

ავტორთა საყურადღებოდ

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

პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თაბირების, 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 სივანის მინდვრით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათაურებული 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 ჟურნალის 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 დასათაურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ყურადღება მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით. ყველა ნახატს უყანა 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 დაწვრილობით. დაცული ბუნების ან თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებელია საკუთრალი შრომა, ვუჩვენებთ ჟურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებელია წიგნი, აუცილებელია ვუჩვენებთ მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებულ ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებ მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

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

11. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის 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 მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
(Сакартвелос მეцნიერებათა академиის мацне)
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 17, № 2
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

თბილისი
ТВИЛИСИ

„მეცნიერება“
«МЕЦНИЕРЕБА»

1991

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

© Известия АН Грузии
Серия химическая, 1991

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Б. Григалашвили

Сдано в набор 27.02.91. Подписано в печать 26.06.91
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт. 5,8 уч.-изд. л.
Тираж 1100 экз. Заказ 714. Цена 1 руб.

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

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

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალის სპონსორია ს/გ „სამთო ქიმიკა“

Спонсор журнала ПО «Грузгорнохимпром»

უნიტარსი

არაორგანული და ანალიზური ძიება

ანდრონიკაშვილი თ., ეპრიკაშვილი ლ., ფირცხალავა ნ., აღო-
ლაშვილი მ. ქსილოს და მონოქლორტოლოლის იზომერების ნარევის
ქრომატოგრაფიული დაყოფა 91

შოდეზაძე მ. ამონიუმის ოქსალატით ტერბიუმისა და რკინის ერთდროული და-
ლექვის პირობების შესწავლა 96

თელია ნ., მანჯგალაძე თ., ჩიჩუა დ. ოქროს ფოტომეტრული განსაზღვრა
4-მეთილბენზოლზოროდანიით 99

სალარაძე ნ., ინჯია მ., გიგაური რ. დარიშხანის (III) ქალკოგენიდების
მიღების ახალი შესაძლებლობები 105

ოზიაშვილი ე., ესაკია კ., სტატნიკოვა ი. ბორის განსაზღვრის ექსპრესუ-
ლი მეთოდი ბორის შემცველ ნერთებში 109

ორგანული ძიება

ტულუში ც., ხანანაშვილი ლ., ტონოიანი ა., ახოზაძე დ., ალია-
ნოვი ა., ჯანიაშვილი ლ., ტრიმეტილტრიფენილციკლოტრისსკოქსანის
ანიონური პოლიმერიზაციის კინეტიკის შესახებ 117

პაპაია გ., მგვლაძე ბ., ფხაკაძე ნ., მოლოდინაშვილი ზ.,
კვანტრიშვილი ვ., აბაშიძე ლ. თერმულად დამუშავებული დიეტომიტის ბა-
ზაზე მიღებული ამინოალსტის პოლიმერული კომპოზიციების თერმოქანგვითი
დესტრუქცია 118

ფიზიკური ძიება

ცაგარეიშვილი დ., ცაგარეიშვილი გ., თუშიშვილი მ. ბორის
სუბოქსიდის სითბური გაფართოება ტემპერატურის ფართო ინტერვალში . . . 126

ზაგარატიშვილი გ., ნახუცრიშვილი ი. გერმანიუმის ურთიერთქმედება
ჰიდრაზინის ორთქლთან და რეაქციის სუბლიმირებული პროდუქტების თვისებები . . 128

ცეცხლაძე თ., სალუქვაძე რ. ინერტული შემწვლებების გავლენა ტრიითი-
უმის „ცხელი“ ატომების პეტეროგენულ რეაქციებზე 137

ნადარეიშვილი ლ., სხირტლაძე ი., ჯუბაბარია მ., თოფურიძე ნ.,
ლობჯანიძე ვ., კლდიაშვილი ლ., ნიქარაძე ზ., ჯაფარიძე კ.
გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის მქონე გრძელი ცილინდრული პოლიმერუ-
ლი ნაშაბების მიღების მეთოდი 144

ბეჭდვითი

ჯიჯეიშვილი ნ., დგებუაძე მ., ქელბაქიანი ნ., მინდელი მ., კა-
პაძე მ. ტუბული-შაორის საბადოს ნახშირბადების კომპლექსური გამოყენე-
ბის პრობლემები 148

ბათიაშვილი მ., პატარაძე ქ., ხუცილავა მ. კომპოზიციური მასალები
მაღალი წნევის პოლიეთილენისა და სინთეზური ბოქსოების ნარჩენების სა-
ფუძველზე 154

მოკლე წერილები

ცინცაძე გ., ფილკოვი ი., გარსევანიშვილი ი. იოდის (I+) სოლვა-
ტოკომპლექსების კვლავსოლვატაციის თერმოდინამიკა 156

ანელი ვ. დასხივებული პირობებში პოლიმერების ელექტროგამტარობა და
პარამაგნეტიზმი 159

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Андроникашвили Т. Г., Эприкашвили Л. Г., Пирцхалава Н. В., Адолашвили М. Г. Хроматографическое разделение изомеров кси- лола и монохлортолуола	87
Модебадзе М. Е. Изучение условий совместного осаждения тербия и желе- за оксалатом аммония	93
Телия Н. М., Манджгаладзе О. В., Чичуа Д. Г. Фотометрическое определение золота с помощью 4-метилбензолазороданина	98
Сагарадзе Н. Ш., Инджия М. А., Гигаури Р. Д. Новые возможности получения халькогенидов мышьяка (III)	102
Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Статникова И. С. Экспрессный метод определения бора в боросодержащих сплавах	107

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тугуши Ц. А., Хананашвили Л. М., Тоноян А. О., Ахобадзе Д. Ш., Альянов А. М., Джаниашвили Л. К. О кинетике анио- нной полимеризации триметилтрифенилциклотрисилоксана	111
Папава Г. Ш., Мгеладзе Б. М., Пхакадзе Н. С., Молодина- швили З. П., Квантришвили Г. Э., Абашидзе Л. Г. Термоокис- лительная деструкция полимерных композиций аминопласта на основе термически обработанного диатомита	122

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цагарейшвили Д. Ш., Цагарейшвили Г. В., Тушишвили М. Ч. Тепловое расширение субоксида бора в широком интервале температур	123
Багратишвили Г. Д., Нахуцришвили И. Г. Взаимодействие германия с парами гидразина и свойства сублимированных продуктов реакции	131
Цецхладзе Т. В., Салуквадзе Р. Е. Влияние инертных замедлителей на гетерогенные реакции «горячих» атомов трития	133
Надарейшвили Л. И., Схиртладзе И. А., Чубабрия М. Я., То- пуридзе Н. С., Лобжанидзе В. В., Квдиашвили Л. Д., Ни- жарадзе З. В., Джапаридзе К. Г. Метод получения полимерных цилиндрических длиномерных заготовок с градиентом показателя прелом- ления	139

ТЕХНОЛОГИЯ

Джиджейшвили Н. Ш., Дгебуадзе М. К., Келбакиани Н. В., Миндели М. П., Капанадзе М. Г. Проблемы комплексного исполь- зования углей Ткибули-Шаорского месторождения	146
Батиашвили М. С., Патаридзе К. Д., Хурцилава М. Д. Компози- ционные материалы на основе полиэтилена высокого давления и отходов синтетических волокон	150

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цинцадзе Г. В., Фялков Ю. Я., Гарсеванишвили И. Г. Термо- динамика пересольватации сольватокмлексов йода (I+)	155
Анели Дж. Н. Электропроводность и парамагнетизм облученных пиролизован- ных полимеров	157

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Andronikashvili T. G., Eprikashvili L. G., Pirtskalava N. V., Adolashvili M. G. Chromatographic separation of xylene and monochlorotoluene isomers	91
Modebadze M. E. The study of conditions of simultaneous coprecipitation of terbium and ferrum by ammonium oxalates	97
Telia N. M., Manjgaladze O. V., Chichua D. G. Photometric determination of gold with 4-methylbenzeneazorhodanine	100
Sagaradze N. Sh., Injia M. A., Ghigauri R. D. New possibilities of obtaining chalcogenides of arsenic (III)	106
Oziashvili E. D., Esakiya K. E., Statnikova I. S. The express method of boron determination in borocontaining alloys	109

ORGANIC CHEMISTRY

Khananashvili L. M., Tonoyan A. O., Akhobadze D. Sh., Tugushi Ts. A., Alyanov A. M., Janiashvili L. K. Anionic polymerization of trimethyltriphenylcyclotrisiloxane	117
Papava G. Sh., Mgeladze B. M., Pkhakadze N. S., Molodina-shvili Z. P., Kvantrishvili G. E., Abashidze L. G. Thermo-oxidizing destruction of aminoplast polymer composition on the basis of thermally treated diatomite	122

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsagareishvili D. Sh., Tsagareishvili G. V., Tushishvili M. Ch. Thermal expansion of boron suboxide in the wide range of temperatures	127
Bagratishvili G. D., Nakhutsrishvili I. G. Interaction of germanium with hidrazine vapour and the properties of the sublimate products of reaction	132
Tsetskhladze T. V., Salukvadze R. E. The influence of inert moderators on heterogeneous reactions of "Hot" tritium atoms	137
Nadareishvili L. I., Skhirtladze I. A., Chubabria M. I., Topuridze N. S., Lobzhanidze V. V., Kldiashvili L. D., Nizharadze Z. V., Japaridze K. G. The method of production of polymeric longdimensional intermediate products with refractive index gradient	149

TECHNOLOGY

Jijeishvili N. Sh., Dgebuadze M. K., Kelbakiani N. V., Mindeli M. P., Kapanadze M. G. Tkibuli-Shaori coal deposit complex utilization problems	148
Batiashvili M. S., Pataridze K. D., Khyrtsilava M. D. Polymer compositional materials on the basis of PEHP and synthetic fiber wastes	154

SHORT COMMUNICATIONS

Tsintsadze G. V., Fialkov J. I., Garsevanishvili I. G. Thermodynamics of oversolvation of iodine solvated complexes	158
Aneli J. N. The conductivity and paramagnetic properties of irradiated pyrolytic polymers	159

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.27.7

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, Н. В. ПИРЦХАЛАВА,
 М. Г. АДОЛАШВИЛИ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ КСИЛОЛА И МОНОХЛОРТОЛУОЛА

Большое число публикаций, посвященных теории и практике разделения смесей ароматических углеводородов, состоящих из большого числа близких по физико-химическим свойствам изомеров, указывает на сложность этой проблемы.

Неподвижные фазы, обычно используемые в практике газожидкостной хроматографии для разделения смеси о-,п-,м-изомеров ксилола, отличаются невысокой разделяющей способностью, особенно к паре м-,п-ксилол [1]. Более совершенной неподвижной фазой для разделения этой смеси является бентон-34 [2, 3].

В результате исследования большого числа неподвижных фаз в работе [4] установлено, что селективной фазой для разделения изомерных монохлортолуолов является синтезированный авторами дибутилтетрахлортерефталат.

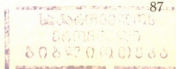
Настоящая работа посвящена изучению возможности совместно-го хроматографического разделения всех изомерных монохлортолуолов и ксилолов.

Разделение смеси изомеров ксилола было исследовано нами [5] на комбинированной колонке с использованием силикалита* в сочетании с неподвижной фазой — 1,2,3трис(2-цианэтоксипропан). Показано, что применение такой комбинированной колонки приводит к улучшению разделения смеси изомеров ксилола с изменением последовательности элюирования компонентов: м-, о-, п-ксилол, которая не характерна для неподвижных фаз и жидких кристаллов [6].

Возможность разделения смесей, состоящих из изомеров ксилола, монохлортолуола, бензола и толуола, в данной работе была исследована на хроматографической колонке длиной 0,5 м, заполненной поверхностно-слоистым сорбентом (24% силикалита на хромосорбе W). Расход газа-носителя — 50 мл/мин, температура испарителя 250°, температура колонки — 150°.

Результаты экспериментов показали, что орто- и мета-изомеры ксилола, а также орто- и мета-изомеры хлортолуола на этой колонке не разделяются и вымываются из колонки почти одновременно. Для пара-изомеров указанных веществ характерен значительный удерживаемый объем, отличный друг от друга. Из неподвижных фаз, обычно используемых в газожидкостной хроматографии, для разделения мета- и орто-изомеров была избрана самая полярная фаза — 1,2,3трис(2-цианэтоксипропан) (ТЦЭП).

* Образец силикалита синтезирован сотрудниками Центрального института физической химии АН ГДР и любезно предоставлен нам, за что авторы выражают им глубокую благодарность.



На 3-х метровой колонке, заполненной 10% ТЦЭП на хромосорбе W, при температуре 80°C и расходе газа-носителя гелия 20 мл/мин вышеуказанные изомеры разделяются в следующей последовательности: бензол—толуол—мета-ксилол—орто-ксилол—орто-хлортолуол—мета-хлортолуол. Пара-изомеры ксилола и хлортолуола элюируются за такой же промежуток времени, как и мета-ксилол и орто-хлортолуол соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Относительные времена удерживания изомеров ксилола и хлортолуола (t'_R), коэффициенты асимметричности (K_a), коэффициенты разделения (K_p) [7] на колонке с НЖФ—1,2,3 трис(2—цианэтокси) пропан на хромосорбе W ($L_k=3,0$ м)

Компоненты	t'_R	K_a	K_p
бензол	1,00	2,5	бензол — толуол — 5,4
толуол	1,54	1	
о-хлортолуол	4,63	1,3	толуол — м-ксилол — 3,27
м-хлортолуол	5,88	2	
п-хлортолуол	4,56	1,7	м-ксилол — о-ксилол—3,36
м-ксилол	2,01	1	
о-ксилол	2,56	1,5	о-ксилол — о-хлортолуол — 8,66
п-ксилол	1,84	1	
			о-хлортолуол — м-хлортолуол—5,16

Как видно из табличных данных, коэффициенты асимметричности и разделения для всех веществ высоки. Факт значительного удерживания пара-изомеров ксилола и хлортолуола на колонке с силикалитом был использован при составлении ряда вариантов комбинированной колонки, предназначенной для разделения вышеуказанных изомеров.

I вариант. Комбинированная колонка состоит из поверхностно-слойного сорбента (24% силикалита на хромосорбе W), высота слоя которого 0,04 м, и НЖФ 10% ТЦЭП на хромосорбе W, высота слоя 3,00 м. Условия хроматографирования: температура колонки 100°, температура испарителя 250°, расход газа-носителя гелия 20 мл/мин. Последовательность элюирования изомеров хлортолуола следующая: о-, м-, п-хлортолуол (рис. 1,а). Что касается изомеров ксилола, то в данном случае пик п-ксилола выходит позже пика о-ксилола, и его время удерживания почти совпадает со временем удерживания о-ксилола (табл. 2).

Таблица 2

Относительные времена удерживания (t'_R) изомеров ксилола и хлортолуола, коэффициенты асимметричности (K_a), коэффициенты разделения (K_p) [7] на комбинированной колонке; 0,04 м 24% силикалита на хромосорбе W, 3,0 м, 10% ТЦЭП на хромосорбе W

Компоненты	t'_R	K_a	K_p
бензол	1,0	1	бензол — о-хлортолуол—1,89
о-ксилол	2,89	0,7	
м-ксилол	2,27	3	о-хлортолуол—м-хлортолуол—2,45
п-ксилол	2,61	1	
м-хлортолуол	4,89	0,8	м-хлортолуол—п-хлортолуол—2,86
о-хлортолуол	4,30	1	
п-хлортолуол	5,60	0,8	

Во втором варианте увеличение слоя сорбента с силикалитом в комбинированной колонке до 0,05 м при тех же условиях хроматографирования существенно не изменило картины разделения смеси вышеназванных изомеров (рис. 1 б).

III вариант. Комбинированная колонка состоит из поверхностно-слоистого сорбента (24% силикалита на хромосорбе W), высота слоя которого 0,075 м, и НЖФ 15% ТЦЭП на целите 545, высота слоя

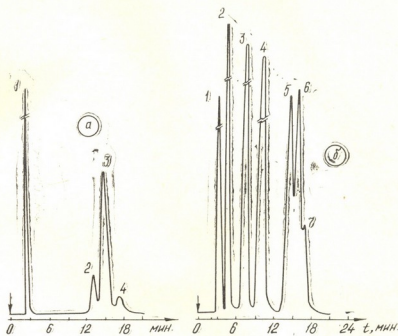


Рис. 1. Хроматограммы разделения изомеров ксилола и монохлортолуола на комбинированных колонках. а) комбинированная колонка: 24% силикалита на хромосорбе W, высота слоя адсорбента 0,04 м и 10% НЖФ — 1,2,3 трис (2-цианэтокси) пропан на хромосорбе W, высота слоя адсорбента 3,00 м. 1—бензол; 2—о-хлортолуол; 3—м-хлортолуол; 4—п-хлортолуол; б) комбинированная колонка: 24% силикалита на хромосорбе W, высота слоя адсорбента 0,5 м и 10% НЖФ — 1,2,3 трис (2-цианэтокси) пропан на хромосорбе W, высота слоя адсорбента 3,00 м. 1—бензол; 2—толуол; 3—м-ксилол; 4—о-ксилол; 5—о-хлортолуол; 6—м-хлортолуол+п-ксилол; 7—п-хлортолуол

3,00 м. Условия хроматографирования: температура колонки — 120°, температура испарителя — 250°, расход газа-носителя гелия — 20 мл/мин. Последовательность элюирования компонентов разделяемой смеси следующая: бензол—толуол—м-ксилол—о-ксилол—о-хлортолуол—м-хлортолуол — п-ксилол — п-хлортолуол (рис. 2).

Продолжительность анализа восьмикомпонентной смеси на комбинированной колонке в третьем варианте составляет в среднем 25 мин.

Для указанной смеси были рассчитаны следующие параметры, которые были сведены в табл. 3: коэффициенты асимметрии индивидуальных веществ, коэффициенты разделения отдельных бинарных компонентов, критерий равномерности и коэффициент быстродействия для восьмикомпонентной системы.

Относительные времена удерживания (t'_R) изомеров ксилола и хлортолуола коэффициенты асимметрии (K_a), критерий разделения (Δ), коэффициент быстродействия (λ) для восьмикомпонентной смеси на комбинированной колонке 0,075 см 24% силикалита на хромосорбе W, 3,0 м, 15% ТЦЭП на целите 545 [7]

Компоненты	t'_R	K_a	Δ	λ	K_p
бензол	1,0	0,5	0,88	0,09	бензол — толуол — 3,9
толуол	1,44	1			толуол—м-ксилол —3,12
м-ксилол	1,83	2			м-ксилол—о-ксилол —4,5
о-ксилол	2,31	1			о-ксилол—о-хлортолуол —4,62
о-хлортолуол	3,46	0,3			о-хлортолуол—м-хлортолуол —0,98
м-хлортолуол	3,80	1,5			м-хлортолуол—п-ксилол —0,31
п-ксилол	4,39	0,5			п-ксилол—п-хлортолуол —0,91
п-хлортолуол	9,81	1,5			

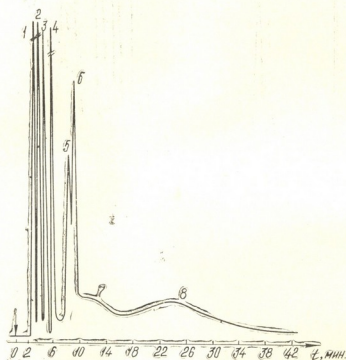


Рис. 2. Комбинированная колонка: 24% силикалита на хромосорбе W, высота слоя адсорбента 0,075 м и 15% НЖФ 1,2,3трис (2-цианэтокси) пропан на целите 545, высота слоя адсорбента 3,00 м. 1—бензол; 2—толуол; 3—м-ксилол; 4—о-ксилол; 5—о-хлортолуол; 6—м-хлортолуол; 7—п-ксилол; 8—п-хлортолуол

Таким образом, как видно из табличных данных, использование силикалита в сочетании с неподвижной фазой—1,2,3трис (2-цианэтокси)-пропаном дает возможность разделить смесь изомеров ксилола и монохлортолуола.

ქსილოლის და მონოქლოროქსილოლის იზომერების ნარევის
ქრომატოგრაფიული დაყოფა

რეზიუმე

უძრავი ფაზები, რომლებიც ჩვეულებრივად გამოიყენებიან გაზურ ქრომატოგრაფიაში არომატული ნახშირწყალბადების ნარევის ანალიზისათვის, გამოირჩევიან დაბალი დაყოფითი უნარით, განსაკუთრებით მ-, პ- ნახშირწყალბადების წყვილის მიმართ.

მოცემულ სამუშაოში შემოჩამოთვლილი იზომერების დასაყოფად გამოყენებული იყო სილიკალიტი ფოროვან-კრისტალური კაჟმიწა (ცეოლითი) გაზთხვედი ქრომატოგრაფიის ვარიანტთან შერწყმით. სილიკალიტის ნიმუში არ შეიცავს ალუმინის იონებს ($Si/Al = \infty$), ხასიათდება ქსილოლის და ქლოროქსილოლის პარაიზომერების შთანქმის უნარით და არ ადსორბირებს მოცემული ნაერთების ორთო-და მეტა-იზომერებს.

დადგინდა, რომ კომბინირებული სვეტას გამოყენებას, რომელიც შეესებოდა ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტით, სილიკალიტით და უძრავი თხვედი ფაზით 1,2,3-ტრის(2-ციანეთოქსი)პროპანით, მიყვარათ ქსილოლის და ქლოროქსილოლის იზომერების ნარევის ერთობლივ დაყოფამდე.

T. G. ANDRONIKASHVILI, L. G. EPRIKASHVILI, N. V. PIRTSKHALAVA,
M. G. ADOLASHVILI

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF XYLENE AND
MONOTOLUENE ISOMERS

S u m m a r y

Stationary phases generally used for the analysis of the mixtures of aromatic hydrocarbons in gas chromatography are distinguished by low resolution especially to m-p-xylene pairs.

Silicalite — the porous crystalline silica (zeolite) was used for separation of the above mentioned isomers in combination with the variant of gas liquid chromatography. The sample of silicalite does not contain aluminium ions $Si/Al = \infty$, and is characterized by the capability to absorb benzene, para-isomers of xylene and chlortoluene and not to absorb ortho-and meta-isomers of these compounds.

It was found that the use of the combined chromatographic column filled with silicalite in the variant of surface-layer sorbent in the combination with stationary phase 1,2,3-tris(2-cyanethoxy)propane results in the joint separation of the isomers mixture of xylene and monotoluene.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973, 255 с.
1. Mortimer I. V., Gent P. L. Anal. Chem., 1964, 36, 754.
3. Van Risselberge T., Van der Stricht M., Nature, 1962, v. 193, p. 1281.



4. Козлова В. С., Дахно А. А., Филимонов Б. Ф., Король Ж. *аналит. химии*, 1972, т. XXVII, вып. 4, с. 826.
5. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Эприкашвили Л. Г., *ДАН СССР*, 1988, т. 301, № 6, с. 1401.
6. Султанов Н. Т., Маркарян К. Г., Арустамова Л. Г., Андроникашвили Т. Г. *Сб. Газовая хроматография*, Тбилиси: Мецниереба, 1986, с. 24.
7. Вигдергауз М. С. *Расчеты в газовой хроматографии*. М.: Химия, 1978, с. 31—32.

УДК 546.663.722:547.461.2

М. Е. МОДЕБАДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ТЕРБИЯ И ЖЕЛЕЗА ОКСАЛАТОМ АММОНИЯ

Исследование процесса осаждения ионов тербия и железа, одновременно присутствующих в растворах, имеет научный и практический интерес как для выяснения характера выделенных соединений и процессов, протекающих в растворе, так и для разработки методов разделения этих элементов. Кроме того, известно, что одним из удобных способов получения смеси оксидов с равномерным распределением компонентов является прокаливание совместноосажденных трудно-растворимых оксалатов соответствующих металлов.

В настоящей работе методом остаточных концентраций и аналитического определения состава осадков исследованы системы

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (25°).

Смешанные твердые фазы, выделенные при определенных соотношениях реагирующих компонентов, подвергались дополнительному исследованию методами дериватографии. Приготовление рабочих смесей, изучение их взаимодействия и техника эксперимента описаны в работе [1].

В качестве исходных веществ применяли водные растворы оксалата аммония (х. ч.) и нитратов тербия и железа. При изучении систем во всех пробах исходные концентрации нитратов тербия и железа сохранялись постоянными и составляли по 0,01 г-ион/л каждого. Количество $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, выраженное в виде мольного отношения к сумме катионов $p = (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 : [\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2]$, изменялось от 0,5 до 8,0.

В равновесных жидких фазах определяли содержание Tb^{3+} , Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и по данным анализа рассчитывали состав осадка. В отдельных случаях делали анализ воздушно-сухих твердых фаз, которые переводили в раствор действием серной кислоты (1:4). Остаточные концентрации тербия, железа и оксалат-ионов при их совместном присутствии определяли по следующей методике: в аликвотной части раствора осаждали тербий и железо разбавленным раствором гидроксида натрия. Фильтрат нейтрализовали серной кислотой (1:4) и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионы титровали 0,1N перманганатом калия. Осадок оснований тербия и железа растворяли в соляной кислоте, окисляли железо азотной кислотой, раствор нейтрализовали аммиаком и добавляли щавелевую кислоту. В осадок выделялся тербий в виде среднего оксалата, а в фильтрате оставалось железо. Фильтрат для удаления избыточных ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ выпаривали с H_2SO_4 досуха. Сухой остаток растворяли в воде, осаждали железно аммиаком и после прокаливания до 1000° взвешивали в виде Fe_2O_3 .

Система $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Результаты определения остаточных концентраций железа и оксалат-ионов, приведенные в таблице 1, показывают, что при всех значе-

ниях п выделяется средний оксалат железа — $FeC_2O_4 \cdot xH_2O$, о чем свидетельствует постоянство отношения $C_2O_4^{2-} : Fe^{2+}$ в осадке.

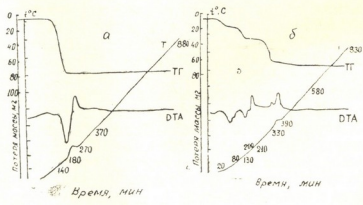
Количество ионов железа в равновесном растворе с увеличением п уменьшается и достигает минимума при $p=1,5$. Химический анализ твердой фазы, выделенной в этой точке, показывает следующие ре-

Таблица 1

Остаточные концентрации и состав осадка в системе $Fe(NO_3)_2 - (NH_4)_2C_2O_4 - H_2O$ (25°) (Постоянное содержание $Fe^{2+} - 0,02$ г-ион/л)

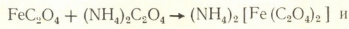
В исходной смеси		В растворе над осадком, г-ион/л · 100		Выпало в осадок, г-ион/л · 100		Состав твердой фазы
$\frac{(NH_4)_2C_2O_4}{Fe(NO_3)_2}$ (n)	$C_2O_4^{2-}$ г-ион/л x100	Fe^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	Fe^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	
0,50	1,00	1,32	0,28	0,68	0,72	} FeC_2O_4
0,75	1,50	0,76	0,26	1,24	1,24	
1,00	2,00	0,36	0,36	1,64	1,64	
1,25	2,50	0,34	0,81	1,66	1,69	
1,50	3,00	0,33	1,23	1,67	1,77	
2,50	5,00	0,45	3,38	1,55	1,62	
4,00	8,00	0,83	6,80	1,17	1,20	
8,00	16,00	2,00	16,00	нет	нет	
12,00	24,00	2,00	24,00	нет	нет	

зультаты: найдено, %: $Fe^{2+} - 31,46$; $C_2O_4^{2-} - 48,58$; $H_2O - 19,83$. Для $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ вычислено, %: $Fe^{2+} - 31,06$; $C_2O_4^{2-} - 48,93$; $H_2O - 20,01$. В дальнейшем, с повышением концентрации оксалата аммония количество



Дериватограммы; $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (a), $Fe_{0,5} \cdot Tb(C_2O_4)_2 \cdot 4,5H_2O$ (b).

железа в растворе постепенно увеличивается за счет растворения его в избытке $(NH_4)_2C_2O_4$ по реакции:





при $n=8$ полностью переходит в раствор. Девригатограмма $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представленная на рис. 1а, показывает, что процесс дегидратации этой соли совпадает с процессом разложения $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — ионов, что наглядно видно на кривой ТГ, на которой процесс дегидратации и разложения оксалат-иона выражается одним эффектом — резким падением кривой в области температур 140—270°. Конечная потеря массы составляет 55,7%. Процент остатка 44,53, что соответствует образованию Fe_2O_3 , для которого рассчитано 44,39%.



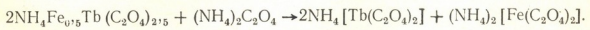
Результаты анализа жидких фаз и рассчитанных на их основе составов твердых фаз представлены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что в системе $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от p реакция протекает в несколько стадий.

Таблица 2

Остаточные концентрации и состав осадка в системе $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (25°) (Постоянное содержание $\text{Tb}^{3+} = \text{Fe}^{2+} = 0,01$ г-ион/л)

В исходной смеси		В растворе над осадком, г-ион/л · 100			Выпало в осадок, г-ион/л · 100			Состав твердой фазы
$\frac{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2}$ (n)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, г-ион/л · 100	Tb^{3+}	Fe^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Tb^{3+}	Fe^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
0,50	1,00	0,35	1,00	0,04	0,65	нет	0,96	$\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
0,75	1,50	0,03 не обн.	1,00	0,04	0,97	нет	1,46	" "
1,00	2,00	"	0,75	0,25	1,00	0,25	1,75	$\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot m\text{FeC}_2\text{O}_4$ $m < 1$
1,25	2,50	"	0,57	0,49	1,00	0,43	2,01	" "
1,50	3,00	"	0,50	0,92	1,00	0,50	2,08	$\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 0,5\text{FeC}_2\text{O}_4$
2,50	5,00	"	0,64	2,60	1,00	0,36	2,40	$\text{NH}_4[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ $m\text{FeC}_2\text{O}_4 \quad m < 1$
4,00	8,00	"	0,88	5,86	1,00	0,12	2,14	" "
8,00	16,00	"	1,00	14,00	1,00	нет	2,00	$\text{NH}_4[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
12,00	24,00	0,02	1,00	22,01	0,98	нет	1,99	" "

Прибавление небольших количеств оксалата аммония до $n < 1,0$ приводит к выделению в осадок тербия в виде среднего оксалата — $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. При $n=1,0$ наряду с тербием в осадок начинает выделяться также и железо, максимальное осаждение которого происходит при $n=1,5$. В дальнейшем, при $n > 1,5$ концентрация железа в равновесном растворе постепенно увеличивается за счет реакции:



При большом избытке осадителя ($n=8,0$) железо полностью переходит в раствор, а тербий остается в осадке в виде $\text{NH}_4[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Как показывают экспериментальные данные, одновременное осаждение тербия и железа происходит в интервале $n=1,0-4,0$.

Таким образом, при изучении системы $Tb(NO_3)_3 - Fe(NO_3)_2 - (NH_4)_2C_2O_4 - H_2O$ (25°) выявлены следующие стадии реакций, протекающие при осаждении исходных компонентов: при $n=0,5-0,75$ происходит образование среднего оксалата тербия; при $n=8,0 - 12,0$ образуется комплексный оксалат тербия; при $n=1,0-1,5$ и $n=2,5-4,0$ — смешанные соли, состоящие из оксалата железа и среднего и комплексного оксалатов тербия соответственно.

Химический анализ воздушно-сухого осадка ($n=1,5$) соответствует валовому составу $FeC_2O_4 \cdot Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ или $Fe_{0,5}Tb(C_2O_4)_2 \cdot 4,5H_2O$.

Найдено, масс. %: $Tb^{3+} - 35,72$; $Fe^{2+} - 5,98$; $C_2O_4^{2-} - 39,47$; $H_2O - 17,89$.

Для $Fe_{0,5}Tb(C_2O_4)_2 \cdot 4,5H_2O$ вычислено, масс. %: $Tb^{3+} - 35,81$; $Fe^{2+} - 6,29$; $C_2O_4^{2-} - 39,65$; $H_2O - 18,25$.

Поведение этого образца при нагревании иллюстрирует рис. 1.б. Потеря массы совместно осажденных оксалатов тербия и железа составляет 17,50 масс.%, что отвечает обезвоживанию образца и хорошо согласуется с данными химического анализа. Вода из образца уходит в три этапа. На ДТА фиксируются 3 индоэфекта при $60, 80$ и 200° , которым соответствуют потери 6,08 ($1,5 H_2O$), 4,05 ($1H_2O$) и 8,11 ($2 H_2O$) масс.%. При температуре $210, 330$ и 390° образуются различные оксалато-карбонатные и окси-карбонатные соединения, конечным продуктом термического разложения которых является $Tb_4O_7 \cdot Fe_2O_3$. рассчитано 51,11. Масс. % остатка составляет ~ 50 .

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

Поступило 12.12.1989

ა. მოდებამი

ამონიუმის ოქსალატი ტერბიუმისა და რკინის ერთფროული
დალევების კირობების შესწავლა

რეზიუმე

ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია კომპონენტთა ურთიერთქმედება $Fe(NO_3)_2 - (NH_4)_2C_2O_4 - H_2O, Tb(NO_3)_3 - Fe(NO_3)_2 - (NH_4)_2C_2O_4 - H_2O$ სისტემებში 25° -ზე წყალხსნარებში.

დადგენილია, რომ გამოსავალ ნივთიერებათა თანაფარდობის სიდიდის მიხედვით თანამიმდევრობით წარმოიქმნება ტერბიუმის საშუალო ოქსალატი, ტერბიუმისა და რკინის ოქსალატებისაგან შემდგარი შერეული მარილები და ტერბიუმის კომპლექსური ოქსალატი.

გარკვეულია ტერბიუმისა და რკინის ოქსალატების განსხვავებული ხსნადობა ამონიუმის ოქსალატის სიჭარბეში.

გამოყოფილია და თერმოგრაფიმეტრულად შესწავლილია ნაერთები: $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ და $Fe_{0,5}Tb(C_2O_4)_2 \cdot 4,5H_2O$.

THE STUDY OF CONDITIONS OF COPRECIPITATION OF
TERBIUM AND FERRUM BY AMMONIUM OXALATES

Summary

The interaction of the components of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ systems at 25°C , in aqueous solutions has been investigated by methods of physico-chemical analysis.

Depending on the ratio of initial compounds the medium oxalate of terbium, mixed salts consisting of oxalates of terbium and ferrum and the complex oxalate of terbium have been formed in the above succession.

Tb and Fe oxalates revealed different solubilities in the excess of ammonium oxalate.

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_{0.5}\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ have been separated and studied thermogravimetrically.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Сообщения АН ГССР, 1965, XXXIX, 2, 305—309.

УДК 543.446.59.062

Н. М. ТЕЛИА, О. В. МАНДЖГАЛАДЗЕ, Д. Г. ЧИЧУА

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С ПОМОЩЬЮ 4-МЕТИЛБЕНЗОЛАЗОРОДАНИНА

В связи с тем, что еще не до конца изучены аналитические возможности уже известных органических реагентов на золото, большое внимание уделяется как их модификации, так и синтезу новых эффективных соединений. Реагент из класса серусодержащих гетероциклических аминов — роданин (точнее парадиметиламинбензилиденроданин, далее диметилроданин) внесен в рациональный ассортимент органических реактивов на золото [1, 2].

Известно, что фотометрические и экстракционно-фотометрические методы с использованием роданина и его производных дают возможность определения золота в виде следов как в чистых растворах [3—5], так и различных объектах [5—11], в том числе биологических [12—14]. В гибридных методах в качестве экстрагентов используются такие растворители, как хлороформ [12, 15], смесь бензола с хлороформом (1:3 или 3:8) [13, 15, 16], изоамилацетат [1] и т. д. Чувствительность таких методов в среднем составляет 0,1—0,5 мкг золота в 5 мл [12, 15, 21].

Как правило, соединения из класса серусодержащих гетероциклических аминов содержат такие функционально-аналитические группировки, которые являются характерными для реакций комплексообразования с золотом [1, 2]. Поэтому представляет интерес изучить взаимодействие золота с таким новым синтезированным аналогом роданина, каким является 4-метилбензолазороданин* (далее метилазороданин).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. В качестве исходных применяли 0,001 М раствор хлорида золота и 0,002 М ацетоновый раствор метилазороданина. Применяли ацетатные буферные растворы с $\text{pH} > 3$, которые готовили из х. ч. CH_3COOH и NH_4OH . Для приготовления раствора с $\text{pH} \sim 1$ —2 применяли HCl . Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометрах марки «Spekol-211», «Spektronom-360» и фотоколориметре «ФЭК-56 М». Потенциометрические — со стеклянным электродом (рН-метр «рН-673 М»)

РЕЗУЛЬТАТЫ, ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция между ионами золота и метилазороданином при комнатной температуре проходит довольно быстро, и равновесие в растворе устанавливается в течение 15 мин после смешивания компонентов. Максимальная окраска раствора развивается при 10-кратной по отношению к металлу концентрации реагента.

* За предоставление реагента выражаем благодарность заведующему центральной химической лабораторией ИГЕМ АН СССР проф. Басаргину Н. Н.



Изучение влияния концентрации ионов водорода на комплексообразование показало, что в системе золото (III) — метилазороданин образуются два комплекса: один — в кислой среде, другой — в слабокислой. Первый комплекс окрашен в красно-фиолетовый цвет, реактив же имеет оранжевую окраску.

Максимум светопоглощения комплекса, образующегося в кислой среде, находится при 510 нм, максимум светопоглощения реагента — при 430 нм.

Соотношение компонентов в комплексе определяли спектрофотометрическими методами изомолярных серий и молярных отношений в обоих вариантах: а) при постоянной концентрации золота и переменной — реагента; б) при постоянной концентрации реагента и переменной — золота. Оба метода указывают на образование комплексов с соотношением Au:метилбензоазороданин=1:1 (рН~1,5).

Растворы комплексов подчиняются закону Бера в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ М золота (рН~1,5; 510 нм). Молярный коэффициент погашения, вычисленный для этих условий, равен $\epsilon_{\lambda} = 1 \cdot 10^4$.

С целью установления влияния мешающих ионов изучили поведение таких ионов, как Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} .

Оказалось, что в оптимальных условиях комплексообразованию мешают любые количества ионов серебра, для устранения влияния которого использовали комплексообразование с тиосульфатом и аммиаком, хотя удовлетворительного результата полностью достичь не удалось.

Ионы трехвалентного железа мешают определению золота в соотношении 1:20; при этом имеет место полное обесцвечивание раствора.

Также установили, что определению золота не мешает 100-кратный избыток Cu (II), Bi (III), Sn (II), Pb (II).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Нейтральный или слабокислый раствор золота (5—30 мкг) в колбе емкостью 150 мл разбавляют водой, вводят десятикратный избыток реагента, соответствующее количество кислоты (рН~1,5) и разбавляют водой до объема 50 мл. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 510 нм в прямоугольных стеклянных кюветах относительно раствора сравнения.

Полученные результаты показывают, что метилбензоазороданин пригоден для фотометрического определения золота, когда требуется высокая чувствительность.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 28.12.1989

ბ. თელია, ო. მანუგალაძე, ღ. ჩიქოვა

ქაროს ფოტომეტრული განსაზღვრა 4-მეთილბენზოლაზოროდანიინით

{ რეზიუმე

სპექტროფოტომეტრული მეთოდით შესწავლილია ოქროს (III) იონებისა და 4-მეთილბენზოლაზოროდანიინის ურთიერთქმედების რეაქცია. საკვლევ რეაგენტთან ოქრო შედის რეაქციაში pH-ის ზღვრებში 1—8 და წარმოქმნის ორ კომპლექსს. იზომოლური სერიის და მოლური ფარდობის მეთოდებით მკაფა გარემოში (pH≈1,5) წარმოქმნილ კომპლექსში ნაპოვნია თანაფარდობა Au : R = 1 : 1.



კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალურ პირობებთან ერთად დადგენილია ორდინაციული ნაერთების სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები და წავლილია გარეშე იონების გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე. მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შემუშავებულია ოქროს რაოდენობითი განსაზღვრის მეთოდიკა, რომელიც საშუალებას იძლევა განისაზღვროს იგი 0,1—0,5 მკგ/მლ რაოდენობით.

N. M. TELIA, O. V. MANJGALADZE, D. G. CHICHUA

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GOLD WITH
4-METHYLBENZENEAZORHODANINE

Summary

The interaction of gold with 4-methylbenzeneazorhodanine was studied by spectrophotometry. Gold reacts with the reactant in the range from 1 to 8 pH and forms two complexes. Using the methods of isomolar series and molar ratio in acidic medium (pH ~ 1.5) the ratio Au:R=1:1 in the formed complex was found.

Alongside with optimal conditions of complexation the spectrophotometric characteristics of coordination compounds were determined and the effect of other ions upon complexation was studied. On the basis of obtained experimental data the procedure of quantitative determination of gold within 0.1 — 0.5 mcg/ml was developed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пилипенко А. Т., Серeda И. П., Маслей Н. Н. Органические реактивы неорганических ионов. Ассортимент реактивов на золото. М.: НИИТЭХИМ, 1971, 57 с.
2. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973, 39.
3. Мустафин И. С., Фрумина Н. С., Аграновская Л. А. Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, 9, 1054.
4. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.—Л.: Химия, 1966, 975 с.
6. Banerji Samur K. et Dey Arun K. Chimie Analytique, 1958, 40, 6, 202.
7. Хирано С., Удзихира Ю. РЖХ, 1964, 6 Г 75.
8. Hirano S., Mizuike A., Jida Y. Japan Analyst., 1960, 9, 423.
9. Mizuike A. Talanta., 1962, 9, 948.
10. Martinet R., Cuper I. Bull. Bureau rech. geol. at minieres., 1961, 2, 47.
11. Thillier G. Acta Chim. Acad. Scient. Hung., 1962, 32, 3, 317.
12. Merezhkovsky B. K. Bull. Soc. Chem. Biol., 1933, 15, 133].
13. Natelson S., Tsuckerman I. L. Anal. Chem., 1951, 23, 653.
14. Sandell E. B. Anal. Chem., 1948, 20, 253.
15. Cotton T. M., Woolf A. A. Analyt. Chim. Acta., 1960, 22, 2, 192.

16. Полуэктов Н. С. Труды Всесоюзной конференции по аналитич. химии, т. 2, М.—Л.: Изд. АН СССР, 1943, 393.
17. Naga Sh. Japan Analyst., 1953, 7, 147.
18. Pantani F. Gazz. Chem. Ital., 1960, 90, 7—8, 999.
19. Кудо К., Судзуки Н. РЖХ, 1965, 12 Г 76.
20. Справочник химика (т. IV. Аналитическая химия и др.). М.—Л.: Химия, 1965, 443.
21. Биниш Ф. Аналитическая химия благородных металлов, ч. 2. М.: Мир, 1969, 264.
22. Подбережская Н. К., Шиленко Е. А., Щербаков Д. П. Зав. лаборатория, 1970, т. 36, 661.
-



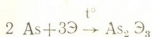
УДК 546.19:547.42

Н. Ш. САГАРАДЗЕ, М. А. ИНДЖИЯ, Р. Д. ГИГАУРИ

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА (III)

Халькогениды мышьяка общей формулы $As_2\Theta_3$ (где $\Theta=S, Se$ или Te) за последние два десятилетия нашли широкое применение в разных отраслях науки и техники. Оптическая среда в инфракрасной технике [1], радиоэлектроника (благодаря своим полупроводниковым свойствам), пороговые переключатели ячеек памяти [2], телевизионная техника [3], электрография и ксерография [4], модуляторы лазерного излучения [5] — вот отнюдь не полный перечень тех областей, в которых они используются. Очевидно, пригодность для этих целей обусловлена качеством халькогенидов мышьяка (III), а последнее — чистой исходных материалов и химической технологией получения конечного продукта.

Из нескольких принципиально отличающихся способов получения [4—11], халькогениды мышьяка (III) для практических целей синтезируются как правило, из элементарных веществ одинаковой степени чистоты [4]:



Однако и этот способ характеризуется рядом существенных недостатков, среди которых основными являются следующие:

— труднодоступность и дороговизна исходных веществ. В частности, для этих целей используют металлический мышьяк особой чистоты марки 19—5, получение которого — трудоемкий и многостадийный процесс, а цена 1 кг мышьяка составляет несколько сотен рублей;

— синтез осуществляют при высоких температурах, а именно при 450—1100°, что связано с большими энергозатратами;

— низкая производительность реактора: для проведения процесса используют специальные двухзонные печи и вакуумную установку, что вызывает большие технические трудности;

— несмотря на все эти мероприятия, технология не позволяет получить целевые продукты высокой степени чистоты: часто нарушается стехиометрическое соотношение составных компонентов из-за высокой температуры синтеза и низкого давления. Притом, в этих же условиях в состав целевых продуктов переходят некоторые примесные металлы, в том числе «красящие», выщелачиванием из реактора, что, естественно, снижает качества целевого продукта.

Из вышеизложенного следует, что выпускаемые отечественной промышленностью халькогениды мышьяка (III), к сожалению, не всегда позволяют получить соответствующие стекла с удовлетворительными качествами; нет высокопроизводительных промышленных методов их синтеза и эффективного способа очистки. Поэтому разработка новых, интенсивных технологий получения халькогенидов мышьяка (III) высокого качества имеет важное практическое значение.

Ранее [12] нами было показано, что сульфид мышьяка (V) высокой чистоты получается взаимодействием сухого сероводорода с про-

дуктом окисления эфиров мышьяковистой кислоты хлором в среде органического растворителя. Продолжая исследования [12, 13] в области синтеза халькогенидов мышьяка, в настоящей работе мы попытались разработать новые способы получения селенида и теллурида мышьяка (III) на базе треххлористого мышьяка и симметричных триалкиларсенидов.

Как оказалось, насыщением растворов треххлористого мышьяка в апротонных органических растворителях селеноводородом получается селенид мышьяка (III) с довольно высоким выходом:



Для реакции были использованы хлорид мышьяка (III), полученный и очищенный по методике [14], а селеноводород — взаимодействием соляной кислоты с селенидом цинка [6]. В качестве растворителя служили: толуол, диэтиловый эфир и тетрахлористый углерод. Сведения об условиях синтеза и элементном составе конечного продукта приведены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что выход селенида мышьяка (III) высокий и составляет 91—98% от теоретически возможного.

Таблица 1

Загрузка исходных соединений и выход селенида мышьяка (III)

Загрузка г	AsCl ₃ моль	Растворители			Выход	
			мл	г	моль	%
36,3	0,20	толуол	200	38,0	0,098	98,1
18,1	0,10	толуол	100	18,9	0,049	97,7
18,1	0,10	эфир	100	17,7	0,046	91,8
36,2	0,20	эфир	200	36,0	0,093	93,3
18,2	0,10	CCl ₄	100	18,5	0,048	95,5
36,2	0,20	CCl ₄	200	37,1	0,096	96,0

В табл. 2 сведены результаты спектрального количественного анализа на содержание примесных элементов селенида мышьяка (III), полученного в среде толуола (№ 1 проба), эфира (№ 2) и четыреххлористого углерода (№ 3). Из этих данных явствует, что наилучшие результаты по чистоте целевого продукта достигаются при примене-

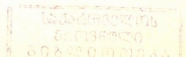
Таблица 2

Результаты спектрального анализа селенида мышьяка (III)

№ проб.	Содержание примесных элементов, %					
	Al	Cu	Fe	Mg	Sb	Si
1	1·10 ⁻⁵	—	—	1·10 ⁻⁵	—	2·10 ⁻⁶
2	1·10 ⁻⁵	—	—	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
3	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵

нии толуола. Здесь же следует отметить, что применение протонного растворителя для этой цели, по-видимому, нецелесообразно из-за заметного сольволиза треххлористого мышьяка в нем. Например, содержание мышьяка в продукте насыщения сероводородом треххлористого мышьяка в этиловом спирте на 1,0—1,5% больше по сравнению с теоретическим. Соответственно уменьшается содержание селена. Этот факт объясняется тем, что в этаноле параллельно имеет место и частичный гидролиз исходного хлорида с образованием оксида мышьяка (III).

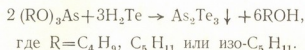
19.08.5



Таким образом, установлено, что селенид мышьяка (III) высокой чистоты получается насыщением раствора треххлористого мышьяка в апротонном органическом растворителе селеноводородом при комнатной температуре. Поскольку структурные единицы, образующие сетку стекла, определяются природой и составом имеющихся в системе соединений, а из систем As—Se максимальные значения микротвердости и величин Tg наиболее характерны для селенида мышьяка As₂Se₃ [15], предлагаемый способ создает большие возможности расширения сфер практического применения целевого продукта.

Далее мы попытались этим же путем получить и теллурид мышьяка (III), однако все наши усилия оказались безуспешными: во всех случаях стехиометрический состав целевого продукта, полученного взаимодействием теллуридов водорода с хлоридом мышьяка (III) в органическом растворителе, был нарушен, причем по-разному. Причину недостижения цели можно искать в природе исходных соединений и в условиях проведения процесса. Так, при дневном свете, как известно [6], теллуридов водорода легко разлагается с выделением теллура в присутствии даже воздуха или влаги, а также при соприкосновении с пробкой или резиной. Окисление теллура усиливается в присутствии галогенов, а треххлористый мышьяк, кроме влаги и продуктов частичного гидролиза, как известно [16], содержит и свободный хлор. Именно этим объясняется, по-видимому, нестехиометрический состав конечного продукта.

Принимая во внимание вышеизложенное, внесли изменения в эксперименты: в качестве исходного мышьякосодежащего соединения были использованы эфиры мышьяковистой кислоты, а процессы были проведены в темноте, как это рекомендовано в [6]. Оказалось, что теллурид мышьяка (III) удовлетворительной чистоты получается с высоким выходом насыщенных симметричных триалкиларсенидов теллуридов водорода в среде толуола:



Для реакции эфиры мышьяковистой кислоты были синтезированы по методике [17], а теллуридов водорода получили по [6]. Выход целевого продукта заметно увеличивается (на 9—16%) при одновременном пропускании сухого хлористого водорода в раствор.

Таблица 3

Загрузка исходных соединений и выход целевого продукта

№№ пп	Загрузка исходных соединений и выход As ₂ Te ₃							
	(RO) ₃ As				толуол, мл	г	моль	%
	R	г	г	моль				
1	н -C ₄ H ₉	58,8		0,200	60	52,1	0,0978	97,8
2	н -C ₅ H ₁₁	67,2		0,200	70	50,8	0,0954	95,3
3	изо-C ₅ H ₁₁	67,2		0,200	70	51,9	0,0974	97,4
4	н -C ₄ H ₉	58,8		0,200	60	46,9	0,0881	88,0
5	н -C ₅ H ₁₁	70,0		0,208	70	44,5	0,0835	80,1
6	изо-C ₅ H ₁₁	63,5		0,189	70	42,2	0,0792	83,9

Загрузка исходных соединений и выход целевого продукта приведены в табл. 3. Эксперименты 4—6 были осуществлены без подачи хлористого водорода, а 1—3—при подаче вспомогательного газа.

Как видно из вышеприведенной схемы, в результате реакции количественно регенерируются соответствующие спирты, которые, очевидно, вновь могут быть использованы для получения исходных эфиров мышьяковистой кислоты и т. д.; процесс получает циклический характер.



Таким образом, нами предложены простые и доступные методы получения халькогенидов мышьяка, позволяющие получать целевые продукты высокой чистоты. Установлено, что продуктами взаимодействия треххлористого мышьяка и симметричных триалкиларсенитов с селено- и теллуридоводородами в апротонных растворителях являются соответствующие халькогениды мышьяка (III).

Получение селенида мышьяка (III). Раствор 36,3 г треххлористого мышьяка в 200 мл толуола при комнатной температуре насыщают сухим селеноводородом до прекращения выделения осадка (~ 1 ч). Через 1,5 ч в раствор вновь пропускают селеноводород (15 мин). Образовавшийся осадок оставляют в маточном растворе на 3 ч, затем фильтруют, осадок на фильтре промывают последовательно толуолом, спиртом и бидистиллятом, после чего сушат в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом до постоянной массы. Получают 38,0 г (98,1%) селенида мышьяка (III) коричневатого цвета. Найдено As, %: 38,87; 38,70. Для As_2Se_3 вычислено As, %: 38,75.

Аналогично проводились и остальные опыты (табл. 1).

Получение теллурида мышьяка (III). 58,8 г три-н-бутилларсенита в 60 мл толуола интенсивно насыщают (~ 1 ч) смесью теллуридоводорода и хлористого водорода (объемное соотношение 3:1). Все манипуляции проводят в темной посуде. Образовавшийся осадок фильтруют под вакуумом (водоструйный насос), промывают безводным этиловым спиртом, а затем — бидистиллятом и сушат в вакуум-эксикаторе над оксидом фосфора (V) и парафином до постоянной массы. Получают 39,6 г теллурида мышьяка (III), что составляет 97,8% от теоретического. Найдено, %: As 28,27; Te 71,73. Для As_2Te вычислено, %: As 28,13; Te 71,87.

Аналогично проводились и остальные опыты (табл. 3). По содержанию примесных элементов теллурид мышьяка (III) значительно уступает селениду, что, вероятно, обусловлено неудовлетворительной чистотой теллуридоводорода.

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Поступило 18.04.89

ბ. სალარაძე, მ. იხვია, რ. ბიბაური

დარიშხანის (III) ქალკოგენიდების მიღების ახალი შესაქმნავლობები

რ ე ზ ი უ მ ე

შრომში დამუშავებულია დარიშხანის (III) ქალკოგენიდების მიღების ახალი, ორიგინალური ხერხები. დადგენილია, რომ მაღალი ხარისხის დარიშხანის (III) სელენიდი მიიღება სამქლორიანი დარიშხანისაგან, თუ მას აპროტონულ ორგანულ გამხსნელში (ტოლუოლი, ეთერი, ოთხქლორიანი ნახშირბადი) გააჭერებენ სელენწყალბადით. ასევე, სიმეტრიული ტრიალკილარსენიტებისა და ტელურწყალბადის ურთიერთქმედების პროდუქტს ტოლუოლის ხსნარში წარმოადგენს დარიშხანის (III) ტელურიდი. დარიშხანის (III) სელენიდი გაცილებით მაღალი ხარისხისაა ტელურიდთან შედარებით, რაც ტელურწყალბადის არღვამკამყოფილებელი სისუფთავით უნდა აიხსნას.

NEW POSSIBILITIES OF OBTAINING OF CHALCOGENIDES OF
 ARSENIC (III)

Summary

Unfortunately, chalcogenides of arsenic (III) of soviet production not always permit to obtain glasses of proper quality; we haven't high production industrial methods of their synthesis and not effective way of cleaning.

This work presents the new ways of obtaining chalcogenides of arsenic (III). It's shown, that selenid of arsenic (III) has been obtained by saturation of the solution of three-chloride arsenic in the aprotone organic dissolve by selenid hydrogen at the room temperature.

The yield of the aim-product is 91—98%. It has been established, that telluride of arsenic is the product of the reaction of dry telluric hydrogen with arsenious acid ethers of general formula $(RO)_3As$, where $R=n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, or $izo-C_5H_{11}$. The yield of the result-product is 80—87%.

ლიტერატურა — LITERATURE — REFERENCES

1. Patent of the USA 3370964. Cl: 106—47 Glasses and Methods of Making them.
2. Мюллер Р. Д. Химия твердого тела. Л.: 1965, 9—63.
3. Айо Л. Г., Кокорина В. Ф. Оптико-механ. пром., 1963, № 2, 36—43.
4. Борисова. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.: Изд. Ленинградского ун-та, 1983, 343 с.
5. Горюнова Н. А., Коломнец Б. Т., Шило В. П. ЖТФ, 1958, 28, 5, 981—986.
6. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985, 2, 450; 625—626.
7. Thilo E., Hertzog K., Winkler A., Z. Anorg. Allgem. Chem., 1970, 373, 111.
8. Боршевский А. С., Третьяков Д. Н. ФТТ, 1959, I, 9, 1483—1485.
9. Виноградова Г. З., Дембовский С. А. Неорг. матер., 1965, I, 10, 1838—1844.
10. Stourac L. Conference „Amorphous semiconductors 74“. Reinhardsbrum, 1974, 93—102.
11. Горбов С. И., Крестовников А. Н. ЖФХ, 1966, 40, 4, 940—943.
12. Гигаури Р. Д., Сагарадзе Н. Ш., Хавтаси Д. К., Матиашвили М. Г. Высокочистые вещества, 1988, 3, 86—88.
13. Гигаури Р. Д. Автореферат дисс. канд. хим. наук. Тбилиси, 1971, 22 с.
14. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, 243.
15. Flaschen S. S., Pearson A. D., Northover W. R. J. Amer. Cer. Soc., 1959, 42, 9, 450—451.
16. Дюгидзе О. Ш. Дисс. канд. хим. наук. М., 1984, 144 с.
17. Гигаури Р. Д., Камай Г. Х., Угулава М. М. ЖОХ, 1971, 41, 336.

УДК 669.781:535.241

Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, К. Е. ЭСАКИЯ, И. С. СТАТНИКОВА

ЭКСПРЕСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В БОРОСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВАХ

Известны способы пламенно-фотометрического определения бора в присутствии катионов, которые основаны на переведении бора в комплексный ион, отделении его от катионов экстракцией различными экстрагентами и измерении интенсивности излучения комплекса в пламени горючего газа [1—3].

Обращает на себя внимание методика [4], согласно которой раствор, содержащий борат-ион, без переведения в другую форму и без экстракции фотометрируется на приборе, выпускаемом в СССР. Применением интерференционного светофильтра и диффузионного наборного фильтра, состоящего из стекла ПС-2 и СЭС-3, авторам удалось достичь увеличения чувствительности прибора до 40 мкг/см³. Однако недостатком ее является то, что интерференционный светофильтр и диффузионный наборный фильтр не входят в комплект прибора и не выпускаются промышленностью, а также неселективность (определению мешают ионы циркония, европия, никеля и магния), низкая чувствительность (40 мкг/см³).

Целью данной работы является разработка экспрессного и селективного способа определения борат-иона в боросодержащих материалах в присутствии катионов (Eu^{3+} , Zr^{4+} , Ni^{2+} , Mg^{2+}), позволяющего

Таблица 1

Определение бора в присутствии разных количеств ионов Fe^{3+} ($n=5$)

Взято, мкг/см ³		Показания прибора, мА	Найдено В, мкг/см ³
В	Fe		
10	0	1	следы
20	0	2	"
30	0	2,5	"
0	20	2	"
0	25	5	"
0	50	10	"
0	100	20	"
0	200	41	"
10	20	2	"
20	20	7,5	19,5±0,5
30	20	10	31±0,5
40	20	19	39±0,5
20	25	9	24±1
20	30	11	29±1
20	50	14	37±1

исключить применение ядовитых веществ (метанола), водорода, ацетилена, дорогостоящих приборов, выпускаемых иностранными фирмами, при одновременном увеличении чувствительности.

Поставленная цель достигается фотометрированием на пламенном фотометре марки ПФМ-У4-1 с применением пропан-бутан-воздушного пламени и добавлением в пробу раствора ионов железа (III). Добавлением различных количеств ионов железа в модельные растворы с различным содержанием бора было найдено, что оптимальным количеством железа, увеличивающим чувствительность определения бора, является 20 мкг/см³ (табл. 1).

Найденные условия позволили определить 20 мкг/см³, т. е. чувствительность в два раза больше, чем в работе [4].

Затем было изучено влияние ионов Mg²⁺, Zr⁴⁺, Eu³⁺, Ni²⁺ на определение 20—900 мкг/см³ бора. Результаты определения бора в модельных растворах, приготовленных растворением точной навески борной кислоты ос. ч. и из солей указанных катионов марки х. ч. в бидистиллированной воде, содержащих никель, магний, бор и европий, цирконий, бор, показывают, что определению бора не мешает присутствие меньше и равных количеств никеля или магния (табл. 2) и 100-кратных количеств европия и циркония (табл. 3).

Таблица 2

Результаты определения бора в присутствии 20 мкг/см³ Fe³⁺ и разных количеств Mg²⁺ и Ni²⁺ (n=5)

Взято, мкг/см ³		Показания прибора, мА	Найдено бора, мкг/см ³
Mg ²⁺ , Ni ²⁺	В		
0	20	7,5	20±0,5
5 Ni	20	7,5	20±0,5
20 Ni	20	8,5	23±0,5
30 Ni	20	10,0	27±0,5
20 Mg	50	17,0	50±1
40 Mg	50	17,0	50±1
50 Mg	50	18,0	51±1
60 Mg	50	20,0	54±1
0	500	37,0	500±5
500 Ni	500	38,0	500±5
0	900	77,0	900±8
900 (Ni+Mg)	900	78,0	900±8

Таблица 3

Результаты определения бора в присутствии 20 мкг/см³ Fe³⁺ и разных количеств Eu³⁺ и Zr⁴⁺ (n=5)

Взято, мкг/см ³		Показания прибора, мА	Найдено бора мкг/см ³ , \bar{x}
Eu ³⁺ , Zr ⁴⁺	В		
0	20	7,5	20±0,5
5 Eu	20	7,5	20±0,5
40 Eu	20	7,5	20±0,5
2000 Eu	20	8,0	21±0,5
0	50	17,0	50±0,8
50 Zr	50	17,0	50±0,8
100 Zr	50	17,0	50±0,8
500 Zr+Eu	50	17,0	50±0,8

Варьируя навески пробы и объемы аликвотной части, можно определить массовую долю бора в пределах 0,1—10% в присутствии

равных количеств Ni^{2+} , Mg^{2+} с точностью $\pm 10\%$ (отн.), а в присутствии 100-кратных количеств Eu^{3+} и Zr^{4+} можно определять бор в пределах 0,1% и выше с точностью $\pm 1\%$ (отн.). Время анализа составляет 15 мин без учета растворения проб.

Ход анализа. Пробу в пределах 0,03—0,1 г, взвешенную на аналитических весах с погрешностью не более $\pm 0,005$ г, растворяют в азотной кислоте, разбавляют 12—50 см³ дистиллированной воды (в зависимости от массовой доли бора). Из приготовленного раствора берут аликвотную часть в объеме 7—9 см³, добавляют раствор железа (III) с концентрацией 20 мкг/см³ (в объеме 1 см³) разбавляют до 10 см³ и фотометрируют.

Для построения калибровочного графика готовят стандартные растворы с содержанием бора в пределах 20—50 мкг/см³ или 50—500 мкг/см³, в зависимости от массовой доли бора, к каждому добавляют раствор железа (III) с концентрацией 20 мкг/см³. По результатам строят калибровочный график.

Научно-исследовательский институт
стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 21.06.1989

მ. ოზიასვილი, კ. ესაკია, ი. სტატნიკოვა

ბორის განსაზღვრის ექსპრესული მეთოდი ბორისუმატველ ნაერთებში

რეზიუმე

ცნობილია შენადნობებში ბორის განსაზღვრის ალურ-ფოტომეტრული მეთოდი, რომლის თანახმად ბორატ-იონი გადაჰყავთ კომპლექს-იონში, გამოჰყოფენ თანამდევი კატიონებისაგან ექსტრაქციით და ზომავენ გამოსხივების ინტენსივობას საწვავი გაზის ალში.

წინამდებარე სამუშაოს მიზანს შეადგენდა შენადნობებში $Mg(II)$, $Ni(II)$, $Eu(III)$, $Zr(IV)$, თანაობისას ბორატ-იონის განსაზღვრის ისეთი ექსპრესული, სელექტიური და მგრძობიარე მეთოდის დამუშავება, რომელიც გამოირიცხავდა მომწამვლავი ნივთიერების (მეთილის სპირტი) განსაკუთრებით ცეცხლსაშიში გაზების (აცეტელენი, წყალბადი) და საზღვარგარეთის ფირმების მიერ გამოშვებული ხელსაწყოების გამოყენების საჭიროებას.

ამ მიზნის მისაღწევად სინჯის წონაკს მასით 0,03—0,1 გ ხსნიან აზოტმეკავში, უმატებენ რკინის (III)-იონის ხსნარის (20 მკგ/სმ³ კონცენტრაციის) 1 მლ და ზომავენ გამოსხივების ინტენსივობას.

ბორის შემცველობას ანგარიშობენ საკალიბრო მრუდის მიხედვით.

E. D. OZIASHVILI, K. E. ESAKIYA, I. S. STATNIKOVA

THE EXPRESS METHOD OF BORON DETERMINATION IN BOROCONTAINING ALLOYS

Summary

The aim of the present work is the working out of express and selective way of borate-ions determination in borocontaining materials in the presence of cationites (Eu^{3+} , Zr^{4+} , Ni^{2+} , Mg^{2+}), allowing to preclude the application of poisonous substance (methanol), hydrogen, acetylene, expensive apparatus, produced by foreign firms, at smaltenious increase of sensitivity.

This aim in view is reached by photometry on the flame photometer of PHM-U4-I type with the use of propane — butan — air-flame and addition of ferric ions solution into the sample.

The optimal quantity of ferric, increasing the sensitivity of boron determination, is 20 mkg/cm.³

ஐந்தாம் பகுதி — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. William J., Maesck, Maxine E. Kussy, Burton E. Ginther, Vernon Wheeler and James E. Rein. Anal. Chem., 1963, 35, 62—65.
 2. Agazzi E. J. Analytical Chemistry, 1967, 39, 2, 169—171.
 3. Fornwalt D. E. Analytica Chemica Acta, 1957, 17, 597—603.
 4. Коровин В. А., Калинин Н. М. Теплоэнергетика, 1977, 5, 25—27.
-



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124:541.127.7

Ц. А. ТУГУШИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, А. О. ТОНОЯН, Д. Ш. АХОБАДЗЕ,
А. М. АЛЬЯНОВ, Л. К. ДЖАНИАШВИЛИ

О КИНЕТИКЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИМЕТИЛТРИФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА

При получении органосилоксановых эластомеров важнейшей реакцией является полимеризация органоциклоксиланов. Этим методом отечественная промышленность выпускает ряд марок органосилоксановых эластомеров [1], среди которых немаловажное значение имеет полиметилфенилсилоксан (СКТМФ), обладающий повышенной тепло- и морозостойкостью. Эластомер СКТМФ получают полимеризацией метилфенилциклоксиланов. Однако в литературе практически отсутствуют сведения по изучению кинетических закономерностей получения полиметилфенилсилоксанов.

Методом изотермической калориметрии нами изучена кинетика анионной полимеризации триметилтрифенилциклоктрисилоксана (МФЦ), полученного по методике [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики полимеризации использовали изотермический дифференциальный калориметр ДАК-1—1. Измерения проводили в режиме непосредственной регистрации ЭДС измерительной термобатарей. Константы калориметра $r/d=6,3 \cdot 10^{-2}$ — $6,8 \cdot 10^{-2}$ Дж/м.с; $m/g=9,4$ — $11,3$ Дж/м. Расчет тепловыделения проводили по формуле Тиана:

$$W = VA + cd\Delta|dt$$

Полимеризацию проводили в стеклянных пробирках длиной 50 мм и диаметром 8,6 мм.

В пробирку загружали циклический мономер и растворитель.

Отдельно к специальному калориметрическому шприцу прикрепляли тонкостенный стеклянный шарик, заполненный раствором инициатора и вставляли его в ампулу с мономером и растворителем. Конструкция шприца с длинным поршневым стержнем, выходящим из калориметрической ячейки наружу, позволяет после установления температурного режима системы и выхода калориметра на рабочий режим (на шкале самописца вертикальная прямая линия) разбивать шарик с инициатором. Это дает возможность фиксировать начало полимеризации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика тепловыделения при полимеризации триметилтрифенилциклоктрисилоксана (МФЦ) под действием спиртового раствора едкого калия при температуре 180° представлена на рис. 1 и 2. При этом, сопоставление предельного тепловыделения с конечным выходом полимера показывает, что наблюдается линейная зависимость, не исходя-

щая из начала координат. Отсечение отрезка на ось ординат, по всей вероятности, связано с экзотермической реакцией иницирования. Взаимодействие КОН с мономером протекает на начальных стадиях

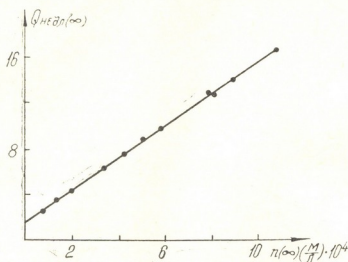


Рис. 1. Зависимость общего количества выделившегося тепла ($Q_{\text{набл.}\infty}$) от выхода полимера $\Pi(\infty)$

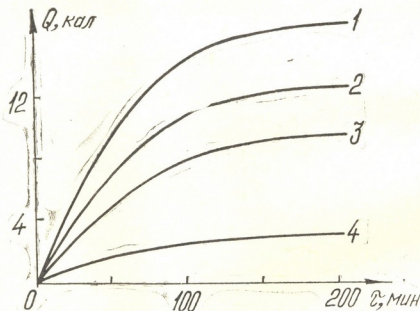


Рис. 2. Кинетические кривые тепловыделения при начальной концентрации инициатора $K_0 = 0,15 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ и $M_0 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$; 1,23(1); 0,92(2); 0,61(3); 0,15(4);

процесса и вносит определенный вклад в суммарное тепловыделение. Действительно, если балансное уравнение для выделившегося количества тепла представить в виде:

$$Q_{\text{набл.}} = q_1 \Pi + q_2 K \quad (1),$$

где $Q_{\text{набл.}}$ — экспериментально измеряемое тепловыделение, Π и K — текущие концентрации полимера и инициатора, q_1 , q_2 — тепловые эффекты полимеризации и иницирования соответственно.

Для предельной глубины превращения из (1) получается:

$$Q_{\text{набл.}}^{(\infty)} = q_1 \pi^{(\infty)} + q_2 K_0 \quad (11)$$

Сопоставление выражения (11) с экспериментальными данными (рис. 3) показывает хорошее соответствие; при этом значения q_1 и q_2 соответственно равны $(13800 \pm 500) \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ и $(11000 \pm 500) \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$.

Из анализа кинетических кривых рис. 1—3 следует, что порядок реакции по мономеру и инициатору равен единице. Выход полимера зависит от начальной концентрации инициатора и лишь при его кон-

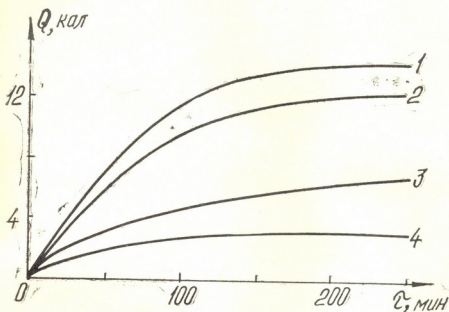


Рис. 3. Кинетика тепловыделения при полимеризации МФЦ/ $M_0 = 0,92$ $\left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$ под действием раствора едкого кали в спирте при начальной концентрации инициатора K_0 $\left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$:
0,15(1); 0,113(2); 0,037(3); 0,015(4).

центрации не менее $0,15 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, независимо от количества исходного мо-

номера, наблюдается полное превращение мономера в полимер. Аналогичный характер кинетических кривых наблюдается и при 150° . Полученные экспериментальные данные как и при полимеризации тиенилсодержащих циклосилоксанов [3, 4] свидетельствуют о наличии в изучаемой системе мономолекулярной гибели растущих цепей. Поэтому кинетика полимеризации МФЦ под действием КОН схематически может быть представлена следующим образом:



где K и M — инициатор и мономер, A^* — активный центр полимеризации, A — дезактивированная форма растущей цепи, K_u , K_p , $K_{об}$ — константы скоростей соответствующих реакций.

Из схемы (2) следует следующая система кинетических уравнений:

$$\frac{dK}{dt} = -K_u KM \quad (3);$$

$$\frac{dA^*}{dt} = K_u KM - K_{об} A^* \quad (4);$$

$$\frac{dM}{dt} = -K_u KM - K_p A^* M \quad (5);$$

$$\frac{dA}{dt} = K_{об} A^* \quad (6)$$

Кинетическим уравнениям (3)–(6) соответствуют балансные соотношения

$$M_0 - M = \Pi; \quad K_0 - K = A^* + A \quad (7)$$

С учетом того, что инициатор расходуется на начальных стадиях полимеризации, решением систем (3)–(7) является:

$$K = K_0 e^{-K_u M_0 t}$$

$$A = A_0 \left(1 - e^{-K_{об} t} \right) + \frac{K_{об} K_0}{K_u M_0 - K_{об}} \left(e^{-K_u M_0 t} - e^{-K_{об} t} \right) \quad (8)$$

$$A^* = \frac{K_u M_0 K_0}{K_u M_0 - K_{об}} \left(e^{-K_{об} t} - e^{-K_u M_0 t} \right)$$

$$M = M_0 \exp \left[\frac{K_p K_0}{K_u M_0 - K_{об}} \left(1 - e^{-K_u M_0 t} \right) - \frac{K_p K_u M_0 K_0}{(K_u M_0 - K_{об}) K_{об}} \left(1 - e^{-K_{об} t} \right) \right]$$

Теперь, учитывая (1), (3) ÷ (8) для кинетики начальной скорости тепловыделения, получим:

$$Q_{набл.} = q_1 M_0 \left\{ 1 - \exp \left[\frac{K_p K_0}{K_u M_0 - K_{об}} \left(1 - e^{-K_u M_0 t} \right) - \frac{K_p K_u M_0 K_0}{(K_u M_0 - K_{об}) K_{об}} \left(1 - e^{-K_{об} t} \right) \right] \right\} + q_2 K_0 \left(1 - e^{-K_u M_0 t} \right) \quad (9)$$

$$\left(\frac{dQ_{набл.}}{dt} \right)_0 = (q_1 + q_2) K_u K_0 M_0 \quad (10)$$

При $t \rightarrow \infty$ из выражения (9) для общего количества тепла, выделившегося в конце полимеризации, имеем:

$$Q_{набл.}^{\infty} = q_1 M_0 \left[1 - \exp \left(\frac{K_p K_0}{K_u M_0 - K_{об}} - \frac{K_p K_u M_0 K_0}{(K_u M_0 - K_{об}) K_{об}} \right) \right] + q_2 K_0 \quad (11)$$

Анализ показывает, что экспериментальные данные хорошо описываются полученными выражениями при некотором их упрощении, т. е. при условии $K_u M_0 \gg K_{об}$, поэтому (9) и (11) окончательно можно переписать:

$$\ln y_1 = \ln \left\{ \ln \left[1 - \frac{Q_{набл.}}{q_1 M_0} \left(1 - e^{-K_u M_0 t} \right) + \frac{K_p K_0}{K_{об}} \right] \right\} = \ln \frac{K_p K_0}{K_{об}} - K_{об} t \quad (12)$$

$$\ln y_2 = n \left[1 - \frac{Q_{\text{набл.}}}{q_1 M_0} + \frac{q_2 K_0}{q_1 M_0} \right] = \frac{K_p}{K_{06}} K_0$$

Сопоставление соотношения (10) и (13) с экспериментальными данными приведено на рис. 4 и 5. Как видно, начальные скорости

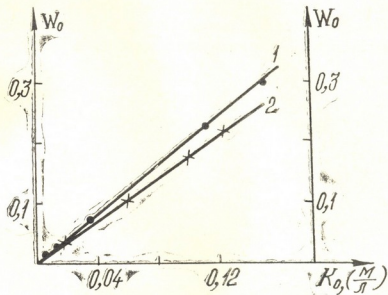


Рис. 4. Зависимость начальной скорости тепловыделения от начальной концентрации инициатора.

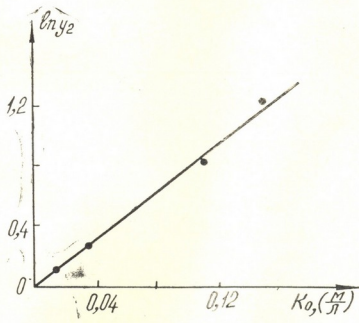


Рис. 5. Зависимости, полученные в координатах выражения (13)

и предельные значения тепловыделения соответствуют зависимостям (10) и (13). Значения $K_u, \frac{K_p}{K_{06}}$, определенные по данным рис. 4 и 5, соответственно равны $0,08 \frac{\text{л}}{\text{м. с.}}$ и $7,6 \frac{\text{л}}{\text{м. с.}}$.

Полученные значения K_u и $\frac{K_p}{K_{об.}}$ позволяют использовать выраже-

ние (12) для описания кинетических кривых. На рис. 6 представлены линейные анаморфозы кинетических кривых рис. 2 и 3, полученные по выражению (12). Из рис. 6 видно, что в соответствии с (12) наклон угла не зависит от начальной концентрации мономера (кр. 1) и инициатора (кр. 1—4), тогда как отсекаемый по оси ординат отрезок зависит от начальной концентрации инициатора. Значение константы скорости обрыва цепей ($K_{об.}$), по данным рис. 6, равно $1,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{м. с.}}$.

С учетом этого, значение константы скорости роста цепей $K_p = 1,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{м.с.}}$.

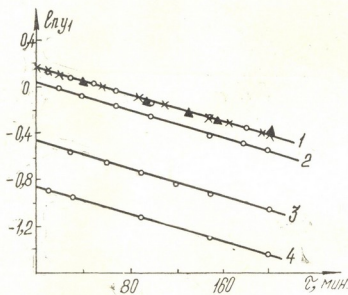


Рис. 6. Линейная анаморфоза кинетических кривых, полученная в координатах выражения (12).

Аналогичным образом определены значения K_u , K_p , $K_{об.}$, при температуре 150°C , которые соответственно равны $5,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{м. с.}}$, $1,03 \cdot$

$10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{м. с.}}$, $4,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{л}}{\text{м. с.}}$. По полученным значениям констант скоростей

оценочные значения энергии активации для реакции роста, мономолекулярного обрыва и иницирования соответственно равны $6,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$; $4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$;

$7 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Более высокое значение энергии активации константы скорости роста относительно константы мономолекулярного обрыва цепей объясняется тем фактом, что при температуре 150° при концентрациях инициатора $0,15 \frac{\text{моль}}{\text{литр}}$ глубина превращения не доходит до полной конверсии мономера.



Таким образом, качественное и количественное согласие кинетической схемы (2) с наблюдаемыми экспериментальными закономерностями полимеризации МФЦ под действием спиртового раствора едкого кали, свидетельствует в пользу общеизвестного механизма анионной полимеризации органоциклоксиланов [5].

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 22.12.1989

ც. ტულუში, ლ. ხანანაშვილი, ა. ტონოიანი, დ. ახობაძე, ა. ალიანოვი,
ლ. ჯანიასვილი

ტრიმეთილტრიფენილციკლოტრილოქსანის ანიონური
პოლიმერიზაციის კინეტიკის შესახებ

რეზიუმე

იზოთერმული კალორიმეტრული მეთოდით შესწავლილია ტრიმეთილტრიფენილციკლოტრილოქსანის პოლიმერიზაციის კინეტიკა სპირტიანი ტუტის ხსნარის მოქმედებისას.

ნაჩვენებია, რომ სითბურ ეფექტს ინიცირების სტადიაზე გახსაკუთრებული წვლილი შეაქვს სითბოს გამოყოფის კინეტიკაში; განსაზღვრულია ინიცირებისა და რეაქციის სითბური ეფექტის მნიშვნელობა.

შესაბამისი რეაქციებისათვის შეფასებულია აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობა.

Ts. A. TUGUSHI, L. M. KHANANASHVILI, A. O. TONUYAN, D. Sh. AKHOBADZE,
A. M. AL'YANOV, L. K. JANIASHVILI

ANIONIC POLYMERIZATION OF TRIMETHYLTRIPHENYLCYCLO-
TRISILOXANE

Summary

Kinetics of trimethyltriphenylcyclotrisiloxane polymerization has been studied by isothermic calorimetry, in the media of alcoholic solution of potassium hydroxide.

The interaction of KOH with the cycle, proceeding on the initial stage, is shown to favour to overall heat-release.

The yield of polymer depends on the initial concentration and only, if its'not less than 0,15 mol./l., a complete reduction of monomer into polymer takes place, not depending on the quantity of the initial cycle. The values of activation energies for the initiation reaction, the values of growth and monomolecular chain interruption, at trimethyltriphenylcyclotrisiloxan-polymerization has been estimated by values of velocity constants.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983, с. 217.
2. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Химия, 1968, с. 402.
3. Маркарашвили Э. Г., Давтян С. П., Вардосанидзе Ц. П., Тонოიანი А. О., Хананашვილი Л. М. Кინეტიკა და კატალიზ, 1989, ტ. 30, ნაკ. 2, ს. 351—356.
4. Маркарашვილი Э. Г., Давтян С. П., Вардосанидзе Ц. П., Тонოიანი А. О., Хананашვილი Л. М. Кინეტიკა და კატალიზ, 1989, ტ. 30, ნაკ. 2, ს. 357—361.
5. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими цепями молекул. М.: Химия, 1962, с. 17.

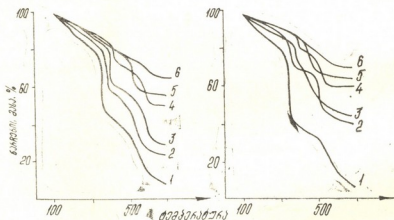
უკ 678. 652

ბ. პაპავა, ბ. მბელაძე, ნ. ფხააძე, ზ. მოლოდინაშვილი,
 ბ. კვანტრიშვილი, თ. აბაშიძე

**თერმულად დაუშავებელი დიატომიტის ბაზაზე მიღებული
 ამინოალასტის კოლიმარული კომპოზიციების თერმომანვითი
 მესტრუქცია**

დიატომიტის ბაზაზე მიღებული ამინოალასტის პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის კვლევამ გვიჩვენა, რომ როდესაც კომპოზიციის დიატომიტის შემცველობა სჭარბობს 40% (მას), იზრდება მელამინფორმალდეჰიდური ოლიგომერის გამყარების სიჩქარე და სიღრმე (1).

კომპოზიციის თერმოქანცვით მდგრადობაზე დიატომიტის გავლენის კვლევა გარკვეულ მეცნიერულ და პრაქტიკულ ინტერესს შეადგენს. გამოკვლეული იყო როგორც გაუმყარებელი, ასევე წინასწარ გამყარებული კომპოზიციები.



ნახ. 1. გაუმყარებელი პოლიმერული კომპოზიციების დინამური თერმოგრაჟიმეტრული ანალიზის (პაერზე) მრუდები: კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობა 1) — 0 მას. %, 2) — 20 მას. %, 3) — 40 მას. %, 4) — 50 მას. %, 5) — 60 მას. %, 6) — 70 მას. % (აქ და შემდგომ ტემპერატურის აწვეის სიჩქარე — 5°/წთ.)

ნახ. 2. წინასწარ გამყარებული პოლიმერული კომპოზიციების დინამური თერმოგრაჟიმეტრული ანალიზის (პაერზე) მრუდები: კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობა 1) — 0 მას. %, 2) — 20 მას. %, 3) — 40 მას. %, 4) — 50 მას. %, 5) — 60 მას. %, 6) — 70 მას. %

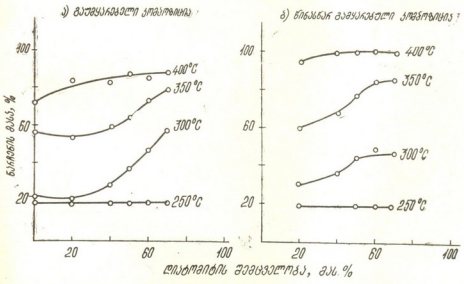
ნახ. 1 წარმოდგენილია მელამინფორმალდეჰიდური ოლიგომერისა და მის ბაზაზე მიღებული გაუმყარებელი კომპოზიციების თერმოგრაჟიმეტრული მრუდები დიატომიტის სხვადასხვა შემცველობით (20—70% მას.).

როგორც ნახაზიდან ჩანს, უკვე 100°-დან შეიძინევა კომპოზიციის მასის შემცირება, რაც განპირობებულია მეთილოლის ჯგუფების ურთიერთმოქმედების რეაქციის მიმდინარეობით და ფორმალდეჰიდისა და წყლის გამოყოფით,

ხოლო უფრო მაღალ ტემპერატურაზე მეთილენთერული ჯგუფების წარმოქმნით, მათი შემდგომი გარდაქმნით მეთილენურ ჯგუფებად და ფორმალდეჰიდის გამოყოფით. მაღალ ტემპერატურაზე უკვე ვითარდება დესტრუქციული პროცესები.

კომპოზიციაში დიატომიტის სხვადასხვა რაოდენობის შემცველობისაგან დამოკიდებულებით, 375—400° ინტერვალში მეთილენური ჯგუფების დაჟანგვით ჩქარდება დესტრუქციული პროცესები, რასაც თან სდევს მასის ინტენსიური შემცირება. ტემპერატურის შემდგომი გადიდებით ჟანგვის პროცესი გრძელდება, რაც განპირობებულია უფრო სტაბილური მეთილენური ფრაგმენტების დაჟანგვით.

ნახ. 2 მოყვანილია წინასწარ გამყარებული კომპოზიციების თერმოგრაფიკული მრუდები. როგორც ნახაზიდან ჩანს, კომპოზიციის მასის შემცირება, ინტენსიურ დაშლამდე, მნიშვნელოვნად უფრო დაბალია, რაც იმით აიხსნება, რომ კონდენსაციის პროცესი და რეაქციის დაბალმოლეკულური პროდუქტის გამოყოფა პრაქტიკულად უკვე დამთავრებულია. ცხადია, როგორც ოლიგომერის, ასევე კომპოზიციის წინასწარი გამყარების დროს კონდენსაციის პროცესი, მეთილენთერული ბმების გაწყვეტა, კონდენსაციის პროდუქტების — ფორმალდეჰიდისა და წყლის გამოყოფა მთლიანად არ მთავრდება, ვინაიდან სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნა გამყარების პროცესში ქმნის წინააღმდეგობას ფუნქციონალური, რეაქციის უნარის მქონე ჯგუფების ურთიერთქმედებისათვის. ამის გამო, შემდგომში ეს პროცესი გრძელდება დესტრუქციის პროცესის პარალელურად.



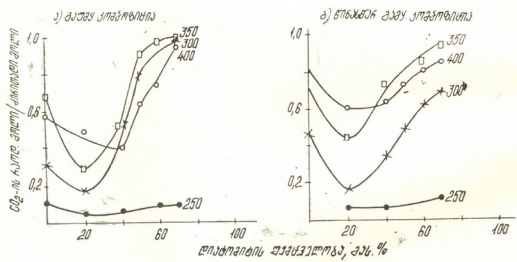
ნახ. 3. ა) გაუმყარებელი, ბ) წინასწარ გამყარებული პოლიმერული კომპოზიციების თერმული დესტრუქციის პროცესში მასის შემცირების დამოკიდებულება დიატომიტის შემცველობისაგან

მასის ინტენსიური შემცირება შეიმჩნევა ტემპერატურის უფრო დაბალ ინტერვალში, სახელობრ 350—370°, რაც, როგორც ჩანს, განპირობებულია იმით, რომ მიწოდებული სითბო აღარ იხარჯება რეაქციის უნარის მქონე ჯგუფების კონდენსაციის პროცესზე და რეაქციის დროს წარმოქმნილ დაბალმოლეკულური პროდუქტების გამოყოფაზე.

პროცესის უფრო ღრმად შესწავლის მიზნით ჩატარდა, როგორც გაუმყარებელი, ასევე წინასწარ გამყარებული კომპოზიციების თერმოჟანგვითი დესტრუქცია იზოთერმულ პირობებში (250, 300, 350 და 400°), მშრალი გასუფთა-

ვებული ჟანგბადის გარემოში, 275 მმ. ვ. წ. წნევაზე რაც შესაბამება ოლიგომერის ან პოლიმერის ერთ რგოლზე ჟანგბადის სამმაგ რაოდენობას. კომპოზიციის თერმოდეგრაციაზე დიატომიტის გავლენის შესაფასებლად შინაბრუნებელი ჟანგბადისა და გამოყოფილი ნახშირბადის ოქსიდების რაოდენობას ვუკავშირებდით მხოლოდ ოლიგომერის წონას, ვინაიდან კომპოზიციის მასაზე გავლის შემთხვევაში მასში ჟანგვისადმი ინერტული დიატომიტის შემცველობის ზრდასთან ერთად მივიღებდით ჟანგვის პროდუქტების უფრო დაბალ მაჩვენებელს, რაც არასწორ წარმოდგენას შეგვიქმნიდა კომპოზიციის თერმოჟანგვითი სტაბილურობის შესახებ.

ნახ. 3. მოცემულია დიატომიტის სხვადასხვა რაოდენობის შემცველი, როგორც წინასწარ გამყარებული, ასევე გაუმყარებელი კომპოზიციების თერმული ჟანგვის პროცესში მასის შემცირების შესახებ მონაცემები. ნახაზიდან ჩანს, რომ 300° ტემპერატურაზე დიატომიტის გავლენა კომპოზიციაზე ვლინდება, როდესაც მასში დიატომიტის შემცველობა სჭარბობს 40% (მას.). როგორც გაუმყარებელი, ასევე წინასწარ გამყარებული კომპოზიციებისათვის მასის შემცირების სიდიდე თანაბარია. 350° ტემპერატურიდან გამყარებული კომპოზიციის მასის შემცირება რამდენადმე მაღალია გაუმყარებელ კომპოზიციასთან შედარებით. 400° ტემპერატურაზე გამყარებულ კომპოზიციებში შემცველი მთლიანად იშლება და მასის შემცირება აღარ არის დამოკიდებული კომპოზიციაში დიატომიტის შემცველობაზე. გაუმყარებელ კომპოზიციებში კი მასის მაქსიმალური შემცირება 85%-ს აღწევს, რაც შესაძლებელია აიხსნას გამყარების პროცესში რალაც დეფექტური წარმონაქმნების გაჩენით, აგრეთვე იმით,



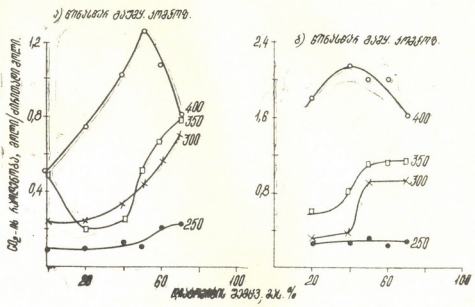
ნახ. 4. ა) გაუმყარებელი, ბ) წინასწარ გამყარებული პოლიმერული კომპოზიციების თერმული დესტრუქციის პროცესში გამოყოფილი ნახშირბადის (IV) ოქსიდის რაოდენობის დამოკიდებულება დიატომიტის შემცველობისაგან

რომ ზემოაღნიშნული დროის განმავლობაში ოლიგომერების სტრუქტურირების პროცესები არ არის დასრულებული.

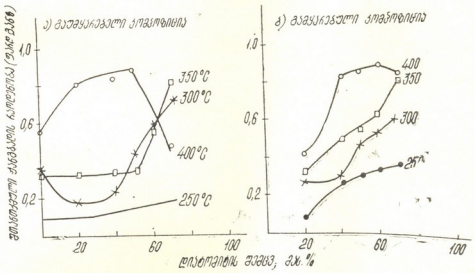
შესწავლილია ჟანგვის პროცესში წარმოქმნილი ნახშირბადის ოქსიდების რაოდენობის დამოკიდებულება კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობაზე. გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ 20% (მას.) დიატომიტის შემცველი პოლიმერული კომპოზიციის თერმოდესტრუქციის დროს გამოყოფილი ნახშირბადის ოქსიდის რაოდენობა ნაკლებია, ვიდრე ოლიგომერის დესტრუქციის შემთხვევაში გვაქვს. კომპოზიციაში დიატომიტის შემცველობის გაზრდა 40% (მას.) იწვევს

მათი თერმული დესტრუქციის პროცესში ნახშირბადის ოქსიდის რაოდენობის გაზრდას. ანალოგიური ტენდენცია აღინიშნება წინასწარ გამყარებული კომპოზიციების თერმული დესტრუქციის პროცესში (ნახ. 4).

წინასწარ გამყარებული კომპოზიციების თერმული ჟანგვის პროცესში გამოყოფილი ნახშირბადის დიოქსიდის რაოდენობის მატება მათში დიატომიტის შემცველობისაგან დამოკიდებულებით, აგრეთვე მიუთითებს დიატომიტის



ნახ. 5. ა) გაუმყარებელი, ბ) წინასწარ გამყარებული პოლიმერული კომპოზიციების თერმული დესტრუქციის პროცესში გამოყოფილი ნახშირბადის (IV) ოქსიდის რაოდენობის დამოკიდებულება დიატომიტის შემცველობისაგან



ნახ. 6. ა) გაუმყარებელი, ბ) წინასწარ გამყარებული პოლიმერული კომპოზიციების თერმული დესტრუქციის პროცესში შთანთქმული ჟანგბადის რაოდენობის (ფარდობითი განზ.) დამოკიდებულება დიატომიტის შემცველობისაგან

40% (მას.)-ის ზევით შემცველობისას თერმული დაჟანგვის რეაქციების ინტენსივობის გაზრდაზე. როგორც წინა შემთხვევაში, წინასწარ გამყარებული კომპოზიციების დაჟანგვისას წარმოიქმნება ნახშირბადის დიოქსიდის გაცილებით მეტი რაოდენობა (იხ. ნახ. 5).



ნახ. 6 მოცემულია შთანთქმული ენგბადის რაოდენობის დამოკიდებულება კომპოზიციის შედგენილობაზე. 400° ტემპერატურის გამოკლებით, როცა დამოკიდებულების მრუდი ვადის მაქსიმუმზე, კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობის 40% (მას.)-ის ზევით ვადიდებისას შთანთქმული ენგბადის რაოდენობა იზრდება, რაც აიხსნება დიატომიტის ფორიანობით.

მიღებული მონაცემების განზოგადოების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ როგორც წინასწარ გამყარებულ, ასევე გაუმყარებელ პოლიმერულ კომპოზიციებს გააჩნიათ მალალი თერმული ენგვითი სტაბილურობა სუფთა ოლიგომერებთან შედარებით. ივლისხმება კომპოზიციები, რომლებშიც დიატომიტის შემცველობა არ აღემატება 40% (მას.)-ს. კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობის გაზრდა 40% (მას.)-ზე მეტად იწვევს თერმულ დაენგვისადმი კომპოზიციის სტაბილურობის მნიშვნელოვან შემცირებას.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელქიშვილის სახელობის ფიზიკური და
ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 28.04.1989

Г. Ш. ПАПАВА, Б. М. МГЕЛАДЗЕ, Н. С. ПХАКАДЗЕ, З. П. МОЛОДИНАШВИЛИ,
Г. Э. КВАНТРИШВИЛИ, Л. Г. АБАШИДЗЕ

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АМИНОПЛАСТА НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО ДИАТОМИТА

Резюме

Исследована термоокислительная деструкция полимерной композиции аминопласта на основе меламиноформальдегидного олигомера и диатомита. Показано, что, как предварительно отвержденные, так и неотвержденные полимерные композиции, содержащие 20—40 масс% диатомита, обладают повышенной термоокислительной стабильностью по сравнению с чистым олигомером. Дальнейшее увеличение содержания диатомита в композиции приводит к значительному снижению стойкости к термоокислению.

G. Sh. PAPAVA, B. M. MGELADZE, N. S. PKHAKADZE, Z. P. MOLODINASHVILI
G. E. KVANTRISHVILI, L. G. ABASHIDZE

THERMOOXIDIZING DESTRUCTION OF AMINOPLAST POLYMER COMPOSITION ON THE BASIS OF THERMALLY TREATED DIATOMITE

Summary

Thermooxidizing destruction of aminoplast polymer composition has been investigated on the basis of melaminoformaldehyde oligomer and diatomite.

It is shown, that preliminarily hardened polymer compositions, as well as nonhardened, containing 20—40% of diatomite, have higher thermooxidizing stability, if compared with pure oligomer.

The subsequent increase of diatomite content in the composition results in significant decrease of stability to thermooxidizing.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мгеладзе Б. М., Папава Г. Ш., Пхакадзе Н. С., Квантришвили Г. Э., Дохтуришвили Н. С., Майсурадзе Н. А., Тезисы докл. на XII международном микросимпозиуме «Поликонденсация», ГДР, апрель, 1989.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7.206.1

Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Г. В. ЦАГАРЕИШВИЛИ, М. Ч. ТУШИШВИЛИ

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СУБОКСИДА БОРА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Возрастающее использование субоксида бора (B_6O) в различных областях современной техники обуславливает необходимость создания банка данных по его основным термическим и упругим характеристикам. К настоящему времени экспериментально определены значения его стандартной энтальпии образования [1, 2] и упругих свойств при 298 К [3], а также исследованы нами в соавторстве энтальпии ($H_f - H_0$) и теплоемкости C_p B_6O при низких (15—310 К) и высоких (298—800 К) температурах (табл. 1 и 2) с использованием соответственно вакуумного адиабатического калориметра (импульсный ввод тепла) и массивного калориметра с изотермической оболочкой (метод смешения).

Тепловое расширение субоксида бора в интервале температур 300—1173 К экспериментально изучено в работе [3] при помощи высокоточного кварцевого дилатометра. Авторы этой работы приводят лишь график температурной зависимости относительного линейного удлинения ($\Delta L/L_{300}$) B_6O , и какие-либо другие данные по его тепловому расширению в ней отсутствуют. Поэтому в настоящей работе мы задались целью на основании приведенного в [3] графика функции $\Delta L/L_{300} = (L_T - L_{300})/L_{300} = f(T)$ получить данные по термическому коэффициенту объемного расширения (α) субоксида бора в интервале температур 0—1200 К.

Обработку полученных в [3] экспериментальных данных по $\Delta L/L_{300} = f(T)$ для B_6O проводили с помощью разработанной нами методики, в основе которой лежит уравнение, выражающее связь между истинными и средними значениями коэффициентов термического расширения.

Вначале из приведенного в [3] графика $\Delta L/L_{300} = f(T)$ были отсчитаны значения функции $\Delta L/L_{300}$ в интервале 300—1173 К с шагом 100°, и на их основании вычислены величины среднего значения термического коэффициента линейного расширения ($\bar{\alpha}_L$) B_6O из соотношения

$$\bar{\alpha}_L = (L_T - L_{300}) / L_{300} (T - 300) \quad (1)$$

Далее строили график функции $\bar{\alpha}_L = f(T)$, проводили сглаженную кривую, которая была с достаточной высокой точностью аппроксимирована полиномом следующего вида:

$$\bar{\alpha}_L \cdot 10^6 = 5,01 + 1,35 \cdot 10^{-3} T - 0,824 \cdot 10^{-3} T^{-1} \quad (2)$$

Переход от функции $\bar{\alpha}_L = f_1(T)$ к функции $\alpha_L = f_2(T)$, выражающей зависимость истинного термического коэффициента расширения (α_L) B_6O от температуры, осуществляли с использованием точного математического выражения



$$\alpha_L = \bar{\alpha}_L + (T - 300)(\partial \bar{\alpha}_L / \partial T)_p \quad (3)$$

Следовательно, дифференцируя (2) по T и подставляя полученное уравнение $(\partial \bar{\alpha}_L / \partial T)_p = f(T)$ и (2) в (3), находим

$$\alpha_L \cdot 10^6 = 4,61 + 2,70 \cdot 10^{-3} T - 2,45 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (4)$$

Комбинируя уравнения (1) и (2), будем иметь

$$(\Delta L / L_{300}) \cdot 10^2 = 4,61 \cdot 10^{-4} T + 1,35 \cdot 10^{-7} T^2 + 24,5 T^{-1} - 0,2327 \quad (5)$$

Таблица 1

Значения величин C_p , $\bar{\alpha}_L$, α_L , $\Delta L / L_{300}$ и V субоксида бора в интервале температур 298—1200 К

T, К	$\frac{C_p, \text{ кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\Delta L}{L_{300}} \cdot 10^2$	$\bar{\alpha}_L \cdot 10^6$ К ⁻¹	$\alpha_L \cdot 10^6$ К ⁻¹	$\frac{V, \text{ см}^3}{\text{моль}}$	$\alpha \cdot 10^6$ К ⁻¹
298	17,76	=	2,65	2,65	31,102	7,95
300	—	0	2,67	2,70	—	8,10
400	25,33	0,0346	3,49	4,16	31,135	12,48
500	30,97	0,0806	4,04	4,98	31,178	14,94
600	35,92	6,1333	4,45	5,55	31,227	16,65
700	40,55	0,1912	4,78	6,00	31,281	18,00
800	44,99	0,253	5,06	6,39	31,339	19,17
900	49,634	0,319	5,31	6,74	31,400	20,22
1000	53,63	0,388	5,54	7,07	31,464	21,21
1100	57,87	0,460	5,75	7,38	41,031	22,14
1200	62,08	0,535	5,94	7,68	31,829	23,04

В табл. 1 приведены рассчитанные из уравнений (2), (4) и (5) значения функций $\bar{\alpha}_L$, α_L и $\Delta L / L_{300}$ для В₂О в интервале температур 298—1200 К, а также даны величины его термического коэффициента объемного расширения (α), вычисленные из соотношения: $\alpha = 3\alpha_L$.

Низкотемпературное (T < 298 К) тепловое расширение субоксида бора экспериментально не изучено. Поэтому нами предпринята попытка рассчитать его кривую $\alpha = f(T)$ в интервале 0—298 К с помощью предложенного в [4] следующего квазитермодинамического соотношения:

$$\alpha = \alpha_{298,15} (C_{p,298,15}) \exp [D (H_T - H_{298,15})], \quad (6)$$

где D—индивидуальная постоянная кристалла в интервале от 0 К до точки его плавления, значение которой определяется из соотношения

$$D = C_p^{-1} [(\partial \ln \alpha / \partial T)_p - (\partial \ln C_p / \partial T)_p] \quad (7)$$

Используя данные $\alpha(T)$ (табл. 1) и $C_p(T)$ (табл. 2), для субоксида бора при 1000 К находим $D = -6,18 \cdot 10^{-6}$ моль/кал.

Так как для B_6O $\alpha_{298} = 7,95 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (табл. 1) и $C_{p298} = 17,76$ кал/моль. К, то уравнение (6) примет вид

$$\alpha = 0,447 \cdot 10^{-6} C_p \exp[-6,18 \cdot 10^{-6} (H_T - H_{298,15})] \quad (8)$$

Таблица 2

Значения величин C_p , $H_T - H_0$, α и V субоксида бора в интервале температур 20—298 К

T, К	C_p , кал/моль, К	$H_T - H_0$, кал/моль	$\alpha \cdot 10^6$ К ⁻¹	V, см ³ /моль
20	0,0336	0,1893	0,0152	
30	0,0871	0,7716	0,0394	
40	0,1629	1,9673	0,0737	
50	0,297	4,219	0,1343	31,07
60	0,489	8,102	0,221	
70	0,738	14,19	0,334	
80	1,043	23,04	0,472	
90	1,412	35,24	0,638	
100	1,852	51,51	0,837	31,076
120	2,925	98,85	1,322	
140	4,238	170,11	1,915	
160	5,752	269,60	2,597	
180	7,419	401,2	3,347	
200	9,184	567,0	4,139	31,083
220	10,99	768,5	4,947	
240	12,80	1006,5	5,75	
260	14,56	1280,5	6,53	
273,15	15,68	1479,0	7,03	
280	16,26	1589,0	7,28	
298,15	17,76	1898,0	7,95	31,102

В табл. 2 приведены рассчитанные из (8) значения α субоксида бора в интервале 20—298 К. При этом данные по функциям $C_p(T)$ и $H_T - H_{298,15} = f(T)$ брались из табл. 1 и 2. На рис. 1 изображена функция $\alpha = f(T)$ для B_6O в интервале 20—1200 К.

Расчет значений мольного объема V B_6O при низких температурах производили с помощью соотношения [4]

$$V = V_{298} [1 + \alpha (H_T - H_{298,15}) / C_p], \quad (9)$$

а при высоких температурах использовано уравнение

$$V = V_{298} [1 + 3(L_T - L_{298}) / L_{298}]. \quad (10)$$

Полученные из выражений (9) и (10) величины V для субоксида бора в интервале 20—1200 К приведены в табл. 1 и 2.

Субоксид бора является структурным аналогом карбида бора и основным структурным элементом строения его решетки является

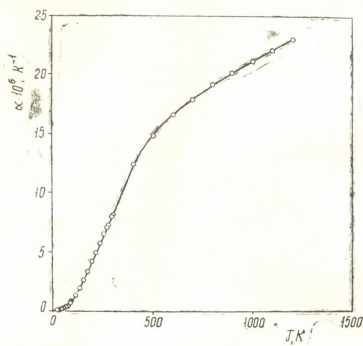


Рис. 1. Зависимость термического коэффициента объемного расширения субоксида бора от T в широком интервале температур.

икосаэдр—полиэдр из 12 атомов бора, как в кристаллической решетке α - и β -ромбоэдрического бора. Поэтому значения их термического коэффициента объемного расширения почти совпадают, в частности при 298 К согласно данным литературы $\alpha_{298}(B_4C) = 7,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [5] и $\alpha_{298}(\beta\text{—бора}) = 10,86 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [6], а $\alpha_{298}(B_6O)$ (по данным настоящей работы) = $7,95 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Институт металлургии им. Ф. И. Тавадзе
АН Грузии

Поступило 10.09.1989

დ. ცაგარეიშვილი, ზ. ცაგარეიშვილი, მ. თუშუიშვილი

ბორის სუბოქსიდის სითბური გაფართოვება ტემპერატურის ფართო ინტერვალში

რეზიუმე

ლიტერატურაში არსებული ექსპერიმენტული მონაცემები ბორის სუბოქსიდის B_6O მაღალტემპერატურული ხაზობრივი სითბური გაფართოების შესახებ დამუშავებულია ახალი მეთოდით, რომელსაც საფუძვლად უდევს გაფართოების თერმული კოეფიციენტის ჰერმარიტი და საშუალო სიდიდეებს შორის ურთიერთკავშირის გამომხატველი განტოლება. ბორის სუბოქსიდის მოცულობითი გაფართოების თერმული კოეფიციენტის (α) დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან (T) 298—1200 К ტემპერატურულ ინტერვალში გამოისახება შემდეგი მრავალწევრით:

$$\alpha \cdot 10^6 (K^{-1}) = 3\alpha_L \cdot 10^6 (K^{-1}) = 13,83 + 8,10 \cdot 10^{-3} T - 7,35 \cdot 10^{-5} T^2$$

კვანთერმოდინამიკური განტოლების გამოყენებით გაანგარიშებულია α (T) ფუნქციის მნიშვნელობები 20—298 К ტემპერატურულ შუალედში.

THERMAL EXPANSION OF BORON SUBOXIDE IN THE
 WIDE RANGE OF TEMPERATURES

Summary

The available (in the literature) experimental data on high-temperature linear thermal expansion of boron suboxide (B_2O_3) have been treated by means of the new method, based on the equation expressing relationship between the true and average values of the thermal expansion coefficient. The temperature (T) dependence of volume thermal expansion coefficient (α) of boron suboxide in the temperature range 298—1200K can be expressed by the following polynom:

$$\alpha \cdot 10^6 (K^{-1}) = 3\alpha_L \cdot 10^6 (K^{-1}) = 13,83 + 8,10 \cdot 10^{-3} T - 7,35 \cdot 10^{-5} T^2$$

The values of $\alpha = f(T)$ function have been determined in the temperature range 20—298K using quasithermodynamic equation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Petrak D. R., Ruh R., Goosy B. F. J. Nat. Bull. of Standards (Special Publication), 1972, 364, 605—611.
2. Макаров В. С., Угай Я. А. J. Less-Common Metals, 1986, 197, 3, 277—281.
3. Petrak D. R., Ruh R., Atkins G. R. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1974, 53, 8. 569—573.
4. Цагарейшვილი Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
5. Кислый П. С., Кизенкова М. А., Бондарчук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора, Киев: Наукова думка, 1988.
6. Цагарейшვილი Г. В., Цагарейшვილი Д. Ш. Термические и упругие свойства бора, Тбилиси: Мецниереба, 1990.



უაკ 539 . 234 : 541 . 124

ბ. ბაბრატიშვილი, ი. ნახუცრიშვილი

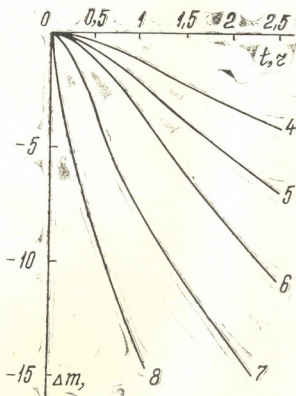
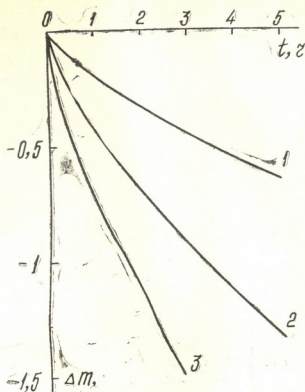
**გერმანიუმის ურთიერთქმედება ჰიდრაზინის ორთქლთან
და რეაქციის სუბლიმირებადი პროდუქტების თვისებები**

გერმანიუმის ნიტრიდისა და ოქსინიტრიდის თხელი ფირები უკანასკნელ წლებში სულ უფრო და უფრო ფართო გამოყენებას პოულობენ ნახევარგამტარული ხელსაწყოებისა და ინტეგრალური სქემების ტექნოლოგიაში. Ge_3N_4 -ის ფირების მიღების გავრცელებული მეთოდი ემყარება გერმანიუმის აზოტირებას ჰიდრაზინის ორთქლის საშუალებით, რა დროსაც ხორციელდება გერმანიუმის ზედაპირზე ნიტრიდის წარმოქმნა მისი ერთდროული სუბლიმაციით რეაქტორის ცივ ზონაში მოთავსებულ საფენზე [1]. ამ რეაქციის მექანიზმი ჩვენს მიერ არის დადგენილი [2]. ჰიდრაზინში წყლის შერევა იწვევს რეაქციის ხასიათის არსებითად შეცვლას და შესაბამის ცვლილებებს მისი პროდუქტების კონდენსატში, რომელიც მდიდრდება ჟანგბადით ჰიდრაზინში წყლის კონცენტრაციის ზრდის შესაბამისად [3].

ჩვენს მიერ $600-800^{\circ}$ ტემპერატურულ უბანში გამოკვლეულია $p-Ge <III>$ (ხვედრითი წინააღმდეგობა $0,1 \text{ } \Omega \times \text{სმ}$)-ის ურთიერთქმედების კინეტიკა წყლიანი ჰიდრაზინის (15 მოლ. % H_2O) ორთქლთან და რეაქციის პროდუქტების სუბლიმაციის შედეგად მიღებული ფირების თვისებები. კინეტიკური გაზომვები ტარდებოდა ნიმუშის უწყვეტი აწონვის მეთოდით ვაკუუმ-სისტემაში ჩამონტაჟებულ მიკროსასწორზე მასის ცვლილების ავტომატური ელექტრომაგნიტური კომპენსაციით (სასწორის მგრძნობიარობა — 10^{-6} გ).

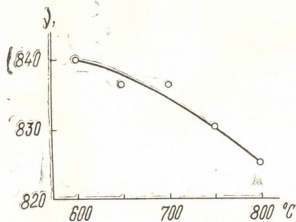
გერმანიუმისა და ჰიდრაზინის ორთქლის ურთიერთქმედების კინეტიკური მრუდები (ნიმუშის მასის ცვლილება — დრო) წარმოდგენილია სურ. 1, საიდანაც ჩანს, რომ $600-650^{\circ}$ და $650-800^{\circ}$ ტემპერატურულ უბნებში მრუდები განსხვავებული ფორმისაა, რაც შეიძლება დავუკავშიროთ აღნიშნულ ტემპერატურულ ინტერვალებში რეაქციის განსხვავებულ ხასიათს.

ნაჩვენებია [2], რომ გერმანიუმის ურთიერთქმედებისას უწყლო ჰიდრაზინის ორთქლთან მისი ზედაპირის აზოტირება ხორციელდება ჰიდრაზინის დაშ-



სურ. 1. გერმანიუმისა და წყლიანი პილრაზინის ორთქლის ურთიერთ-
ქმედების კინეტიკური მრუდები: 1—600, 2—625, 3—650(ა) 4—675,
5—700, 6—750, 7—775 და 8—800° (ბ) ტემპერატურებზე

ლის პროდუქტების მეშვეობით. წყლიანი ჰიდრაზინის ორთქლში აზოტირების პარალელურად მიმდინარეობს გერმანიუმის დაქანგვის პროცესი ჰიდრაზინის შემავალი წყლის ორთქლით, რაც მტკიცდება რეაქციის სუბლიმირებული პროდუქტის ოქე-სპექტროსკოპიული ანალიზით, რომლის თანახმადაც იგი წარმოადგენს გერმანიუმის ოქსინიტრიდს ($\text{Ge}_3\text{N}_{4-x}\text{O}_{1.5x}$) [3]. ამასთან, დაბალტემპერატურულ უბანში ($600-650^\circ$) გადამწყვეტ როლს ასრულებს გერმანიუმის დაქანგვის პროცესი აქროლადი ოქსიდის წარმოქმნით, რაზეც მიუთითებს ნიმუშის მასის მონოტონური შემცირება (სურ. 1 ა). ამ პროცესის აქტივაციის ენერგია, კინეტიკური მონაცემების თანახმად, შეადგენს 45 კკალ/მოლ და უახლოვდება GeO -ს აორთქლების სიბოზს მნიშვნელობას [4]. სურ. 1ბ მოყვანილი კინეტიკური მრუდების შედარებით რთული ფორმა გვაძლევს საშუალებას ვივარაუდოთ, რომ 650° -ს ზევით აზოტირებისა და დაქანგვის პარალელურად მიმდინარე პროცესებიდან თანდათანობით უფრო შესამჩნევი ხდება აზოტირების რეაქცია.

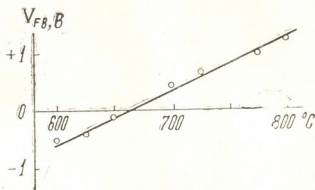


სურ. 2. გერმანიუმის ოქსინიტრიდის ფირების ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმის სიხშირის ლამოკიდებულება ფირის მიღების ტემპერატურაზე

ზემოთ თქმულის დასადასტურებლად შეიძლება გამოდგეს სუბლიმირებული ფირების ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრის გამოკვლევის შედეგები. $\text{Ge}(\text{N}_{4-x}\text{O}_x)$ ტეტრაედრების ვალენტური რხევის მაქსიმუმის მდებარეობა $600-800^\circ$ ტემპერატურულ ინტერვალში მიღებული გერმანიუმის ოქსინიტრიდის ფირებში იცვლება $840-825$ სმ⁻¹ ფარგლებში (სურ. 2). მაქსიმუმის განანაცვლება დაბალი სიხშირეებისაკენ მიუთითებს ჟანგბადის შემცველობის შემცირებას ფირებში მათი მიღების ტემპერატურის ზრდასთან ერთად [5].

გერმანიუმის ოქსინიტრიდის შედგენილობის ცვლილება ფირის მიღების ტემპერატურის ცვლილების გავლენით აისახება მათ ელექტროფიზიკურ თვისებებზე, კერძოდ $\text{Al}-\text{Ge}_3\text{N}_{4-x}\text{O}_{1.5x}-\text{Si}$ სტრუქტურის მდნ (მეტალ-დიელექტრიკ-ნახევარგამტარი) სისტემის ვოლტ-ფარადულ მახასიათებლებზე. სურ. 3-ზე წარმოდგენილია მდნ სტრუქტურის ბრტყელი ზონების ძაბვის (VFB) დამოკიდებულება გერმანიუმის ოქსინიტრიდის მიღების ტემპერატურაზე (VFB ახასიათებს მუხტს დიელექტრიკის საზღვარზე ნახევარგამტართან). როგორც სურათიდან ჩანს, $600-650^\circ$ უბანში მიღებული ფირებისათვის VFB უარყოფითია, ხოლო უფრო მაღალ ტემპერატურებზე დადებით მნიშვნელობებს აღ-

წევს. ეს იმაზე მიუთითებს, რომ დიელექტრიკის სასაზღვრო უბანი ნახევარგამტართან პირველ შემთხვევაში დამუხტულია დადებითად (მუხტის სიმკვრივე $N_{FB} = 2.1 \times 10^{11} \text{ სმ}^{-2}$), ხოლო მეორეში — უარყოფითად ($N_{FB} = 6.3 \times 10^{11} \text{ სმ}^{-2}$). ჩვენს მიერ ადრე ნაჩვენები იყო, რომ გერმანიუმის ნიტრიდის ბაზაზე დამზადებულ მდნ სტრუქტურებს ახასიათებს დადებითი V_{FB} [6], ხოლო რაც შეეხება ოქსიდურ ფირებს, მათში V_{FB} უარყოფითია [7]. ამრიგად შეგვიძლია



სურ. 3. $\text{Al}-\text{Ge}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_{1.5x}-\text{Si}$ სტრუქტურაში ბრტყელი ზონების ძაბვის დამოკიდებულება გერმანიუმის ოქსინიტრიდის ფირის მიღების ტემპერატურაზე

დავასკვნათ, რომ 600—650° ინტერვალში მიღებული გერმანიუმის ოქსინიტრიდის ფირები გამდიდრებულია ქანგბადით, ხოლო 650—800°-ზე მიღებულები — აზოტით. უნდა აღინიშნოს, რომ სურ. 3 გამოსახული დამოკიდებულება $V_{FB}-T$ გადის ნულზე დაახლოებით იმავე ტემპერატურულ წერტილში, რომელშიაც კინეტიკური მრუდების ფორმის ცვლილება გვაქვს (სურ. 1).

დასასრულს უნდა აღინიშნოს, რომ დიელექტრიკ-ნახევარგამტარის საზღვარზე მუხტის ნიშნისა და სიდიდის რეგულირებას თეორიულთან ერთად მნიშვნელოვანი გამოყენებითი ღირებულებაც გააჩნია „ნორმალურად ღია“ და „ნორმალურად ჩაკეტილი“ მდნ ტრანზისტორების რეალიზაციის თვალსაზრისით, რომლებიც შესაბამისად დენის მატარებლებით არჩის გალარიების ან გამდიდრების რეჟიმში მუშაობენ.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის
კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

შემოსულია 16.10.1989

Г. Д. БАГРАТИШВИЛИ, И. Г. НАХУЦРИШВИЛИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕРМАНИЯ С ПАРАМИ ГИДРАЗИНА И СВОЙСТВА СУБЛИМИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Резюме

В интервале температур 600—800° исследованы кинетика взаимодействия $p-\text{Ge}[\text{III}]$ (удельное сопротивление 0,1 ом·см) с парами влажного гидразина (15 мол. % H_2O , $p_D^{20} = 1, 463$) и свойства сублимированных продуктов реакции.

Показано, что в областях температур 600—650° и 650—800° кинетика реакции имеет различный характер: в первой области происходит окисление германия парами воды, содержащихся в гидразине, а во второй — азотирование германия парами гидразина.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что с повышением температуры реакции в пленках сублимата ее продуктов, представляющем собой оксинитрид германия ($\text{Ge}_3\text{N}_4 \cdot x\text{O}_{1,5x}$), уменьшается содержание кислорода.

Исследованы вольт-фарадные характеристики металл-диэлектрик-полупроводник (МДП)-структур $\text{Al} - \text{Ge}_3\text{N}_4 \cdot x\text{O}_{1,5x} - \text{Si}$. Показано, что напряжение плоских зон для структур с оксинитридом германия, полученном в температурном интервале 600—650°, отрицательно, а для структур с оксинитридом, полученном при 650—800° — положительно. Этот факт также указывает на обогащение кислородом оксинитрида германия, полученного при низких температурах реакции.

BAGRATISHVILI G. D. NAKHUTSRISHVILI I. G.

INTERACTION OF GERMANIUM WITH HIDRAZINE VAPOUR AND THE PROPERTIES OF THE SUBLIMATE PRODUCTS OF REACTION

Summary

Kinetics of the interaction of germanium with hydrazine vapour at 600° has been studied as well as infrared absorption spectrum and electrophysical properties of thin films of germanium oxynitride, the result product of the reaction. It is shown, that the films, which have been obtained in the temperature range 600 — 650° — are enriched with oxygen, and those at 650 — 800° — with nitrogen. The possibility of sign and value regulation of electric charge on germanium oxynitride-silicium dividing surface has been established. It is shown, that kinetics of the reaction differs in character in the given temperature ranges.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Bagratishvili G. D., Janelidze R. B., Kurdiani N. I., Sak-saganskii O. V. Phys stat. sol. (a), 1976, 36, 1, 73.
2. Арсламбеков В. А., Багратишвили Г. Д., Джанелидзе Р. Б., Ментешавили З. Р., Нахуцришвили И. Г. Сообщения АН ГССР, 1988, т. 130, 2, 337.
3. Арсламбеков В. А., Багратишвили Г. Д., Ментешавили З. Р., Мосидзе Л. Н., Нахуцришвили И. Г. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1988, 14, 4, 307.
4. Inoue M. Japan I. Appl. Phys. 1972, 11, 8, 1147.
5. Bagratishvili G. D., Janelidze G. B., Jishlashvili D. A. Phys. Stat. sol. (a), 1983, 78, 2, 391.
6. Багратишвили Г. Д., Джанелидзе Р. Б., Джишншавили Д. А., Пискановский Л. В. Сообщения АН ГССР, 1980, 99, 3, 641.
7. Майссел Л. В. кн.: Технология тонких пленок, М.: Советское радио, 1977, 1, 405.

УДК 541.15;541.28

Т. В. ЦЕЦХЛАДЗЕ, Р. Е. САЛУКВАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНЫХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ «ГОРЯЧИХ» АТОМОВ ТРИТИЯ

Одним из методов установления «горячей» или тепловой природы реакций энергичных атомов трития является введение в зону реакции инертных замедлителей He, Ne, Ar и др.

Столкновение трития с замедляющей средой приводит к снижению средней энергии горячих атомов. Вместе с тем, поскольку реакции трития с молекулой RH (например, C_2H_6), приводят к образованию нескольких меченых продуктов, образующихся при разных энергиях налетающей частицы, то может наблюдаться также зависимость относительного сечения образования индивидуальных веществ от энергетического спектра трития.

Таким образом, влияние замедлителя может проявиться как в уменьшении суммарного выхода меченых «горячих» продуктов, так и в изменении дифференциального сечения образования каждого из них.

В настоящее время внимание исследователей привлечено к реакциям высокоэнергетических атомов трития в гетерогенных условиях. При воздействии больших потоков атомов водорода на поверхность твердых тел наблюдаются процессы физического распыления, а также химической эрозии [1]. Последняя проявляется в образовании соединений изотопов водорода с поверхностью твердого тела [2]. Механизм химической эрозии подробно исследуется как с научной, так и с практической точек зрения [3—5].

Опыты с адсорбированными на различных твердых телах углеводородами, естественно, не являются адекватной моделью для описания процессов, происходящих при химической эрозии поверхности конструкционных материалов (графитов, карбида бора, углеситаллов, керамики), применяемых в различных ядерных и прототипах термоядерных установок, в первую очередь потому, что в этих установках процессы происходят в условиях глубокого вакуума, исключающего наличие газовых пленок. Однако наблюдение реакции трития с адсорбированными углеводородами позволяет, используя адсорбированный газ как индикатор взаимодействия, прийти к некоторым заключениям о характере процессов, протекающих на поверхности твердых тел, облучаемых потоками изотопов водорода.

Структурные характеристики твердых тел и, в частности, их пористость, влияют на течение реакций горячих атомов трития [6, 7]. Эта зависимость была качественно объяснена диссипацией энергии возбуждения образующихся меченых молекул [8]. Однако можно представить альтернативную точку зрения, рассматривая реакции трития с адсорбированным на поверхности веществом и с самой поверхностью, как реакции заторможенных в твердом теле атомов трития, диффундирующих к поверхности или в поры твердого тела и реагирующих с газом по механизму гетерогенных каталитических реакций, механизм элементарного акта которых существенно отличается от механизма «горячих» реакций трития. В частности, каталитические реак-

ции, являясь реакциями «тепловых» атомов трития, не должны зависеть от его первоначального энергетического спектра.

Для выяснения вопроса о природе гетерогенных реакций трития в данной работе были предприняты опыты с различными инертными замедлителями. В качестве твердого тела был применен цеолит NaA без связующих добавок. NaA обладает однородной пористой структурой с диаметром пор порядка 11,2 Å и диаметром входных окешек ~4 Å. Реакции «горячих» атомов трития на поверхности NaA весьма своеобразны. В первую очередь, примечательно отсутствие радикальных продуктов выхода реакций трития с адсорбированным газом. Десорбированный с поверхности газ содержит практически только продукты, характерные для «горячего» мечения [9, 10]. Однако вопрос о механизме их возникновения все же остается открытым.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика работы подробно описана в [11]. Для получения трития использовались реакции ${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$. В кварцевые ампулы, объемом 10—12 см³, помещался 1 г цеолита NaA и напускалось 3 тора ${}^3\text{He}$, а также этан (~400 тор). В ампулы помещалось 3 мг йода. При комнатной температуре в ампулы напускались разные количества газов, ампулы отпайивались при охлаждении жидким азотом и облучались на реакторе ИФ АН Грузии флюенсом 10^{16} н·см⁻² тепловых нейтронов в течение двух часов.

Анализ продуктов взаимодействия проводился на комбинированной радиогазохроматографической установке. Изменение относительного выхода НТ и C₂H₅T, а также суммарного выхода меченых продуктов взаимодействия отражало влияние замедлителя на энергетическое распределение «горячих» атомов трития, поскольку атомы трития тепловой энергии акцептировались йодом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

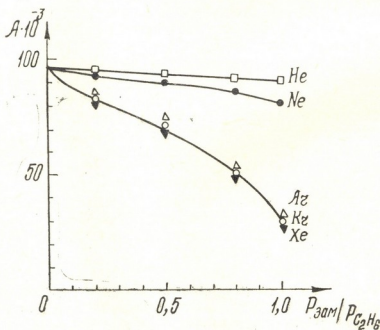


Рис. 1. Зависимость суммарного выхода меченых горячих продуктов от соотношения давлений замедлителя и этана □—He, ●—Ne, △—Ar, ○—Kr, ◊—Xe.

На рис. 1 показана зависимость суммарного выхода меченых горячих продуктов от соотношения давлений замедлитель/этан. Для



трех замедлителей — Ar, Kr и Xe получены хорошо совпадающие результаты: по мере увеличения количества замедлителя суммарный выход «горячих» продуктов значительно уменьшается. Причиной этому обстоятельству должно быть уменьшение доли высокоэнергетических атомов трития, способных вступить с этаном в реакции горячего взаимодействия. Таким образом, эти данные показывают, что гетерогенные реакции трития в основном протекают по механизму «горячего» мечення. Если бы выход реакции определялся тепловыми радикалами, участвующими в радиационно-химических реакциях на поверхности, то по мере возрастания концентрации замедлителя, выход меченых продуктов должен был бы увеличиться.

Таблица 1

Реакции трития с этаном на поверхности NaA. Источник трития ^3He (п,р)T

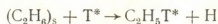
Облученный образец	Абс. активность продуктов, имп/см ² х 10					Отношение HT/RT	Суммарная активн., x 10 ⁻³
	HT	CH ₃ T	C ₂ H ₅ T	C ₃	C ₄		
C ₂ H ₆ (газ)	54,0	4,0	26,0	7,0	2,0	2,0	98,0
C ₂ H ₆ +NaA	28,0	8,6	68,8	—	—	0,4	105,0
C ₂ H ₆ +NaA+I ₂	15,0	6,8	75,2	—	—	0,2	97,0

В таблице 1 приводятся данные о реакции трития в различных условиях. Сравнивая вторую и третью строки, можно заключить, что доля «тепловых» реакций невелика и на поверхности NaA составляет 8—10%. Однако по мере увеличения количества замедлителя доля акцептированных атомов трития увеличивается и составляет около двух третей потока, что приводит к соответствующему уменьшению суммарного выхода (рис. 1).

Примечательно влияние замедлителей на относительный выход радиоводорода и меченого этана (рис. 2). Как видно из графика, увеличение замедлителя существенно влияет на выход радиоводорода. По-видимому, реакция отрыва водорода на поверхности



протекает при более высоком значении энергии трития, чем реакция внедрения



Аналогичные факты наблюдались в газовой среде. В ряде работ [12] косвенно было показано, что оптимальное значение энергии трития в реакциях внедрения трития составляет 5 эВ, в то время как для реакции отрыва оно близко к 10 эВ.

В подобных же опытах с замедлителем Ar и акцептором йодом на поверхности силикагеля при возрастании замедлителя наблюдалось значительное уменьшение выхода C₂H₅T по сравнению с выходом радиоводорода [8]. Такая разница в результатах на SiO₂ и NaA объясняется активным участием силанольных групп силикагеля, претерпевающих реакцию отрыва с образованием HT [13]. Как известно, NaA, в отличие от силикагеля, обладает очень малой концентрацией гидроксильных групп [14].

Суммируя описываемые опыты, можно заключить, что реакции атомов трития с этаном на поверхности NaA происходят в двух различных интервалах энергии трития. Хотя полученные в данной работе результаты ни в коей мере недостаточны для описания механизма горячего взаимодействия трития с адсорбированным газом, однако,

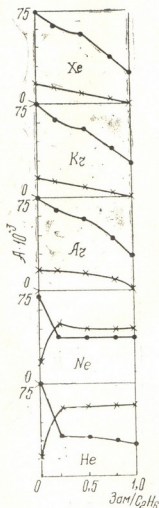


Рис. 2. Зависимость выхода меченого тритием этана (·) и меченого водорода (x) в присутствии акцептора (йод) от отношения давлений замедлителя и этана

нет основания считать, что элементарный акт взаимодействия в гетерогенных условиях отличается от такового в газовой фазе. Различие в реакциях трития в газовой фазе и на поверхности проявляется на втором этапе взаимодействия — после образования возбужденных молекул $C_2H_5T^*$ и HT^* .

Институт физики АН Грузии

Поступило 11.12.1989

* Авторы благодарят персонал реактора ИФ АН Грузии за облучение образцов.

ინერტული შემნელელების გავლენა ტრიტიუმის „ცხელი“
ატომების ჰეტეროგენულ რეაქციაზე

რეზიუმე

გამოკვლეულია ინერტული შემნელელების გავლენა ტრიტიუმის რეაქციებზე ცეოლით NaA-ს ზედაპირზე.

ჩაჩვენებია, რომ მყარი ტანის ზედაპირზე მიმდინარეობს ორი ტიპის რეაქცია — წყალბადის მოხლეჩისა და ჩანაცვლების. ორივე პროცესი დამოკიდებულია ზედაპირზე დაცემული ტრიტიუმის ატომის ენერგიაზე. მათი ალბათობა მცირდება ინერტული შემნელელების თანაობისას, რაც მიგვანიშნებს რეაქციის „ცხელ“ მექანიზმზე.

ინდივიდუალური პროდუქტების გამოსავლის დამოკიდებულება შემნელელების კონცენტრაციაზე მიუთითებს ამგვარი რეაქციებისათვის სხვადასხვა ოპტიმალური ენერგიების არსებობაზე.

T. V. TSETSKHLADZE, R. E. SALUKVADZE

THE INFLUENCE OF INERT MODERATORS ON HETEROGENEOUS
REACTIONS OF "HOT" TRITIUM ATOMS

Summary

The influence of inert gases on the reactions of tritium on the surface of NaA zeolite has been investigated.

It is shown, that on the surface of a solid body two types of reactions take place. These are breaking loose and substitution of hydrogen. Both processes depend on the energy of tritium atoms incident on the surface and the probability of their occurrence decreases in the presence of inert moderator. This points to a hot mechanism of the reactions.

Different dependences of yields of the individual products on the moderator concentration are indicative of the existence of different optimum energies for the proceeding of their formation reactions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бушаров Н. П., Горбатов Е. А., Гусев В. М., Гусева М. И., Мартыненко Ю. В. Физика плазмы, 1976, вып. 4, 588.
2. Flaspamp et al. In Plasma-Wall Interaction. Pergamon Press, N-Y, 1977, 285.
3. Sputtering by Particle Bombardment 11, Ed. R. Behrish, N-Y., 1983, 91.
4. Цецхладзе Т. В., Черкезишвили Л. И., Чихладзе Л. А. Атомная энергия, 1988, 64, вып. 3, 206.
5. Барнов В. А., Бобохидзе К. Ш., Надирашвили Л. Ш., Цецхладзе Т. В. Атомная энергия, 1988, 64, 441.
6. Цецхладзе Т. В., Черкезишвили Л. И., Цибахашвили Н. Я. ЖФХ, 1984, 48, № 5, 1214.



7. Tsetskhladze T. V., Cherkezishvili L. I., Tsibakhashvili N. I. The 5th Symposium on Rad. Chem., Budapest, 1982, 129.
8. Цецхладзе Т. В. Химические аспекты взаимодействия атомов отдачи трития с адсорбированным веществом и твердым телом. Тбилиси: Мецниереба, 1978, 40.
9. Цецхладзе Т. В., Барнов В. А., Черкезишвили Л. И. Радиохимия, 1966, 8, 591.
10. Барнов В. А., Цецхладзе Т. В. Радиохимия, 1982, 2, 264.
11. Цецхладзе Т. В., Цибахашвили Н. Я. ХВЭ, 1983, 17, № 1, 86.
12. Rowland S. F. Hot Atom Chemistry Status Report, YAEa, Vienna, 1976, 139.
13. Черкезишвили Л. И., Чихладзе Л. А. Ядерно-химические явления в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1980, 63.
14. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 110.

УДК 535.326

Л. И. НАДАРЕИШВИЛИ, И. А. СХИРТЛАДЗЕ, М. Я. ЧУБАВРИЯ,
И. С. ТОПУРИДЗЕ, В. В. ЛОБЖАНИДЗЕ, Л. Д. КЛИАШВИЛИ,
В. В. НИЖАРАДЗЕ, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ДЛИНОМЕРНЫХ ЗАГОТОВОК С ГРАДИЕНТОМ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Основные технологические операции получения полимерных селфоков — самофокусирующих устройств с радиальным градиентом коэффициента показателя преломления — включает три стадии: получение форполимерного стержня из мономера с высоким коэффициентом показателя преломления, диффузия в этот стержень мономера с низким коэффициентом показателя преломления и фиксация радиального градиента состава, обеспечивающая радиальный градиент коэффициента показателя преломления [1—5].

Однако такой метод изготовления селфоков обладает несколькими существенными недостатками: во-первых, в процессе диффузии практически невозможно реализовать произвольный, заранее заданный состав в заданных точках по радиусу селфока (распределение коэффициента показателя преломления по радиусу селфока должно быть параболическим, идеальным же является распределение показателя преломления по закону гиперболического секанса [5]), во-вторых, диаметр селфока ограничен альтернативными условиями: а) при низкой степени полимеризации, обеспечивающей возможность диффузии мономера на большую глубину, форполимерный стержень большого диаметра деформируется под влиянием собственной тяжести и после дополимеризации получается селфок с искаженным круговым сечением, ухудшающим его оптические свойства; б) при глубокой степени полимеризации в жестком полимерном стержне затруднена диффузия мономера и ширина участка с градиентом состава мала. Кроме этого, если форполимерный стержень представляет собой трехмерное, сшитое тело, то такой селфок, не обладая текучестью, не может служить в качестве заготовки для формирования оптических волокон.

Нами разработан метод получения цилиндрической длиномерной заготовки большого диаметра с заранее заданным радиальным распределением коэффициента показателя преломления на основе линейных полимеров и сополимера, из которой можно формировать оптические волокна.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ

В качестве исходных материалов служат два жидких мономера, например, метилметакрилат (или этилметакрилат) и стирол, которые при раздельной полимеризации образуют прозрачные гомополимеры с разными значениями коэффициента показателя преломления n_1 и n_2 , причем $n_2 > n_1$. Эти же мономеры при любом их объемном отношении образуют прозрачные сополимеры.

Готовится цилиндрический пруток радиусом R_1 из гомополимера с n_2 (рис. 1,а), и сополимерная лента с градиентом состава длиной L ,



Рис. 1. Стадии изготовления длиномерной цилиндрической заготовки; а — цилиндрический пруток из гомополимера с высоким значением коэффициента показателя преломления (n_2) и радиусом R_1 .

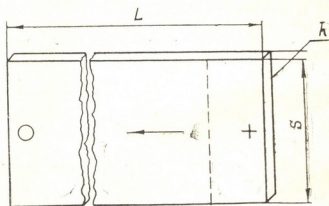


Рис. 1б—раскрученная сополимерная лента с заданными размерами (L , S , H), в одном конце которой преобладают структурные звенья с высоким значением коэффициента показателя преломления— n_2 (отмечен кружком), в другом — структурные звенья с низким значением коэффициента показателя преломления— n_1 (отмечен крестиком).

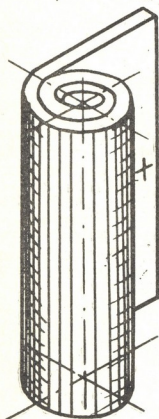


Рис. 1в — сополимерная лента, частично намотанная на цилиндрический пруток из гомополимера с того конца, в котором преобладают звенья с высоким значением коэффициента показателя преломления.

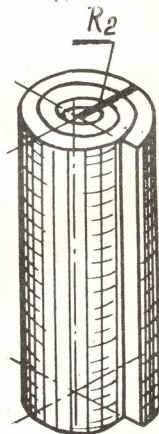


Рис. 1г—длинномерная цилиндрическая заготовка с заданными размерами и с заданным радиальным распределением коэффициента показателя преломления по радиусу R_2 .

шириной S и толщиной h (рис. 1,б). В одном конце ленты (отмечен крестиком) преобладают структурные звенья с n_1 , в другом (отмечен кружком) — с n_2 . Направление увеличения показателя преломления по длине L ленты от n_1 до n_2 показано стрелкой. По ширине S ленты (прерывистая линия) показатели преломления одинаковы (соотношение структурных звеньев с n_1 и n_2 одинаково).

Такую сополимерную ленту плотно наматывают на пруток из гомополимера с n_2 с того конца, в котором преобладает доля структурных звеньев с n_2 (рис. 1,в), после чего заготовку спекают. При этом по радиусу R_2 полученной цилиндрической заготовки (рис. 1,г) имеется заранее заданное распределение коэффициента показателя преломления.

Сополимерную ленту с заранее заданным профилем распределения показателя преломления получают при помощи устройства, принципиальная схема которого показана на рис. 2. В сосуды 1 и 2 через

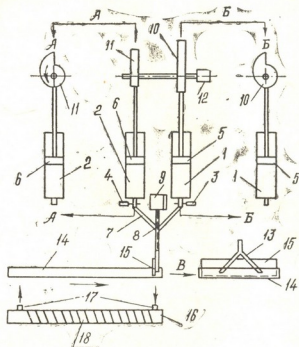


Рис. 2. Схема устройства для получения сополимерной ленты с заданным распределением коэффициента показателя преломления

краны 3 и 4 при помощи поршней 5 и 6 всасываются соответствующие мономеры, содержащие инициаторы полимеризации: в сосуд 1 — мономер с высоким коэффициентом показателя преломления, в сосуд 2 — мономер с низким коэффициентом показателя преломления. Закрываются краны 3 и 4 и к ним присоединяется тройник 7 со сместителем 8, соединенным с электродвигателем 9. Сосуды 1 и 2 поднимаются до соприкосновения поршней 5 и 6 с кулачками 10 и 11. При включении электродвигателя 12 кулачки 10 и 11, вращаясь в направлении, указанном стрелкой, перемещают вниз поршни 5 и 6, в результате чего из сосудов 1 и 2 вытекают соответствующие мономеры. Мономеры поступают в тройник 7, где перемешиваются червячным смесителем 8. Профиль кулачка 10 обеспечивает постепенное уменьшение скорости перемещения поршня 5, а профиль кулачка 11 — постепенное нарастание скорости перемещения поршня 6. Благодаря этому, в тройник 7 поступает смесь мономеров, в которой объемная доля мономера с высоким коэффициентом показателя преломления непрерывно убывает, а мономер с низким коэффициентом преломления — нарастает. Смесь мономеров через выходные штуцеры 13 поступает в форму

14, которая равномерно перемещается в направлении, указанном стрелкой. Ограничительная пластинка 15 способствует равномерному перераспределению смеси мономеров в зоне заполнения сосуда 14. Продолжительность поступления смеси мономеров в сосуд 14 равна продолжительности его перемещения на всю длину. После заполнения сосуда 14 выходные штуцеры 13 вместе с ограничительной пластинкой 15 приподнимаются, а сосуд 14 закрывается крышкой 16. Через одно из отверстий 17 в сосуд 14 впускают инертный газ. Далее проводят фото- или термополимеризацию смеси, включая обогрев 18.

ОСНОВАНИЕ МЕТОДА

Рассмотрим получение цилиндрической заготовки высотой S и радиусом R_2 . Заготовка представляет собой сополимерную ленту, намотанную на цилиндрический пруток из гомополимера радиусом R_1 . Профиль радиального градиента коэффициента показателя преломления n в заготовке имеет следующий вид (рис. 3).

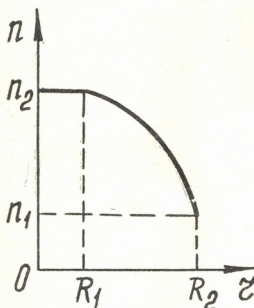


Рис. 3. Зависимость коэффициента преломления n от радиуса длиномерной цилиндрической заготовки z .

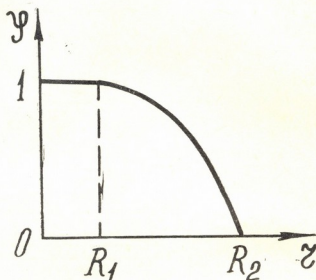


Рис. 4. Зависимость объемной доли φ компонента с высоким коэффициентом показателя преломления (n_2) от радиуса длиномерной цилиндрической заготовки z .

Выше было отмечено, что сополимер образуется из жидких мономеров, которые при отдельной полимеризации образуют полимеры с коэффициентом показателя преломления n_1 и n_2 , причем $n_2 > n_1$. Очевидно, что уменьшение n от центра заготовки к периферии (рис. 3) является следствием уменьшения в сополимерной ленте объемной доли заподимеризовавшегося компонента с высоким показателем преломления φ от 1 до 0 и соответствующего увеличения объемной доли заподимеризовавшегося компонента с низким коэффициентом показателя преломления $(1-\varphi)$. Поэтому ход кривой на рис. 3 не изменится, если на ординате вместо n отложить φ и точку n_2 совместить с точкой 100%-ного содержания компонента с n_2 , а точку n_1 — с точкой его нулевого содержания (рис. 4).

Действительно, будем считать, что среднее значение коэффициента показателя преломления в сополимере равно:

$$n = n_2 \varphi + n_1 (1 - \varphi) \quad (1)$$



В соотношении (1) подразумевается, что φ зависит от r , причем $0 \leq r \leq R_2$. Тогда соотношение (1) переписывается в виде:

$$n(r) = n_2 \varphi(r) + n_1 [1 - \varphi(r)] \quad (2)$$

Решая (2) относительно $\varphi(r)$, получим:

$$\varphi(r) = \frac{n(r) - n_1}{n_2 - n_1} \quad (3)$$

Понятно, что если с помощью рис. 3 и выражения (3) поточечно построить график $\varphi(r)$, получим кривую, представленную на рис. 4.

Если раскрутить цилиндрическую заготовку (рис. 1,а), то получим ленту длиной L , шириной S и толщиной h (рис. 1,б). Разность значений плотностей полимеров с высоким и низким значениями коэффициентов показателя преломления в соответствии с изменением состава сополимера по длине ленты должна привести к адекватному изменению толщины ленты. Однако, поскольку это изменение мало ввиду малой толщины ленты, толщина ленты h по всей длине принимается равномерной.

Намотанная лента представляет собой спираль. В первом приближении вместо спирали можно рассмотреть совокупности окружностей с переменным радиусом. Обозначим через l_k длину окружности k -того витка.

$$l_k = 2\pi (R_1 + kh) \quad (4)$$

Здесь k — номер витка и $k=1, 2, 3, \dots, i$

Полная длина раскрученной ленты равна:

$$L = \sum_{k=1}^m 2\pi (R_1 + kh) = 2\pi (mR_1 + h \frac{1+m}{2} m) \quad (5)$$

где m — количество витков и $m=1, 2, 3, \dots, i$

Точки, расположенные вдоль радиуса цилиндрической заготовки, в раскрученной ленте будут располагаться друг от друга на расстоянии шагом $2\pi (R_1 + kh)$.

На основе графика (рис. 4) с учетом (5) поточечно строим график $\varphi(l)$ и $1 - \varphi(l)$, где $0 \leq l \leq L$. Далее производим графическое интегрирование этих кривых. Получим графики $X_1(l)$ и $X_2(l)$, где X_1 и X_2 — максимальные относительные перемещения поршней, соответственно, в сосудах 1 и 2 (рис. 2).

Определим отношение:

$$\frac{X_1}{X_2} = Z \quad (6)$$

Вводим следующие обозначения:

ρ_1 (мон) и V_1 (мон) — соответственно, плотность и объем израсходованного мономера с коэффициентом показателя преломления n_1 ;

ρ_1 (пол) и V_1 (пол) — соответственно, плотность и объем образовавшегося из мономера с n_1 компонента в сополимере.

ρ_2 (мон) и V_2 (мон) — соответственно, плотность и объем израсходованного мономера с показателем преломления n_2 .

ρ_2 (пол) и V_2 (пол) — соответственно, плотность и объем образовавшегося из мономера с n_2 компонента в сополимере.

Понятно, что:

$$\rho_1 \text{ (мон)} \cdot V_1 \text{ (мон)} = \rho_1 \text{ (пол)} \cdot V_1 \text{ (пол)} \quad (7)$$

$$\rho_2 \text{ (мон)} \cdot V_2 \text{ (мон)} = \rho_2 \text{ (пол)} \cdot V_2 \text{ (пол)} \quad (8)$$

В свою очередь

$$V_1(\text{МОН}) = \pi R_3^2 X_2$$

$$V_2(\text{МОН}) = \pi R_3^2 X_1 = \pi R_3^2 X_2 Z$$

где R_3 — радиус сосудов 1 и 2 (рис. 2).

Объем сополимерной ленты равен:

$$LSh = V_1(\text{пол}) + V_2(\text{пол})$$

$$LSh = \pi R_3^2 X_2 \cdot \frac{\rho_1(\text{МОН})}{\rho_1(\text{пол})} + \pi R_3^2 Z \frac{\rho_2(\text{МОН})}{\rho_2(\text{пол})} \quad (10)$$

откуда

$$X_2 = \frac{LSh}{\pi R_3^2 \left[\frac{\rho_1(\text{МОН})}{\rho_1(\text{пол})} + Z \frac{\rho_2(\text{МОН})}{\rho_2(\text{пол})} \right]} \quad (11)$$

Зная X_2 , по уравнению (6) определяем X_1 .

Если пренебречь усадкой в процессе сополимеризации, выражение (11) примет вид:

$$X_2 = \frac{LSh}{\pi R_3^2 (1 + Z)} \quad (12)$$

Продолжительность движения поршней 5 и 6 в сосудах 1 и 2 (рис. 2) с мономерами равняется продолжительности перемещения сосуда 14 (рис. 2) с постоянной скоростью на расстояние L . Обозначим эту продолжительность через t_a .

Выбираем значение R_3 для сосудов 1 и 2 (рис. 2) и рассчитываем численные значения X_1 и X_2 .

Строим график функции $X_1(t)$ и $X_2(t)$, для чего на графике $X_1(1)$ и $X_2(1)$ значение L приравниваем к t_a .

Далее, для расчета профиля кулачков 10 и 11 (рис. 2), обеспечивающих изменяющееся во времени объемное соотношение мономеров в струе смеси, поступаем следующим образом. Допустим, что кулачки 10 и 11 делают один оборот за время $2t_a$. Выбираем окружность произвольного диаметра. Половину окружности делим на q частей и проводим радиусы. На продолжении радиуса, пересекающего окружность в точке 1, откладываем значения X_1 и X_2 для t_1 из графика $X_1(t)$ и $X_2(t)$. На продолжении радиуса, пересекающего окружность в точке 2 откладываем значения X_1 и X_2 для t_2 и т. д. Наконец, откладываем значения X_1 и X_2 для t_a . Концы отрезков соединяем кривой и получаем профили кулачков 10 и 11.

Таким образом, описанный метод позволяет получать полимерные цилиндры, из которых могут формироваться оптические стержни и волокна с наперед заданным радиальным распределением коэффициента показателя преломления, пригодные для переноса изображения.

Институт кибернетики АН Грузии

Поступило 13.10.89

ლ. ნაღარაძე, ი. სანიტაძე, მ. მუხამბია, ნ. თოფურია
ვ. ლომჯანიძე, ლ. კლინაძე, ზ. ნიჟარაძე, ა. ჯაფარიძე

გარდატეხის მარჯვენა მხარის მონაცემების მიხედვით ცილინდრული
კონსტრუქციის ნაშთების მიღების მეთოდი

რ ე ზ ე მ ე

სახობრივი გამკვირვალე პოლიმერების საფუძველზე დამუშავებულია წინასწარ დადგენილი ზომებისა და გარდატეხის მაჩვენებლის რადიალური განაწილების მქონე გრძელი ცილინდრული ნაშთების მიღების მეთოდი, რომლის ბისგანაც შეიძლება ოპტიკური ბოჭკოების ფორმირება. თანაპოლიმერული ლენ-

ტა, რომლის სიგრძეზე ერთი ბოლოდან მეორისაკენ მაღალი და დაბალი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე სტრუქტურული რგოლების თანაფარდობა იცვლება წინასწარ დადგენილი წესით, ეხვევა მაღალი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე პოლიმერისაგან დამზადებულ ღეროზე და შემდეგ ხდება შეცხობა. მოცემულია მეთოდის რაოდენობრივი აღწერა.

L. I. NADAREISHVILI, I. A. SKHIRTLDZE, M. I. CHUBABRIA,
N. S. TOPURIDZE, V. V. LOBZHANIDZE, L. D. KLDIASHVILI
Z. V. NIZHARADZE, K. G. JAPARIDZE

THE METHOD OF PRODUCTION OF POLYMERIC LONGDIMENSIONAL INTERMEDIATE PRODUCTS WITH REFRACTIVE INDEX GRADIENT

Summary

The production method of longdimensional cylindrical intermediate products with dimensions given beforehand and radial distribution of refractive index from which optical fibers can be shaped has been developed on the basis of linear transparent polymers. Copolymer tape, along which the ratio of structural components with high and low values of refractive index is changing according to the law given beforehand, is wound on the copolymer rod with high value of refractive index and then baked. The quantitative description of the method is given.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ohtsuka, J. Appl Phys. Letters, 23, 1973, 247.
2. Патент США № 3955015, 1973.
3. Iga K., Yamamoto, Appl. Opt., 1977, v. 16, № 15, p. 1305.
4. Полимеры и сополимеры стирола оптического назначения. Обз. информация, сер. Полимеризационные пластмассы. НИИТЭХИМ, Москва, 1984, стр. 27.
5. Бронфин Ф. Б., Ильин В. Г. ЖПС, 1973, т. 18, № 3, стр. 523.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 552.57

Н. Ш. ДЖИДЖЕИШВИЛИ, М. К. ДГЕБУАДЗЕ, Н. В. КЕЛБАКИАНИ,
М. П. МИНДЕЛИ, М. Г. КАПАНАДЗЕ

ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕЙ ТКИБУЛИ-ШАОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Организация рационального использования твердого топлива является важнейшей народнохозяйственной задачей, которая может быть решена наиболее эффективно при комплексном использовании и переработке углей и сопутствующих им при добыче минеральных компонентов.

При определении перспективных направлений комплексной переработки углей и углеотходов необходимо дифференцированно подходить к оценке потенциальных возможностей каждого угольного бассейна, учитывая при этом специфические свойства угля и потребности народного хозяйства в топливе и сырье. Соответственно, направления комплексного использования углей каждого бассейна будут различны, а критерием оценки должна быть народнохозяйственная эффективность технологических способов и приемов по сравнению с применением других источников сырья и энергии, а также аналогичных видов продукции [1].

Исходя из вышесказанного, проблема комплексного использования углей Ткибули-Шаорского бассейна в республике, имеющей ограниченные запасы органического сырья, приобретает первостепенное значение.

По петрографическим признакам и данным химических анализов Ткибули-Шаорские угли отнесены к маркам Г и Д. Ткибульские угли очень неоднородны. Это объясняется их сложным петрографическим составом. Влажность колеблется от 0,7 до 15%. Зольность составляет от 1,5 до 2,5% у витреновых включений, 5—20% — у клареновых углей. Дюреновые и липтобиолитовые угли более зольные. В них количество золы доходит до 35—40%. Зольность углисто-глинистых сланцев составляет 55%. Содержание летучих веществ в перерасчете на горячую массу угля для клареновых углей составляет 37—39%, дюреновых — 42—47%, ксиловитреновых — 42—52%. Большое влияние на завышенное количество летучих веществ в липтобиолитовых углях оказывает наличие кутинизированных элементов и смоляных телец (выход летучих из смоляных палочек равен 78,0%). Содержание общей серы колеблется от 0,2 до 10%, однако в среднем составляет 1,5%. Элементный состав для клареновых углей, с зольностью не выше 20%, составляет: С — 79—82%, Н — 5,3—5,4%, N — 1,4—1,8%, O — 0,5—1,5%.

В настоящее время определены следующие основные направления использования ткибульских углей: производство обогороженного твердого топлива, сжигание на месте для производства электроэнергии, получение синтетического жидкого топлива, использование отходов как обогащения, так и сжигания твердого топлива.

Ниже рассмотрена пригодность углей конкретных участков для указанных направлений.

Научные основы производства формованного кокса методом непрерывного коксования из газовых и слабоспекающихся ткибульских

углей были разработаны в ИНХЭЛ АН Грузии еще в 60-ые годы [2—4]. Разработанный институтом метод осваивался на Руставском металлургическом заводе в 1969—74 гг., где была сооружена опытная установка непрерывного коксования, производительностью 400 кг кокса в час. На основе проведенных на установке обширных исследований совместно с ВУХИН-ом были выданы исходные данные по проектированию опытно-промышленной установки по производству формованного металлургического кокса технико-экономический анализ которого показал, что экономический эффект производства может составить около 15 млн. руб. в год при окупаемости капиталовложений менее, чем за один год.

Следует отметить, что метод позволяет получить из мелких классов окискованное бездымное топливо и другие виды органических восстановителей [5].

Весьма перспективным, но пока не освоенным нашей промышленностью методом получения жидких продуктов из ткибульских углей является их гидрогенизация.

Угли Ткибули-Шаорского месторождения содержат значительное количество смоляных липтобиолитов, которые при обогащении переходят в концентрат и придают этим углям особые свойства. Смоляные липтобиолиты имеют повышенное содержание водорода (от 7 до 10%) и дают более высокий выход летучих веществ (79—82%), что является основным критерием при оценке угля как сырья для ожигения.

В настоящее время продолжаются работы по исследованию термоокислительной деструкции липтобиолита и его концентратов. Осуществлено получение рабдописито-фенольных прессованных порошков на полузаводской установке. Намечено использование высокосернистых липтобиолитовых концентратов в указанном технологическом процессе [6].

Метод гидрогенизации позволяет превращать уголь в высококачественное моторное горючее и получать сырье для органического синтеза, в том числе углеводороды, фенолы, азотистые основания и др. [7].

Все это обуславливает проведение работ в данном направлении на качественно новом уровне с учетом достижений по теории строения твердых топлив и их взаимосвязи с реакционной способностью.

Проблема комплексной переработки углей Ткибули-Шаорского бассейна в настоящее время ставит также вопрос об использовании отходов угледобычи и обогащения, образующихся в огромных количествах. Так только на ткибульской обогатительной фабрике отходы составляют 614 000 тонн в год, из них на месте используются 379 000 тонн, а 235 000 идет в отвал. Кроме того, в старых отвалах содержится 8 млн. тонн угольных отходов.

Следует подчеркнуть, что отходы угледобычи, обогащения и сжигания углей в настоящее время почти не используются, а поэтому включаются в категорию отходов промышленного производства и безвозвратно теряются. В связи с этим имеют место такие отрицательно-экономические последствия, как загрязнение окружающей среды, отчуждение сельскохозяйственных угодий для складирования, расход материальных средств на сбор и хранение и пр.

Наиболее проработанным направлением использования отходов обогащения углей за рубежом и в нашей стране является их переработка в строительные материалы [8, 9]. Если учесть, что использование их в строительстве автомобильных дорог, вместо специально добываемых пород, связано с большой эффективностью, как с экологической, так и с экономической точки зрения.

Исследования, проведенные в ИНХЭЛ АН Грузии совместно с кафедрой автомобильных дорог Грузинского технического университета, показали, что отходы угольных шахт Ткибульского месторождения вполне пригодны в качестве сырья для производства минерального по-

рошка, являющегося необходимым компонентом асфальтобетона (ГОСТ 9128—84). Асфальтобетон на основе минерального порошка из указанных отходов испытан как в полевых, так и в производственных условиях. Результаты испытания подтвердили повышенные транспортно-эксплуатационные свойства полученных асфальтобетонных покрытий [10, 11].

Хорошие результаты дали также лабораторные и полевые испытания отходов углеобогащения в смеси с другими отходами — бариевыми шламами, количество которых достигает 0,8 млн. тонн на территории Кутаисского литопонного завода и ежегодно увеличивается на 30 тыс. тонн. Использование этих шламов в дорожном строительстве также связано с большим экологическим и экономическим эффектом.

Следует отметить, что среди проблем, которые могут возникнуть в недалеком будущем достаточно остро — вопрос использования минеральной части ткибульских углей. Это связано с переходом в дальнейшем Руставского металлургического завода на электросталеплавильную технологию. В связи с этим, основная масса угля будет использоваться на энергетические нужды, в частности, в ТЭЦ.

Исходя из указанного, проведение обширных исследований с целью квалифицированного использования отходов ТЭЦ весьма актуально.

Большой интерес представляют композиционные материалы на основе полимерных связующих и углеродистых наполнителей (графит, отходы коксохимического производства, углеродистые ткани), применяемые в качестве химически стойких покрытий, в различных узлах трения, в качестве подшипников скольжения и качения и т. д.

Эти материалы более износостойки и сохраняют в широком интервале температур, стабильный коэффициент трения и обладают высокими прочностными характеристиками, высокой емкостью к деформации при высоких температурах и нагрузках [12].

Таким образом, рассмотрение некоторых проблем комплексного использования и переработки угля позволяет сделать вывод о том, что эффективное их решение имеет большое значение для народного хозяйства республики и окажет положительное влияние на развитие производительных сил в ряде отраслей промышленности.

Институт неорганической химии
и электрохимии им. Р. И. Агладзе
АН Грузии

Поступило 16.10.1989

ბ. ჯიჯიშვილი, ა. ლებუაძე, ნ. მელაქიანი, ა. მინდელი, ა. კაპანაძე

ტკიბული-შაორის საბადოს ნახშირბადის კომპლექსური გამოყენების პრობლემები

რეზიუმე

განსაზღვრულია ტკიბულ-შაორის ნახშირბადისა და მათი ნარჩენების კომპლექსური გადამამუშავების პერსპექტიული მიმართულებები ამ ნახშირბადის სპეციფიკური თვისებებისა და სახალხო მეურნეობის მოთხოვნათა გათვალისწინებით.

N. Sh. JIJEISHVILI, M. K. DGBUADZE, N. V. KELBAKIANI,
M. P. MINDELI, M. G. KAPANADZE

TKIBULI-SHAORI COAL DEPOSIT COMPLEX UTILISATION PROBLEMS

Summary

The long-term trend of Tkibuli-Shaori coal and coal waste complex processing with regard for their specific properties and needs in national economy has been determined.

1. Кричко А. А. Химия твердого топлива, 1977, № 6, 3—10.
2. Джапаридзе П. Н., Дракин Л. А. Труды института металла и горного дела, 1949, т. 2, 233—248.
3. Джапаридзе П. Н., Дракин Л. А. Труды ин-та металла и горного дела, Тбилиси, 1957, 99.
4. Джапаридзе П. Н., Комарова Н. А. Изв. АН СССР, ОТН, серия металлургия и топливо, 1960, 5, 227—233.
5. Гагნიძე А. Н., Дракин Л. А. Сообщ. АН ГССР, 1971, т. 63, 1, 89—91.
6. Джапаридзе К. К., Иосава И. Г., Размадзе Г. В., Карсანიძე С. Г., Саришвили Э. Н. Сообщ. АН ГССР, 1990, 139, 1, 97—100.
7. Кричко А. А., Лебедева В. В., Фарберов И. Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978.
8. Шпирт М. Я. Химия твердого топлива, 1986, 2, 119.
9. Джикаева Г. А. Искусственные пористые заполнители из углесодержащих промышленных отходов ГССР и легкие бетоны на их основе. Тбилиси: Мецниереба, 1984.
10. Гоглиძე В. М., Джиджейшვილი Н. შ., გამკრელიძე ნ. ვ., დგებუაძე მ. კ. Сообщения АН ГССР, 1989, т. 134, 1, 125—128.
11. Гоглиძე В. М., Джиджейшვილი Н. შ., გამკრელიძე ნ. ვ., დგებუაძე მ. კ., ტურძელაძე Э. Ш. Авт. св. СССР, № 1474132 А1 кл. С 04 В 26/26. Бюл. изобр. 15, 1989.
12. Безрукова О. А., Рогайлин Н. И., Яшникова И. В., Ковалевский Н. Н. Сборник научных трудов ИГи. М., 1985, 51—57.

УДК 678.742.2.028.6

М. С. БАТИАШВИЛИ, К. Д. ПАТАРИДЗЕ, М. Д. ХУРЦИЛАВА

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ОТХОДОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Увеличение объема производства синтетических волокон в стране неизбежно влечет за собой и рост количества отходов, которые образуются в процессе переработки волокон в изделия [1]. В связи с этим, весьма актуальным является решение вопроса о рациональном использовании отходов синтетических волокон в народном хозяйстве при создании композиционных материалов.

В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Полиэтилен армировали короткими окрашенными полиакрилонитрильными (ПАН, ОСТ 6—06—2—80) и полиэфирными (ПЭФ) волокнами (ТУ 6—06—С202—88 на основе полиэтилентерефталата). Структуру композиционных материалов регулировали модифицирующими добавками — ненасыщенным полиэфирным олигомером (ПН—62) и фениламинометиленаметилдиэтоксисилоном (АМ-2). Полимерные композиции смешивали в экструдере. Образцы изготавливали методом литья под давлением (температура литья 150—190°, давление 800—1000 кг/см²). Степень наполнения композиций изменяли от 5 до 30% (по массе).

Армирование ПЭВД отходами синтетических волокон привело к значительному улучшению механических свойств композиционных материалов (см. таблицу 1).

Из таблицы 2 видно, что при введении модифицирующих добавок показатель текучести расплава композиционных материалов значительно возрастает, что позволяет интенсифицировать процесс переработки армированного полиэтилена за счет снижения температуры литья на 20—30° и давления впрыска. Введение модифицирующих добавок позволило также увеличить механические показатели на 20—40%. Улучшение механических показателей у образцов армированного ПЭВД связано с изменением структуры и свойств полимерной матрицы и регулированием физико-химических процессов на границе раздела фаз. Существование устойчивых надмолекулярных структур в ПЭВД, способных перемещаться по границам раздела между ними, дает возможность регулировать свойства полимера, воздействуя только на межструктурные области. Предполагается, что модифицирующие добавки локализируются в неупорядоченных областях надмолекулярных образований ПЭВД и препятствуют возникновению крупных сферолитных структур. Это приводит к образованию мелкосферолитной, оптимальной в механическом отношении структуры полиэтилена с большей размерной однородностью. Данные оптической микроскопии подтвердили эти предположения. Модифицирующие добавки, увеличивающие подвижность структурных единиц полимера, соответственно приводят к ускоренному протеканию релаксационных процессов, что в свою очередь окажет положительное влияние на физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз.



Влияние содержания наполнителя на свойства армированного ПЭВД

Композиция	Содержание волокон, масс. ч.	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Изгибающее напряжение при заданной величине прогиба, МПа	Показатель текучести расплава, г/10 мин
ПЭВД+ПАН волокна	5	11,4	98	5,8	1,8
	10	13,6	58	6,4	1,2
	15	16,1	46	7,2	0,7
	20	16,3	35	10,1	0,5
	25	14,2	31	11,4	0,3
	30	14,0	25	13,5	0,2
ПЭВД+ПЭФ волокна	5	12,8	101	5,9	1,7
	10	15,6	66	7,0	0,6
	15	17,3	55	7,6	0,6
	20	17,7	41	11,4	0,5
	25	15,3	38	13,2	0,2
	30	14,7	31	14,4	0,2

Физико-химические явления, происходящие в композиционных материалах в присутствии высокоразвитой поверхности раздела физ. полимер-наполнитель, обуславливают практически весь комплекс их свойств [2]. Хорошее смачивание волокон связующим является необходимым условием для создания полимерных композиционных материалов. Для изучения смачивания волокон использовали метод «сидячей

Таблица 2

Свойства армированного модифицированного ПЭВД

Показатель	ПЭВД+15% ПАН волокна		ПЭВД+15% ПЭФ волокна	
	без добавки	с 0,5% АМ-2	без добавки	с 0,5% ПН-62
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	16,1	19,8	17,3	19,9
Относительное удлинение при разрыве, %	46	64	55	90
Изгибающее напряжение при задан- ной величине прогиба, МПа	7,2	10,2	7,6	11,4
Показатель текучести расплава, 2/10 мин	0,7	1,2	0,6	1,3

капли» [3], который позволяет определять равновесные краевые углы смачивания по размерам капли, расположенной на волокне. Введение модифицирующих добавок привело к увеличению скорости установления равновесного краевого угла смачивания. Время достижения равновесия ниже для модифицированного ПЭВД; оно меняется от 12—16 мин для исходного до 8—10 мин в случае модифицированного ПЭВД.

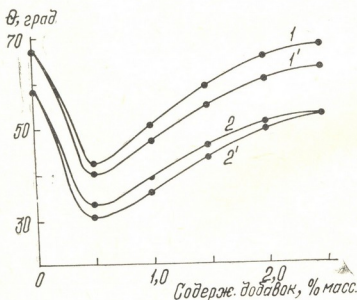


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания ПЭВД от содержания добавок АМ-2 (1,1') и ПН-62 (2,2'), 1,2— $T=150^\circ$; 1', 2' — $T=160^\circ$

По смачиваемости полиэтиленом ПЭФ волокна превосходят ПАН. Так, краевой угол смачивания ПЭФ и ПАН волокон исходного ПЭВП составляет 59° и 68° , соответственно.



На рисунке представлены экспериментальные данные зависимости краевого угла смачивания полиэтиленом ПАН и ПЭФ волокон от концентрации модифицирующих добавок и температуры.

Анализ полученных данных показывает, что в присутствии добавок АМ-2 (для ПАН волокон) и ПН-62 (для ПЭФ волокон) краевые углы смачивания заметно снижаются, что свидетельствует об улучшении смачивания синтетических волокон. Наиболее интенсивное снижение краевого угла смачивания происходит при содержании добавок 0,5% масс. Краевой угол смачивания изменяется от их концентрации экстремально: с увеличением концентрации добавок краевой угол смачивания сначала уменьшается, а затем растет и при концентрациях 2—2,5% по массе достигает своих постоянных начальных значений. При повышении температуры закономерности изменения краевого угла смачивания в зависимости от содержания модифицирующих добавок сохраняются.

При учете условия переработки материалов в готовые изделия, было изучено влияние параметров формирования (температуры и давления) на смачиваемость волокон. Установлено, что краевой угол смачивания под действием температуры и давления увеличивается. Причем влияние давления на краевой угол смачивания оказывается более значительным в сравнении с температурой. Так, при действии давления 600 кг/см² краевой угол смачивания ПАН и ПЭФ волокон полимером повышается на 23,1 и 26,7%. В случае воздействия температуры 200°С — на 12,8 и 13,3%. Ухудшение смачиваемости синтетических волокон происходит, вероятно, из-за уплотнения структуры и изменения формы и микрорельефа поверхности волокна [4]. Изучение смачиваемости синтетических волокон, подвергнутых воздействию условий формирования, позволило определить критические значения давлений и температур при формировании композиционных материалов.

Результаты исследований по оценке адгезионного взаимодействия наполнителей и ПЭВД путем вырыва комплексной нити из пленки полимера показали, что адгезионная прочность при введении модифицирующих добавок в количестве 0,5 масс% возрастает примерно в 1,5 раза.

Таким образом, введение в состав ПЭВД модифицирующих добавок, взятых в оптимальных количествах, оказывает заметное влияние на характер взаимодействия наполнителей с полимером, обеспечивая хорошее смачивание и более плотный адгезионный контакт на границе раздела фаз.

При разработке композиционных материалов на основе отходов синтетических волокон решалась задача сочетания высоких прочностных свойств волокон с хорошими реологическими характеристиками полимера, что позволяет перерабатывать полученные материалы на существующем оборудовании. Однако, известно, что при переработке термопластов с волокнистыми наполнителями на литьевых машинах со шнековыми пластикаторами, исходная длина наполнителя резко уменьшается, что отрицательно сказывается на физико-механических свойствах этих материалов [5]. Поэтому нами изучалась возможность управления степенью разрушения синтетических волокон путем варьирования параметров пластикации без изменения конструкции шнека. Установлено, что для снижения степени измельчения волокон нужно вести переработку при повышенной температуре первой (загрузочной) зоны. В этом случае полимер быстро расплавляется, синтетические волокна обволакиваются расплавом полимера и претерпевают значительно меньшие изгибающие напряжения. При прохождении композиционного материала через литниковые каналы и формирующую полость разрушения синтетических волокон практически не происходит.

Полученные данные были положены в основу при создании новых полимерных композиционных материалов и технологии их переработ-



კი. Из разработанных материалов литьем под давлением изготовлена опытно-промышленная партия товаров народного потребления и изделий технического назначения: ковшки, фурсунки, катушки и т. п. Применение новых композиционных материалов позволило получить качественные изделия с хорошим эстетическим видом.

Таким образом, ПЭВД, армированный отходами синтетических волокон, может быть использован в качестве конструкционных материалов.

Кутаисский комплексный научный центр
Института металлургии им. Ф. И. Тавадзе АН Грузии

Поступило 10.09.1989

მ. ბათიაშვილი, ძ. პატარიძე, მ. ხურცილავა

კომპოზიციური მასალები მაღალი წნევის პოლიმერიზაციისა და
სინთეზური ბოჭკოების ნარჩენების საფუძველზე

რეზიუმე

დამუშავებულია პოლიმერული კომპოზიციური მასალები პოლიაკრილიტ-რილისა და პოლიეთერის ბოჭკოების ნარჩენების საფუძველზე. კომპოზიციური მასალების სტრუქტურის რეგულირება შესაძლებელია მამოდიფიცირებელი დანამატებით.

დადგენილია, რომ პოლიეთილენის მოდიფიცირება გავლენას ახდენს პოლიმერისა და შემავესების ურთიერთქმედებაზე, რაც განაპირობებს მჭიდრო ადჰეზიურ კონტაქტს.

M. S. BATIASHVILI, K. D. PATARIDZE, M. D. KHURTSILAVA

POLYMER COMPOSITIONAL MATERIALS ON THE BASIS OF
PEHP AND SYNTHETIC FIBER WASTES

Summary

Polymer compositional materials have been obtained on the basis of polyacrylic and polyester fibers wastes. The structure of compositional materials was regulated by modified additions.

It has been established, that the introduction of modified additions, taken in optimum amount, influences the character of interaction of fillers with polymer, providing good moisturing and more dense adhesional contact.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сущенко Е. Ф. Пути рационального использования и экономии материальных ресурсов в народном хозяйстве. Минск, 1982, 109.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 303 с.
3. Байбаков В. С. Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1976, 230 с.
4. Артеменко С. Е., Луговец Н. В., Горбаткина Ю. А. Пластические массы, 1981, 6, 26.
5. Lucius W. Kunststoffe, 1973, Bd. 63, 9, s. 392—395.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

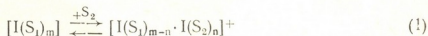
УДК 546.711+547.882

Г. В. ЦИНЦАДЗЕ, Ю. Я. ФИАЛКОВ, И. Г. ГАРСЕВАНИШВИЛИ

ТЕРМОДИНАМИКА ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ ИОДА (1+)

Катион I(1+) обладает достаточно выраженной способностью к комплексообразованию [1, 2]. Поэтому в растворах сольвативноактивных донорных растворителей соединения, содержащие катион I(1+), образуют сольватоконплексы [IS_n]⁺.

В данной работе исследуется влияние донорности добавок на термодинамику процесса пересольватации



В качестве основного растворителя был взят пропиленкарбонат (ПК), в качестве пересольватирующих агентов — диметилсульфоксид (ДМСО), диметоксиэтан (ДМЭ) и этилацетат (ЭА). Поскольку донорное число (ДЧ) ПК (15,1) меньше, чем донорное число выбранных пересольватирующих агентов [3], можно ожидать, что равновесие процесса (1) в большей или меньшей степени должно быть сдвинуто вправо.

Исследования проводились кондуктометрическим методом, путем определения констант ионной ассоциации в индивидуальном ПК, а также ПК с добавками пересольватирующих агентов в концентрациях 0—0,04 молярной доли. Методика расчета описана в работе [4]. Величины констант пересольватации процесса (1), исследованного при температурах 288,15, 298,15, 308,15 и 323,15 К, представлены в таблице 1 в виде коэффициентов аппроксимационного уравнения

$$\ln K_{(nc)} = \frac{a}{T} + b \quad (2)$$

Таблица 1

Термодинамика процесса пересольватации пропиленкарбонатного сольватииона

S ₂	ДЧ	Коэффициенты уравнения (2)		ΔH кДж·моль ⁻¹	ΔS Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
		a	b		
ДМСО	29,8	3351	-4,49	27,8	-37,3
ДМЭ	23,9	2267	-2,43	18,83	-20,2
ЭА	17,1	887	5,16	7,4	1,3

Из таблицы следует, что экзотермичность процесса пересольватации закономерно падает с уменьшением донорности добавляемого растворителя. Между величинами ΔH и ΔS этих процессов, с одной стороны, и донорным числом пересольватирующего агента, с другой

$$\Delta H = -1,61 \text{ ДЧ} + 20,08 \quad (r = 0,999)$$

$$\Delta S = -3,04 \text{ ДЧ} + 53,0 \quad (r = 0,999)$$

Между величинами энтальпии и энтропии различных пересольваторующих агентов соблюдается компенсационный эффект:

$$\Delta H = 0,530 \Delta S - 8,075 \quad (r = 1,000) \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что средняя характеристическая температура процесса (530 К), превышает среднюю температуру, при которой проводился эксперимент (305 К), что отражает незначительные барьерные затруднения в протекании процесса (1).

Грузинский технический университет
Киевский политехнический институт

Поступило 11.11.1989

ბ. ცინცაძე, ი. ფიალკოვი, ი. გარსევანიშვილი

იოდის (1+) სოლვატოკომპლექსების კვლავსოლვატაციის თერმოდინამიკა

რეზიუმე

პროპილენკარბონატთან I (1+)-ის სოლვატოკომპლექსის მაგალითზე შესწავლილია კვლავმასოლვატირებელი აგენტების (დიმეთილსულფოქსიდი, დიმეთოქსეთანი, ეთილაცეტატი) დონორული რიცხვის გავლენა კომპლექსწარმოქმნის პროცესის თერმოდინამიკაზე. დადგენილია, რომ სოლვატოკომპლექსში შემოდასახელებული კვლავმასოლვატირებელი აგენტები ჩანაცვლებენ პროპილენკარბონატის მოლეკულებს და წარმოიქმნება I (1+)-ის ახალი, სხვა შედგენილობის მქონე სოლვატოკომპლექსები.

G. V. TSINTSADZE, Yu. Ya. FIALKOV, I. G. GARSEVANISHVILI

THERMODYNAMICS OF OVERSOLVATION OF IODINE SOLVATED COMPLEXES (1+)

Summary

The influence of donor numbers of oversolvated agents (dimethylsulphoxide, dimethoxyethane, ethylacetate) on the thermodynamics of complex-formation processes has been studied after the example of iodine solvated complex (1+) with propylenecarbonate. It has been established, that in the mentioned solvated complex the oversolvated agents replace propylenecarbonate molecules and the new complexes I(1+) are formed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Павлов В. Л., Фиалков Ю. Я. Журн. общ. химии, т. 26, 6, 1534—1540.
2. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом, Л.: Химия, 1990, 236 с.
3. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984, 256 с.
4. Цинцадзе Г. В., Фиалков Ю. Я., Гарсеванишвили И. Г. Сообщения АН ГССР, 1990, 140, 2, 317.

УДК 678.674'41'5.01:539

Дж. Н. АНЕЛИ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПАРАМАГНЕТИЗМ ОБЛУЧЕННЫХ ПИРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Известно, что высокотемпературная термообработка (пиролиз) полимерных материалов в инертной среде вызывает структурные превращения макромолекул с образованием двойных сопряженных связей линейного или циклического строения, а также парамагнитных центров (ПЦ) в виде свободных радикалов. Эти превращения обуславливают электропроводящие (в частности, полупроводниковые) и парамагнитные свойства пиролизованных полимеров [1].

При исследовании влияния ядерных излучения на устойчивость электрических и магнитных характеристик ряда пиролизованных полимерных материалов, обладающих электропроводящими свойствами, нами обнаружены изменения концентрации парамагнитных центров и величины электропроводности. Эти явления наблюдаются после облучения материалов смешанным (n, γ) излучением от ядерного реактора типа ИРТ мощностью 2 квт.

Эксперименты были проведены на полимерных материалах (ПАН, ПВХ, стеклотекстолит), отожженных при температурах в интервале 400—1200° в вакууме при давлении остаточных газов 10 Па.

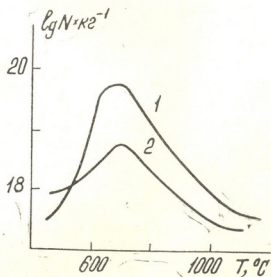


Рис. 1. Зависимость концентраций ПЦ от температуры пиролиза до (1) и после (2) облучения ПАН.

Как видно на рис. 1, зависимость концентраций ПЦ от температуры пиролиза во всех случаях имеет «колоколообразную» форму. Та-

кая форма кривых обусловлена наличием при пиролизе полимеров двух конкурирующих процессов — образования и гибели ПЦ.

По мере увеличения температуры пиролиза равновесие смещается в сторону второго процесса. После облучения этих материалов потоком медленных нейтронов с флюенсом $5 \cdot 10^{18}$ нейтрон/см² концентрация ПЦ интенсивно падает в области ее максимума, тогда как при температуре пиролиза, соответствующей области левее максимума, наблюдается увеличение концентрации ПЦ.

Наблюдаемое изменение концентрации ПЦ при облучении пиролизованных полимерных материалов, очевидно, лимитируется теми же двумя процессами, ведущими к образованию и гибели ПЦ, но инициированными радиацией.

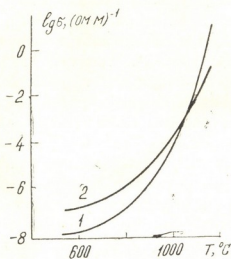


Рис. 2. Зависимость электропроводности σ от температуры пиролиза до (1) и после (2) облучения ПАН

Изображенные на рис. 2 зависимости удельной объемной проводимости σ от температуры пиролиза для ПАН указывают на инициирование излучением в полимерах двух радиационно-химических процессов — образования систем с двойными сопряженными связями и их разрушения. При этом в образцах, пиролизованных при сравнительно высоких температурах, наблюдается некоторое повышение проводимости, что, вероятно, обусловлено появлением в материале новых сопряженных связей за счет радиационно-химических процессов, в частности, рекомбинаций свободных радикалов и других локальных зарядов. В образцах же, прошедших пиролиз при более высоких температурах, процессы сшивания и образования сопряженных связей практически завершены, и поэтому эффект облучения не существенный, если не принять во внимание некоторое занижение проводимости образцов, пиролизованных при температуре свыше 1000°C , что можно отнести к процессам дефектообразования в проводящей системе. Аналогичные зависимости получаются и для других полимерных материалов.

დასხვიებული პიროლიზებული პოლიმერების ელექტროგამტარობა
და პარამაგნეტიზმი

რეზიუმე

ჩატარებული ცდებით დადგენილია, რომ ბირთვული (n, γ) გამოსხივება პიროლიზებულ (გამომწვარ) პოლიმერულ მასალებში იწვევს ელექტროგამტარობისა და პარამაგნეტიზმის ცენტრების კონცენტრაციის შემცირებას. ეს მოვლენა ახსნილია გამომწვარი პოლიმერული მატრიცების დასხივებით გამოწვეული დესტრუქციის მოვლენებით.

J. N. ANELI

THE CONDUCTIVITY AND PARAMAGNETIC PROPERTIES
OF IRRADIATED PYROLITIC POLYMERS

Summary

The decrease of conductivity and concentration of paramagnetic centres in the pyrolitic polymers under the influence of nuclear (n, γ) irradiation has been established experimentally. This fact is explained by destruction of pyrolitic polymer following the irradiation of pyrolytic matrix.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971, 33.

—————

ავტორთა საუბრალეგომო

1. ჟურნალში „საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მიმართულებათა 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 სივანის მინდვრით 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, სექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის 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. ყურადღება მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალდზე ან კალკაზე ტუშით. ყველა ნახტს 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 დატული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საქურნალო შრომა, ვუჩვენოთ ჟურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებული წიგნი, აუცილებელი ვუჩვენოთ 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 შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

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

11. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოთხოვნის გადაამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

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

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ანაბეჭდი.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузии» 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, следует 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. Используемая 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.

Цена 1 руб.

625/97.

Индекс 76203



ISSN - 0132-6074 Изв. АН Грузии, сер. химическая, 1991, т. 17, №2, 81-160