х, образованная при разрыве $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ связи, имеет ту же геометрию, меняется лишь длина $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ связи (1,40 Å в закрытой и 2,0 Å в Х форме). Геометрия открытой В формы молекулы (транс-изомер) найдена путем оптимизации по критерию минимума полной энергии.

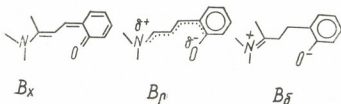
Как известно, фотохромный процесс в ИСХ связан с внутримолекулярной перегруппировкой:



ИК-спектры индолино-спирохроменов в гексахлорбутadiене

Соединения	ν СС олеф., см ⁻¹	ν СС ар., см ⁻¹	ν C...N, см ⁻¹	ν C...O, см ⁻¹
III R ₁ =CH ₃ (A) R ₁ =C ₃ H ₇ (B)	1650 ср 1590 о.и	1605и, 1580и 1580 о.и	1420 сл 1420 ср	1240сл, 1215пл 1235и, 1205и
IV R ₁ =CH ₃ (A) R ₁ =C ₂ H ₅ (A)	1650 ср 1650 ср	1605 и 1605и, 1580 и	1420 сл 1420 сл	1215о.сл 1240сл, 1215пл
V R ₁ =CH ₃ (B) R ₁ =C ₂ H ₅ (B)	1625 о.и 1625 о.и	1580 сл 1580 ср	1440и 1440 и	1245ср, 1220ср 1240и, 1210ср

Известно также, что окрашенная форма ИСХ представляет собой резонансную форму (B_p) хиноидаальной (B_x) и биполярной (B_δ) структур [7].



Под влиянием различных факторов меняется вклад каждой из этих структур и равновесие смещается в ту или иную сторону.

Мы постарались определить влияние природы заместителя в хроеновой части молекулы ИСХ на это равновесие (соед. I—V).

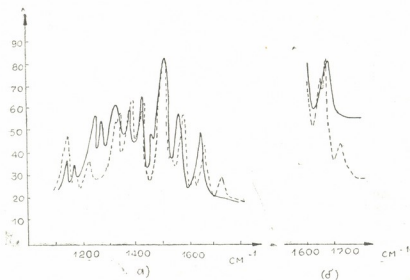


Рис. 1. ИК-спектр а) 6 нитро-8-метокси-2Н-хромен-2-спиро-2'-N-пропилинолин-3-спиро-1-циклопентана в вазелиновом масле; б) 6,8 динитро-2Н-хромен-2-спиро-2'-N-этил-индолин-3-спиро-1-циклопентана в CHCl₃: ——— окрашенная форма; ---- бесцветная форма

Исследование ИК-спектров растворов различных замещенных ИСХ показывает, что в окрашенной форме имеются полосы поглощения при 1595—1605 или 1620—1630 см^{-1} . Обесцвечивание образца сопровождается появлением полосы поглощения при 1650 см^{-1} (рис. 1). Эта полоса, как было показано [1—4], относится к валентным колебаниям связи C_3C_4 пиранового кольца. Порядок этой связи, как видно, в закрытой форме выше. При раскрытии пиранового цикла он понижается.

Положение полосы поглощения C_3C_4 в закрытой форме ИСХ не меняется в зависимости от электронной природы заместителя. В окрашенных же формах положение полосы сильно зависит от природы заместителя в хромоновой части молекулы. Так, для нитро- и нитрометокси-производных она находится при 1605 и 1590 см^{-1} соответственно, а в динитрозамещенных — при 1620—1630 см^{-1} . Полоса поглощения, соответствующая связи C_2N в динитрозамещенных ИСХ, имеет также более высокое волновое число 1435—1440 см^{-1} , чем в нитро- и нитрометоксизамещенных 1420—1425 см^{-1} (табл. 1). Из этого можно заключить, что усиление электронно-акцепторных (ЭА) свойств заместителей повышает порядок C_3C_4 и одновременно C_2N связей.

Таблица 2

Порядки связи по Вибергу для неокрашенной (А) и окрашенной формы (В) ИСХ

Типы связи	структуры	6-OCH ₃	не замещ.	6-NO ₂ 8-OCH ₃	6-NO ₂	6.8 NO ₂
N ₁ C ₂	A	0,432	0,433	0,435	0,436	0,440
	X	0,578	0,594	0,631	0,628	0,652
	B _{онт}		0,571		0,623	0,670
C ₂ C ₃	A	0,486	0,485	0,487	0,487	0,487
	X	0,603	0,594	0,543	0,563	0,535
	B _{онт}		0,776		0,650	0,640
C ₃ C ₄	A	0,884	0,885	0,885	0,886	0,885
	X	0,675	0,681	0,714	0,719	0,765
	B _{онт}		0,561		0,675	0,725
C ₄ C _{4a}	A	0,529	0,529	0,529	0,528	0,528
	X	0,677	0,672	0,603	0,635	0,599
	B _{онт}		0,795		0,660	0,634

К такому же выводу приводит расчет индекса Виберга (табл. 2). На основании полученных данных можно сделать вывод, что ЭА заместители увеличивают вклад биполярной структуры. Самое низкое значение индекса Виберга, который коррелирует с порядком связи, для C_3C_4 имеется в случае незамещенного и метоксизамещенного ИСХ, что указывает на наибольший вклад хиноидальной структуры. Экспериментальных данных по ИК-спектрам для этих соединений у нас, к сожалению, пока не имеется. Эти соединения окрашиваются при низкой температуре, но концентрация полученной окрашенной формы настолько мала, что мы не смогли ее фиксировать. Теоретически можно ожидать, что $\nu_{\text{C}_3\text{C}_4}$ и $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ находится ниже 1590 и 1420 см^{-1} .

Можно найти аналогю с бензизазольными спирохромонами, незамещенные и метоксизамещенные представители которых образуют окрашенную форму в нормальных условиях. В ИК-спектрах наблюдаются полосы, соответствующие $\nu_{\text{C}_3\text{C}_4}$ при 1580 см^{-1} и $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ при 1405 см^{-1} .

Окрашенная форма ИСХ характеризуется также резкими полосами поглощения $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1250—1210 см^{-1} и 1240—1250 см^{-1} , которые исчезают при обесцвечивании (рис. 1). Влияние природы заместителя на эту частоту не наблюдается.

Вычислено распределение зарядов на атомах ИСХ (табл. 3). Найдено, что если не учитывать заряд на спиро С атоме, то оба взаимно ортогональных гетероцикла (индолиновый и хромоновый) в неокрашенной форме имеют отрицательный заряд, причем больший характерен для хромонового. Для незамещенных и метоксизамещенных ИСХ величина заряда обоих циклов одинакова. ЭА заместители понижают электронную плотность в индолиновой части и увеличивают в хромоновой, т. е. можно говорить о переносе заряда из индолиновой в хромоновую часть, в результате чего облегчается раскрытие связи $C_{\text{спиро}}-O$.

В окрашенной форме ИСХ (X и B) индолиновая часть имеет положительный, а хромоновая — отрицательный заряд. ЭА заместители и в этом случае увеличивают переносимый заряд (табл. 4), что видимо, связано с увеличением стабильности окрашенной формы в этих соединениях (III—V). Положительный заряд на атоме C_2 увеличивается при усилении ЭА заместителей в окрашенной форме (B).

Таблица 3

Распределение зарядов на атомах и дипольные моменты для неокрашенной (A) и окрашенной формы (B) ИСХ

Структуры	$Q_{\text{инд}}$	$Q_{\text{хром}}$	$q(C_2)$	$q(O_1)$	Дипольный момент (Дебай)	
6—OCH ₃	A	-0,123	-0,410	0,532	-0,482	0,95
	X	0,083	-0,561	0,476	-0,608	3,57
не замещ.	A	-0,120	-0,414	0,537	-0,488	1,53
	X	0,089	-0,575	0,480	-0,615	4,17
	B	0,120	-0,308	0,186	-0,572	5,97
6—NO ₂	A	-0,093	-0,445	0,534	-0,486	5,91
	X	0,140	-0,625	0,480	-0,621	10,81
	B	0,242	-0,475	0,226	-0,598	14,44
6,8	A	-0,037	-0,497	0,533	-0,464	7,78
	X	0,217	-0,691	0,473	-0,605	12,50
	NO ₂	0,315	-0,552	0,240	-0,571	19,52

Уменьшение электронной плотности на атоме C_2 подтверждают экспериментальные данные. Так, на примере взаимодействия ИСХ с аминами показано [8], что введение ЭА заместителей в хромоновую часть молекулы снижает электронную плотность на реакционном центре, которым является спироуглеродный атом.

Найдены теплоты образования как неокрашенной формы различных замещенных индолиноспирохромонов, так хиноидной, биполярной и равновязанной структур фотоиндуцированной молекулы. Данные приводятся в табл. 4. Наименьшее значение теплоты образования в незамещенных фотоиндуцированных спирохромомах и спирохромомах с электронодонорными (ЭД) заместителями наблюдается для хиноидной формы, что указывает на наибольший вклад этой структуры в гибридную форму. ЭА заместители увеличивают вклад биполярной структуры.

ЭА заместители влияют также на дипольный момент молекулы: по мере возрастания ЭА свойств заместителей увеличивается дипольный момент молекулы как окрашенной, так и неокрашенной форм ИСХ (см. табл. 4).

Природа заместителя влияет также на стабильность фотоиндуцированной формы, что выражается в разности между теплотами образования окрашенной и неокрашенной форм индолиноспирохромонов (табл. 4). Чем больше ΔH , тем стабильнее закрытая форма.

Термодинамические и электрические характеристики некоторых индолиновых спирохромонов

Структуры	ΔH , ккал/моль				$\Delta \Delta H$, ккал/моль	$K_{равн.}$, этанол, 25°	$K_{В \rightarrow A}$, 25° с ⁻¹	ΔH , ккал/моль этанол	Дипольные моменты (Дебай)		
	A	B _p	B _x	B _o					B _p	B _x	B _o
I	132,1	145,2	144,7	148,2	12,6	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-1}$	4,4	5	4	7
II	101,1	114,9	113,2	118,2	12,1	$9 \cdot 10^{-4}$	—	2,6	3	2	5
III	116,8	126,6	127,8	128,1	9,7	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	2,1	11	9	13
IV	111,3	119,1	118,5	120,8	7,2	$2 \cdot 5 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-3}$	0,8	12	11	15
V	110,2	117,7	119,8	117,1	6,9	2-3	$2 \cdot 10^{-5}$	-0,5	15	13	18

Как видно из табл. 4, ЭД и ЭА заместители в хромоновой части молекулы смещают равновесие соответственно в сторону неокрашенной формы (соед. I—II) или окрашенной (соед. III—V).

Теоретические расчеты коррелируют с экспериментальными термодинамическими и кинетическими параметрами. Так, показано [9, 10], что по мере возрастания ЭА свойств заместителей тепловой эффект и константа скорости теплового процесса уменьшаются. Например, введение двух нитрогрупп вызывает дополнительную стабилизацию окрашенной формы спирохромонов на 5 ккал/моль по сравнению с незамещенными.

Нами найдены длины связей и валентные углы транс-цисоидного изомера для незамещенных ИСХ и ИСХ с ЭА заместителями. Опреде-

Таблица 5

Транс-цис и транс-транс изомеризация в мероцианиловой форме

Структуры	Теплота образования		ΔH , ккал/моль			Высота барьера $\Delta H_{90^\circ-0^\circ}$, ккал/моль
	0°	45°	90°	135°	180°	
не замещ.	99,1	107,2	126,5	106,9	97,9	27,4
6 NO ₂ , 8 OCH ₃	51,7	56,3	67,8	55,3	48,4	16,1
6 NO ₂	87,4	91,3	101,4	90,7	84,1	14,0
6,8 NO ₂	74,5	76,7	84,4	76,0	73,9	9,8

лены высоты энергетического барьера для перехода транс-цисоидной формы в транс-трансцисоидную. Как показывают данные табл. 5, высота барьера понижается при усилении ЭА свойств заместителя. Это значит, что в растворах эти изомеры легко могут переходить друг в друга.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 31.07.81

მ. გუგაშა, პ. ჯაფარიძე, ი. შავლიანი

ინფორმაციის საზღვარგარეთის ინფორმაციის სააგენტო და ელემენტური სტრუქტურა

რეზიუმე

შესწავლილია ჩამნაცვლებლის ელექტრონული ბუნების გავლენა ინდოლის რიგის ზოგიერთი სპიროქრომონის თვისებებზე.

ინფორმაციის სააგენტოსა და კვანტურქიმიური გათვლების (MINDO/3) საფუძველზე მიღებულია დასკვნა, რომ ელექტრონოაქტივებორული (ნა) ჩამ-

ნაცვლებელი მოლეკულის ქრომენულ ნაწილში იწვევს შეფერილი ფორმის სტაბილურობისა და მასში ბიპოლარული სტრუქტურის წვლილის გაზრდას; ეს ჩამნაცვლებელი ზრდის სპიროქრომენის დიპოლურ მომენტს როგორც შეფერილ, ისე შეუფერავ ფორმაში და ამცირებს ენერგეტიკული ბარიერის სიმაღლეს ტრანს-ცისოიდური იზომერის ტრანს-ტრანსოიდურში გადასვლისას.

M. T. GUGAVA, K. G. JAPARIDZE, I. Ya. PAVLENISHVILI

INFRARED SPECTRA AND ELECTRONIC STRUCTURE OF INDOLINOSPIROCHROMENS

Summary

Infrared spectra of some substituted indolinospirochromens (ISC) have been studied. To get a qualitative interpretation of the obtained data quantum-chemical estimations were carried out by MINDO/3. method. The experimental data are in good agreement with the calculated ones. Electronoacceptor substituents in the chromen part of the molecule are found to increase the dipole moment of the molecule of both coloured and uncoloured forms of ISC, to displace the equilibrium in photoinducted form to bipolar structure, to decrease the height of energetic barrier in transition from trans-cisoid to trans-transoid form.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе К. Г., Павленишвили И. Я., Гугава М. Т., Майсურადзе Д. П. Сообщения АН ГССР, 1969, т. 56, № 3, с. 577—580.
2. Джапаридзе К. Г., Павленишвили И. Я. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1975, т. 1, № 2, 167—173.
3. Джапаридзе К. Г., Павленишвили И. Я., Гугава М. Т., Майсურადзе Д. П. Журнал физич. химии, 1970, т. XIV, с. 582—585.
4. Гугава М. Т., Павленишвили И. Я., Чубабрия М. Я., Схиртадзе Е. В., Джапаридзе К. Г. Изв. АН ГССР, серия химич., 1982, 8, с. 288—293.
5. Щембалов Г. А., Устынюк Ю. А., Мамаев В. М. Квантовохимические методы расчета молекул. М.: Химия, 1980, с. 254.
6. Лискутенко В. Н., Барачевский В. А., Теорет. и эксперим. химия, 1981, т. 17, с. 485—492.
7. Chaudé O. Etude spectrophotométrique de l'isomérisation de divers spiranes thermochromes. Доктор. дисс., Париж, 1954.
8. Каспарова И. Я., Зубков А. В., Герасименко Ю. Е. Кинетика и катализ, 1978, 10, № 6, с. 1435—1445.
9. Bergovici T., Heiligman-Rim R., Fischer E. Mol. photochem., 1969, v. 1, 23.
10. Джапаридзе К. Г. Спирохромены, Тбилиси: Мецნიერება, 1979, с. 110.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 628.3

М. И. ГОГОБЕРИДZE, Л. И. ГВАСАЛИЯ, Г. Г. КОЧИАШВИЛИ,
Е. Г. ШЕНГЕЛИЯ

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ АММОНИЙНОГО АЗОТА НА ХВОСТАХ ОБОГАЩЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ

В процессе антропогенного эвтрофирования водоемов особое значение приобретают вопросы очистки воды от азотных соединений.

Среди многочисленных методов очистки воды от азотных соединений одним из наиболее эффективных является сорбционный метод. В качестве сорбентов в настоящее время применяются как природные, так и искусственные материалы, которые обладают высокой эффективностью.

Однако анализ данных литературы показывает, что вопросы применения сорбционных методов при очистке больших объемов воды требуют проведения дальнейших исследований. Высокую эффективность сорбционного метода можно обеспечить лишь при одновременном решении следующих проблем: применение дешевых сорбентов, отказ от их регенерации и целевое назначение отходов, образующихся при очистке воды. Такой подход к поставленной проблеме полностью достигается при применении в качестве сорбентов хвостов обогащения каменного угля (ХОКУ).

В представленной работе приведены результаты исследования кинетики процесса адсорбции аммонийного азота на ХОКУ. Процесс адсорбции проводился в динамических условиях. Так как лимитирующей стадией в процессе адсорбции можно считать внутреннюю диффузию, скорость сорбции согласно [1] зависит от отличия степени насыщения сорбента в данный момент и равновесной. Рассчитывается по уравнению

$$\frac{dA}{d\tau} = \gamma C (A_0 - A), \quad (1)$$

где A_0 и A — равновесная адсорбция и адсорбция в момент времени τ ,
 C — концентрация вещества в растворе,
 γ — константа.

С целью выбора уравнения для расчета константы скорости, справедливого для данного процесса, был определен его порядок. Для этого использован графический метод [2] определения, основанный на уравнении

$$\ln \omega = \ln \gamma + \ln C, \quad (2)$$

где ω — скорость сорбции.

В результате построения графика $\ln \omega = f(\ln C)$ получена прямая, тангенс угла наклона которой ($n=1,1$) равен порядку процесса. Для процесса первого порядка справедливо уравнение константы скорости

$$\gamma = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{A_0}{A_0 - A} \quad (3)$$



Как показали результаты исследований, при сорбции NH_4^+ на ХОКУ наряду с физической сорбцией происходит химическая сорбция аммонийного азота, протекающая в основном в результате его взаимодействия с фенольно-гидроксильными группами, входящими в состав органической части ХОКУ.

Т а б л и ц а 1

Скорость сорбции аммонийного азота на ХОКУ при различных температурах и концентрации NH_4^+ 10 мг/л

Температура раствора, °С	Скорость адсорбции, $\text{ч}^{-1} \cdot 10^3$	Константа γ , ч^{-1}
10	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
15	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
20	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
25	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
30	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$
35	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
40	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$

Данные таблицы 1 показывают, что повышение температуры в области 10—30° увеличивает скорость адсорбции, что свидетельствует о доминирующей роли химического вида сорбции в этом интервале температур. Дальнейшее же увеличение температуры уменьшает скорость сорбции, что объясняется увеличением скорости десорбции физически и ионообменно сорбированного аммонийного азота.

По данным таблицы определена температурная зависимость, скорость сорбции аммонийного азота, которая в интервале температур 10—30° подчиняется уравнению Аррениуса

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \quad (4)$$

где T — температура, К,

R — универсальная газовая постоянная,

E — энергия активации.

Для определения K_0 и E при различных температурах был применен метод наименьших квадратов [3], и составлена система уравнений

$$\begin{aligned} A + \frac{1}{T_1} B &= \ln \gamma_1 & A + \frac{1}{T_1} B &= \ln \gamma_{N-1} \\ A + \frac{1}{T_2} B &= \ln \gamma_2 & \dots & \dots \dots \dots \\ \dots & \dots & A + \frac{1}{T_n} B &= \ln \gamma_n \end{aligned} \quad (5)$$

Так как число неизвестных равно двум, система нормальных уравнений будет следующей:

$$\begin{aligned} CA + DB &= E_1 \\ DA + FB &= H \end{aligned} \quad (6)$$

с учётом того, что $C = N$; $D = \sum_1^N \frac{1}{T}$; $E_1 = \ln \gamma$

$$F = \sum_1^n \left(\frac{1}{T} \right)^2, \quad H = \sum_1^n \left(\frac{1}{T} \ln \gamma \right)$$

система уравнений примет вид

$$N \ln k_0 - \frac{E}{R_N} \sum_1^n \frac{1}{T} = \sum_1^n \ln \gamma$$

$$\ln k_0 \sum_1^n - \frac{E}{R} \sum_1^n \left(\frac{1}{T}\right)^2 = \sum_1^N \left(\frac{1}{T} \ln \gamma\right) \quad (7)$$

Для решения этой системы был применен язык программирования Бейсик-3а, и программа реализована на ЭВМ. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные зависимости константы скорости сорбции аммонийного азота от температуры

$\gamma_{\text{экс}}$ γ^{-1}	T, K	$\ln \gamma$	$\frac{1}{T}$	$\left(\frac{1}{T}\right)^2$	$\frac{1}{T} \ln \gamma$	$\gamma_{\text{расч}}$
0,018	283	-4,01	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$12,25 \cdot 10^{-6}$	$-49,1 \cdot 10^{-3}$	0,022
0,036	288	-3,32	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-6}$	$-39,84 \cdot 10^{-3}$	0,023
0,044	293	-3,12	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$11,62 \cdot 10^{-6}$	$-36,25 \cdot 10^{-3}$	0,039
0,050	298	-2,99	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$11,22 \cdot 10^{-6}$	$-33,54 \cdot 10^{-3}$	0,051
0,061	303	-279	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$10,89 \cdot 10^{-6}$	$-30,38 \cdot 10^{-3}$	0,067

Были получены следующие значения: $K_0 = 4,7 \cdot 10^{-6}$, $E = 39740,5$ Дж/моль.

Температурная зависимость константы сорбции на ХОКУ будет иметь следующий вид

$$\gamma = 4,7 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{39740,5}{T}\right)$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о корректности выведенного уравнения.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 29.12.87

ა. ლომობარიძე, ლ. გვასალია, ზ. ჟორიასვილი, თ. შენგელია

ამონიუმის აზოტის აღზორობის კინეტიკა ქვანახშირის გამოიდრებით
მიღებულ ნარჩენებზე

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია ქვანახშირის გამოიდრებით მიღებული ნარჩენების სორბენტებად გამოყენების შესაძლებლობა, მდინარის წყლების აზოტნაერთებისაგან გაწმენდის მიზნით. აგრეთვე წარმოდგენილია ამონიუმის აღსორბციის პროცესის კინეტიკის გამოკვლევების შედეგები ქვანახშირის გამოიდრებით მიღებულ ნარჩენებზე. ექსპერიმენტული შედეგების საფუძველზე დადგენილია NH_4 -სორბციის კონსტანტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

KINETICS OF AMMONIUM NITROGEN ADSORPTION ON THE COAL CONCENTRATION RESIDUA

Summary

The work elicits the possibility of application of the coal concentration residua as a sorbent to remove nitrogen combinations from the river water. The results of investigation of kinetics of ammonium nitrogen adsorption process on the coal concentration residua are given as well as the data of the dependence of ammonium nitrogen adsorption speed on the temperature. The temperature dependence of NH_4^+ sorbtion constanta is established on the base of experimental data.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982, 168 с.
2. Физической и коллоидная химия. М.: Просвещение, 1986, с. 462.
3. Батурер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. М.: Химия, 1978, 822 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.783—541.651

К. Д. ВИНОКУР, Э. Я. ВАШАКИДЗЕ, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ,
Ц. И. ЗУРАБИШВИЛИ, С. П. ТАВЗАРАШВИЛИ, Г. С. ЧИЛАЯ,
Г. Ш. ЧЕЛИДЗЕ, Л. В. ЧХИКВИШВИЛИ, З. М. ЭЛАШВИЛИ

**ТЕРМОИНДИКАТОРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ,
СОДЕРЖАЩИЕ НЕМАТО-ХИРАЛЬНУЮ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СМЕСЬ**

Способность жидких кристаллов холестерического типа (со спирально закрученной надмолекулярной структурой) изменять цвет при изменении температуры позволяет широко применять холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) для цифровой и цветовой индикации температуры и визуализации температурных полей. Однако применение ХЖК для целей термоиндикации путем простого нанесения (намазывания, распыления) на поверхность исследуемого объекта делает невозможным их многократное использование. Поэтому разными методами [1—5] производится внедрение жидкокристаллических веществ в полимерную матрицу, которая не только позволяет многократно использовать один и тот же ХЖК, но и придает ему более высокую химическую стабильность.

В настоящее время методом микрокапсулирования [2, 3] получен ряд пленок, содержащих ХЖК в массе полимера в виде капсул. Среди них следует отметить пленки на основе гидрофильных полимеров, в частности, поливинилового спирта, содержащие смеси эфиров холестерина [6]. Однако традиционно применяемые для термоиндикации эфиры холестерина химически нестабильны: их цветотемпературные характеристики (зависимость максимальной длины волны селективного отражения света от температуры $\lambda(t)$, изменяются со временем [7], что затрудняет их использование и хранение.

Возникает вопрос о замене производных холестерина другими жидкими кристаллами с холестерической структурой. При этом наибольший интерес вызывают нематогенные системы с индуцированной спиральностью, немато-хиральные системы — смеси нематического жидкого кристалла с немезогенными оптически активными веществами, поскольку в настоящее время имеется большой набор химически стабильных нематических жидких кристаллов с разнообразными температурными интервалами, физические параметры которых удовлетворяют техническим требованиям, а малая добавка оптически активного вещества (их следует выбирать с большой закручивающей способностью) незначительно изменяет характеристики исходного жидкого кристалла [8, 9]. Но, несмотря на большой выбор немато-хиральных систем, в литературе отсутствуют сведения о получении термоиндикаторных пленок, содержащих данные системы в качестве рабочего тела.

Нами получены пленки на основе поливинилового спирта, содержащие смесь 84% нематического п-бутоксibenзилден-п'-н-бутиланилина (БББА) с 16% немезогенного оптически активного тигогеникарinata (ТК). Пленки получены по известной технологии [10] с применением подходящего эмульгатора.



Изготовленные пленки имели толщину 130—140 мкм, а после растяжения при определенных температурных условиях — 80—90 мкм.
 Цветотемпературные характеристики полученных пленок и исходной немато-хиральной смеси приведены на рисунке 1.

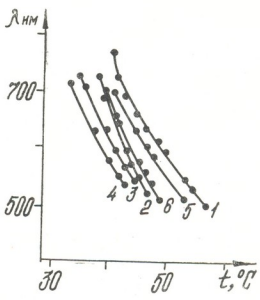


Рис. 1. Цветотемпературные характеристики смеси ББА+ТК и пленок. 1. для смеси ББА+ТК; 2. для образца 1; 3. для образца 2; 4. для образца 3; 5. для образца 4; 6. для образца 5

Как следует из рисунка, наблюдается некоторое сужение рабочего температурного интервала и тенденция понижения рабочих температур пленок (напр. для образца 1: 38,0°—47,0°; для образца 3: 34,0°—43,0°) по сравнению с исходной немато-хиральной смесью (42,0°—56,5°).

Полученные пленки имеют высокую интенсивность окрашивания, отличаются технологичностью, хорошими эксплуатационными свойствами, химической и фотохимической стабильностью.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 06.08.87

ბ. შინგუაშვილი, ე. ვაშაძე, ბ. ჯაფარიძე, ც. ზურაბიშვილი,
 ს. თავზარაშვილი, ზ. ზილანია, ზ. ზეღვიძი, ლ. ჩხიკვიშვილი,
 ზ. ილაშვილი

ნემატო-ქირალური თხევადკრისტალური ნარევის შემცველი
 თერმოდინამიკატორული პოლიმერული ფირები

რეზიუმე

პოლივინილის სპირტის საფუძველზე დამზადებულია თერმოდინამიკატორული პოლიმერული ფირები, რომლებიც შეიცავენ ნემატო-ქირალურ ნარევის: 84% n-ბუთოქსიბენზილიდენ-ნ'-n-ბუთილანილინის 16% ტიგოვინიკაპრინატთან.

მიღებულ ფირებს აქვთ მაღალი შეფერვის ინტენსიურობა. გამოირჩევიან ტექნოლოგიურობით, კარგი საექსპლოატაციო ხარისხით, ქიმიური და ფოტოქიმიური მედეგობით.

THERMOINDICATOR POLYMER FILMS, CONTAINING NEMATO-CHIRAL LIQUID CRYSTALLINE MIXTURE

Summary

Thermoinicator polymer films on the base of polyvinyl alcohol, containing nemato-chiral mixture (84% p-butoxy-benzilidene-p'-n-buthylaniline with 16% tigogenin caprate), were obtained.

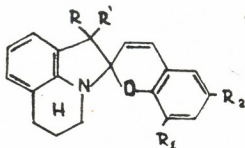
The produced films are characterized by high dyeing intensity, good service properties. They have good operating properties and are photochemically stable.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Жаркова Г. М. Автореферат канд. диссертации. Новосибирск, 1973.
2. Zozzi Z. A. J. Pharm. Science, 1970, v. 59, № 10, p. 1367—1369.
3. Kuhn—Weiss F. Material Testing, 1974, v. 16, № 5, p. 140.
4. Dixon G. D., Meier I. F. J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1976, v. 37, p. 233—240.
5. Quigley J. R., Centon H. I. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1977, v. 42, p. 43—45.
6. Махотило А. П., Шевчук С. В., Ткаченко В. П., Тищенко В. Г., Авт. свидет. СССР № 531835, 1976; Бюлл. изобр. № 38, 1976, с. 80.
7. Рубцова М. Ю. Автореферат канд. диссертации, М., 1980.
8. Chilaya G. S., Elashvili Z. M., Lisetski L. N., Piliashvili T. S., Vinokur K. D. J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 74, № 1—4, p. 261—273.
9. Chilaya G. S., Elashvili Z. M., Ivchenko S. P., Vinokur K. D. J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1984, v. 106, № 1—2, p. 67—71.
10. Шевчук С. В., Махотило А. П., Тищенко В. Г. Сб.: Холестерические жидкие кристаллы, Новосибирск, 1976, с. 67—89.

შეცდომების ბასწორება

ყ. მისურაძის, ნ. მახაშვილის და სხვ. სტატიაში „ფოტოქრომული სპიროქრომენები ტერაპიოდროქინოლინის ბაზაზე“ (1989, № 1, ტ. 15, გვ. 44) ფორმულა უნდა იყოს:



УДК 547.245.

А. Д. ПОРЧХИДЗЕ, Г. М. ЦЕИТЛИН, Ю. В. МОИСЕЕВ, Т. Е. РУДАКОВА

ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИКАПРОАМИДА В СРЕДАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ранее [1, 2] была изучена ползучесть полиарилата Ф-2 в агрессивных средах. С использованием теории свободного объема был объяснен механизм деформируемости полимера и для описания экспериментальных данных выведено уравнение:

$$\varepsilon_{\infty} = \varepsilon^0 \exp \{ V_p [\varphi^0_c (1 + m\sigma) - \varphi_{пор}] \} \quad (1)$$

На следующем этапе изучения деформируемости полимеров в агрессивных средах и для рассмотрения в качестве объекта исследования были выбраны пленки из поликапроамида (ПКА) толщиной 45 ± 5 мкм.

Поликапроамид является гидрофильным полимером, растворяющим значительное количество воды ($10 \pm 0,5$). Это проявляется в некоторых особенностях, свойственных только полимерам этого типа.

Известно, что практически ни один процесс ползучести полимеров на воздухе не описывается простой экспоненциальной функцией.

Возможность такого описания свидетельствует о преобладании в данном случае одного механизма ползучести, связанного с влиянием окружающей среды.

Экспериментальным подтверждением такого факта являются данные по ползучести ПКА в воде и водных растворах электролитов (рис. 1).

Расчеты, проведенные по уравнению

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\theta} \right) \right], \quad (2)$$

показали, что время запаздывания образцов ПКА в воде в исследованном интервале температур ($20-80^{\circ}$) и напряжений практически не меняется (табл. 1).

Таблица 1

Полимер	l, мкм	T, °C	σ , МПа	θ , мин
ПКА	45 ± 5	20	80	1,8
			40	1,9
			15	2,8
		80	80	1,7
			40	2,2
			15	2,8

Таким образом, для ПКА отсутствует влияние поверхностноактивных веществ на ползучесть. Однако, как и для полиарилата Ф-2 [3], ползучесть зависит от количества растворенной воды. С увеличением концентрации KNO_2 ползучесть полимера значительно уменьшается (рис. 1) и экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением (1). Графическое решение приведено на рис. 2. При 25° , $\sigma = 20$ МПа значения V_p и m равны 40 и $5 \cdot 10^{-2}$ МПа соответственно.



Тепловой эффект сорбции воды ПКА составляет 2 ± 1 ккал/моль [4], т. е. с увеличением температуры количество сорбированной воды полимером воды возрастает незначительно. Поскольку ползучесть этого полимера в основном определяется абсорбцией, то естественно ожи-

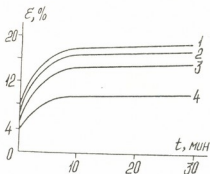


Рис. 1. Кривые ползучести ПКА в воде и водных растворах электролитов при 20°C и $\sigma = 80$ МПа. 1) вода; 2) 10; 3) 25; 4) 60 вес % KNO_3

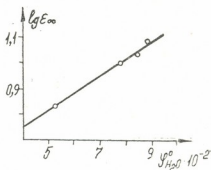


Рис. 2. Графическое решение уравнения (1) для ползучести ПКА в водных растворах KNO_3 разной концентрации

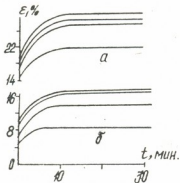


Рис. 3. Кривые ползучести пленок ПКА в водных растворах KNO_3 при $\sigma = 80$ МПа, $t = 80^\circ$ (а) и 25° (б) 1) вода; 2) 10; 3) 25; 4) 60 вес % KNO_3

дать, что с увеличением температуры ползучесть будет возрастать незначительно. Что и подтверждено данными рис. 3.

Кутаисский политехнический институт им. Н. И. Мухелишвили
Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 11.06.1987

ა. ფორახიძე, ბ. ცეიბლინი, ი. მოიხაძე, ტ. რუჯაიშვილი

პოლიკაპროამიდის ცოცვადობა ელექტროლიტების არაეფექტურობის შესახებ

რეზიუმე

გამოკვლეულია პოლიკაპროამიდის ცოცვადობა ელექტროლიტების არაეფექტურობის შესახებ, რომ პოლიკაპროამიდის ცოცვადობა დამოკიდებულია სორბირებული წყლის რაოდენობაზე.

მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები ახსნილია თავისუფალი მოცულობის თეორიის გამოყენებით.

THE CREEP OF POLYCAPROAMIDES IN MEDIA OF ELECTROLYTES

Summary

The creep of polycaproamides has been investigated in media of electrolytes. It was shown that the creep of polycaproamide depends on the soluble water quantity. The obtained experimental data are explained by theory of free volume.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В., Порчхидзе А. Д., Казанцева В. В., Аскадский А. А. Высокомолекул. соед., Т(А), 1980, XXII, № 2, 449.
2. Порчхидзе А. Д., Цейтлин Г. М., Моисеев Ю. В., Рудакова Т. Е. Сообщения АН ГССР, 1982, 105, № 2, 69.
3. Тихонова Н. И., Казанцева В. В., Тейес-Акунья Г., Рудакова Т. Е., Аскадский А. А. Высокомолек. соед., А, 1978, 20, 1543.
4. Иорданский А. Л. Успехи химии, 1979, т. XVIII, вып. 8, с. 1460—1491.

პროზა

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია საბუნებისმეტყველო, ტექნიკურ და საზოგადოებრივ მეცნიერებათა დარგში ახალგაზრდა მეცნიერთა საუკეთესო ნამუშევრების გამოსავლენებლად 1989 წლისათვის აცხადებს კონკურსს.

კონკურსში გამარჯვებულთათვის დაწესებულია ორი მედალი და ფულადი პრემია, თითოეული 200 მანეთის ოდენობით, რომელსაც ყოველწლიურად დეკემბერში ანიჭებს საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია ახალგაზრდა მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის.

მედლები და პრემიები მიენიჭებათ ცალკეულ მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის (მეცნიერულ ნაშრომთა სერიისათვის ერთიანი თემატიკის მიხედვით), აღმოჩენებისათვის, გამოგონებებისათვის.

მედლებისა და პრემიების მოსაპოვებლად კონკურსში მონაწილეობისათვის დაიშვებიან სამეცნიერო-კვლევითი დაწესებულებების, უმაღლესი სასწავლებლების, საწარმოებისა და ორგანიზაციების მეცნიერი და სამეცნიერო-ტექნიკური თანამშრომლები, მასწავლებლები, სტაჟიორ-მკვლევარები, ასპირანტები, რომელთა ასაკი არ აღემატება 33 წელს.

კანდიდატების წამოყენების უფლება აქვთ:

ა) სამეცნიერო დაწესებულებებისა და უმაღლესი სასწავლებლების სამეცნიერო საბჭოებს;

ბ) სამინისტროებს, უწყებებს;

გ) სამრეწველო საწარმოთა და საკონსტრუქტორო ბიუროების ტექნიკურ საბჭოებს.

ორგანიზაციები, რომელნიც წამოაყენებენ კანდიდატებს, ვალდებული არიან არა უგვიანეს ოქტომბრისა საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის სათანადო განყოფილებაში წარწერით „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მედლის პრემიითურთ მოსაპოვებლად“ წარმოადგინონ:

ა) მოტივირებული წარდგენა, რომელიც შეიცავს ნამუშევრის მეცნიერულ დახასიათებას;

ბ) გამოქვეყნებული სამეცნიერო ნამუშევრის (ნაშრომთა სერიის), აღმოჩენის ან გამოგონების მასალები 3 ეგზემპლარად;

გ) ცნობები ავტორის შესახებ (ძირითადი სამეცნიერო ნაშრომების, აღმოჩენების, გამოგონებების სია, სამუშაო ადგილი და თანამდებობა, დაბადების წელი, ბინის მისამართი).

ცნობები ტელეფონით: 93-29-86, 93-88-89.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются статьи в основном на грузинском и русском языках, в которых содержатся результаты исследований теоретического и экспериментального характера по ведущим направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи.

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

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

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

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста. Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

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

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

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

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского и греческого алфавита.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью. На обороте каждого рисунка карандашом пишутся фамилии авторов, заглавие статьи. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и представлены в двух экземплярах.

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице. Все ссылки даются в написании оригинала. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

б) для книг: фамилии и инициалы авторов, название книги, место издания, издательство, год, том и страница.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц.

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

11. В журнале статьи публикуются в порядке поступления в редакцию. В случае возвращения автору статьи для доработки, датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована одна статья автора и одно краткое сообщение.

12. Редакция согласовывает с автором одну корректуру статьи, в которой исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

17/20
6

Цена 90 коп.

Индекс


НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
75203