

784-ქ/1
1991/2

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF GEORGIA

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1991 N4 - თბილისი - თბილისი
TBILISI - TOM
VOL.

17

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 08.10.91. Подписано в печать 16.12.91
Формат 70×108¹/₁₆. Вумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л., 7,53 кр.-отт. 6 уч.-изд. л.
Тираж 1100 экз. Заказ 2241. Цена 1 руб.

გამომცემლობა „მეცნიერება“, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Издательство «Мецниереба», 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. ხელამონიძე,
ე. ქემერტელიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ცი-
ციშვილი, ლ. ხანაშვილი, 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

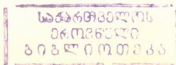
ჟურნალის სპონსორია ს/გ „სამთო ქიმიკა“

Спонсор журнала ПО «Грузгорнохимпром»

ამბორთა საპურადლეგოდ

ჟურნალ „მაცნე, ქიმიის სერიის“ წლიური ფასია 10 მანეთი. იმ პირებს, რომლებმაც
ჟურნალი გამოიწერეს და გადაიხადეს 4 მანეთი, ვთხოვთ მიზრტანდეთ „სოიუპეჩატის“ გან-
ყოფილებებში და გააგრძელოთ ხელმოწერა. წინააღმდეგ შემთხვევაში ხელმოწერები ჟურ-
ნალის წლიურ კომპლექტს ვერ მიიღებენ.

ჟურნალის რედაქლეგია



50861

ანარგანული და ანალიზური ქიმია

ანდრონიკაშვილი თ., გველესიანი ზ., კიკნაძე ლ., ძაგანია მ. კრე- ზოლის იზომერების დაყოფა თხევადკრისტალურ უძრავ ფაზაზე აირად ქრომა- ტოგრაფიაში	250
ბახტაძე მ., ლაფერაშვილი თ., მუშლაძე ა., საგინაშვილი ი. გა- ლიუმის ფოსფიდზე მეტალების ელექტროქიმიური დაფენით მიღებული შოტ- კის დიოდების ელექტრული თვისებები	253

ორგანული ქიმია

ძაგნიძე ი., ელისევევა ვ., ცომაია ნ., მინდიაშვილი გ. სპილენძის ანოდზე ეპოქსისილოქსანური ოლიგომერების ელექტროდალექვისის მიღებუ- ლი დანაფარის ფორმირების პროცესის კვლევა	259
აფხაზავა ფ., დღოლიშვილი მ., ბერიაშვილი გ., ჭირაქაძე გ. სხვადასხვა ჩამნაცვლებლებიანი ზოგიერთი აზოსაღებრის ფოტოსტაბილურობა	268
ბითიცივი შ., ჩივაძე ვ., ცივაძე ა. ახალი პოლიეთერული ლიგანდის სინთეზი და მისი იონსელექტიური თვისებები	275
გიგაური რ., გვახარია ვ., დოლიძე ლ., გიგაური რ. სიმეტრიული ტრიაკლარსენიტების დაქანგვა აზოტმკავით	279

ტექნოლოგია

გველესიანი ჯ., მამფორია მ. მაღალი სისუფთავის ქრომის მისაღები ფტო- რიდული ელექტროლიტების სტაბილურობის შესწავლა	280
--	-----

ფიზიკური ქიმია

ბაღდავაძე ჯ., გველესიანი გ., წამალაიძე ლ. Mn-Si-Ca-O-C სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი	293
ცაგარეიშვილი დ., ცაგარეიშვილი გ., თუშიშვილი მ. ბორის სუბოქ- სიდის დრეკადი და თერმოდრეკადი მახასიათებლები ტემპერატურის ფართო ინტერვალში	300
ვინოკური კ., ჯაფარიძე კ., ჭილაია გ., შარაშიძე ლ., ელაშვილი ზ. ახალი ოპტიკურად აქტიური ნივთიერებების თხევად კრისტალებში სეგნეტივულე- ტრობის ინდუცირებისათვის	305
სიღამონიძე შ., ციციშვილი გ., დლონტი გ., მარჩილაშვილი ქ., მატუშევსკაია მ. წყლის ადსორბცია $YBa_2Cu_3O_7$ -ზე კერამიკაზე	308

მოკლე წერილები

ქემერტელიძე ე., გვაზავა ლ., ალანია მ. ყეკოზიდი და დიგიციტრინი <i>Digitalis cilata</i> -ს ფოთლებიდან	310
დალაქიშვილი ც., ფხეიძე თ. <i>Yucca Gloriosa</i> -ს ფოთლების ცხიმოვანი მკავეზი- სა და სტერინების გამოკვლევა	311
გამზიანი გ., ჯიბუტი ლ., ბოკუჩავა ს. ორგანულ ნაერთთა თეორიულად და- საშვები შიდამოლეკულური გარდაქმნების რაოდენობრივი აღწერა	315
რუსანოვი ა., ჯაშიაშვილი ქ., ბულიოვა ნ., ლეკაევი თ., ედლინ- სკი ზ., კერესელიძე მ. ახალი ბის(ეთერნაფტალური) ანჰიდრიდები ქლო- რალის საფუძველზე	318
ავტორთა საძიებელი	319

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Андроникашвили Т. Г., Гвелесиани З. А., Кикнадзе Л. О., Дзагания М. А. Разделение изомеров крезола методом газовой хроматографии на жидкокристаллической неподвижной фазе	247
Бахтадзе М. В., Лаперашвили Т. А., Сагинашвили И. Н., Мумладзе А. Н. Электрические свойства диодов Шоттки, полученных электрохимическим осаждением металлов на фосфиде галлия	257

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дзагнидзе И. В., Елисеева В. И., Цомаю Н. И., Миндиашвили Г. С. Исследование процесса формирования покрытий при электроосаждении эпоксисилоксановых олигомеров на медный анод	264
Апхазова П. Н., Гаголишвили М. Ш., Бернашвили Г. Г., Чиракадзе Г. Г. Фотостабильность некоторых азокрасителей с различными заместителями	268
Битиев Ш. Г., Чивадзе В. Г., Цивадзе А. Ю. Синтез нового полиэфирного лиганда и его ионоселективные свойства	270
Гигаури Р. И., Гвахария В. Г., Долидзе Л. Д., Гигаури Р. Д. Окисление симметричных триалкиларсенидов азотной кислотой	276

ТЕХНОЛОГИЯ

Гвелесиани Дж. Ф., Мампория М. Г. Изучение стабильности фторидного электролита для получения высокочистого хрома	287
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Багдавадзе Д. И., Гвелесиани Г. Г., Цамалаидзе Л. В. Термическое моделирование системы Mn—Si—Ca—O—C	289
Цагарейшвили Д. Ш., Цагарейшвили Г. В., Тушишвили М. Ч. Упругие и термоупругие характеристики субоксида бора в широком интервале температур	295
Винокур К. Д., Джапаридзе К. Г., Чилая Г. С., Шарашидзе Л. К., Элашвили З. М. Новые оптически активные соединения для индуцирования сегнетоэлектричества в жидких кристаллах	302
Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Глонти Г. О., Марчилашвили К. М., Матушевская М. П. Адсорбция воды на $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ керамике	306

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кемертелидзе Э. П., Гвазава Л. Н., Алания М. Д., Жекозид и дигитрин из листьев <i>Digitalis ciliata</i>	309
Далакишвили Ц. М., Пхеидзе Т. А. Исследование жирнокислотного и стероидного состава листьев <i>Yucca Gloriosa L.</i>	311
Гамзანი Г. А., Джибути Л. Л., Бокучава С. Д. Количественное описание теоретически допустимых внутримолекулярных превращений органических соединений	313
Русанов А. Л., Джашиашвили К. Т., Буличева Е. Г., Лекаев Т. В., Едлинский Э. Я., Кереселидзе М. К. Новые бис(эфиронафталевые ангидриды) на основе хлорала	316

CONTENTS



INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Andronikashvili T. G., Gvelesiani Z. A., Kiknadze L. O., Gzagania M. A. Separation of cresol isomers by gas chromatography on liquid crystalline stationary phase	251
Bakhtadze M. B., Laperashvili T. A., Mumladze A. N., Saginashvili I. N. The properties of Schottki barrier creation on the base of gap by electrochemical deposition of metals	257

ORGANIC CHEMISTRY

Gzagnidze I. V., Yeliseeva V. I., Tsomaya N. I., Mindiashvili G. S. The investigation of the formation process of coating at electroprecipitation of epoxyloxane oligomers on copper anod	265
Apkhazava P. N., Gagolishvili M. Sh., Beriashvili G. G., Chirakadze G. G. Photostability of azo dyes bearing different substituents	266
Bitiev Sh. G., Chivadze W. G., Tsivadze A. Yu. Synthesis and ion-selective properties of new polyetheral ligand	275
Gigauri R. I., Gvakharia V. G., Dolidze L. D. Gigauri R. D. Oxidation of symmetric threalkylarsenites with nitric acid	279

TECHNOLOGY

Gvelesiani J. F., Mamporia M. G. The study of fluoride electro-lyte stability for high-purity chromium production	287
---	-----

PHYSICAL CHEMISTRY

Bagdavadze J. I., Gvelesiani G. G., Tsamalaidze L. V. Complete thermodynamic analysis of the system Mn-Si-Ca-O-C	294
Tsagareishvili D. Sh., Tsagareishvili G. V., Tushishvili M. Ch. Elastic and thermoelastic characteristics of boron suboxide in wide ranges of temperatures	301
Vinokur K. D., Japaridze K. G., Chilaya G. S., Sharashidze L. K., Elashvili Z. M. The new optically active materials for induction of ferroelectricity in liquid crystals	305
Sidamonidze Sh. I., Tsitsishvili G. V., Glonti G. O., Marchilashvili K. M., Matushevskaya M. P. Water adsorption on $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ceramics	308

SHORT COMMUNICATIONS

Kemertelidze E. P., Gvazava L. N., Alania M. D. Jaceosid and digicitrin from the leaves of <i>Digitalis Ciliata</i>	310
Dalakishvili Ts. M., Pkheidze T. A. The study of fatty acid and sterine contents of the leaves of <i>Yucca Gloriosa L.</i>	312
Gamziani G. A., Djibuti L. L., Bokuchava S. D. The quantitative description of theoretically possible intermolecular transmutations of organic compounds	315
Rusanov A. L., Jashiashvili K. T., Bulycheva E. G., Lekaev T. V., Edlinsky Z. Ya., Kereselidze M. K. New bis (ethernaphtalene anhydrides) on the basis of chloral	318



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543:547.543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, З. А. ГВЕЛЕСИАНИ, Л. О. КИКНАДZE,
М. А. ДЗАГАНИ

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ КРЕЗОЛА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ

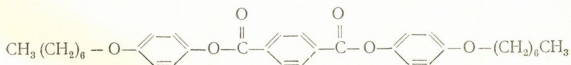
Основной задачей хроматографии является разделение смеси на составляющие ее компоненты. Значительные успехи газовой хроматографии в последние годы связаны как с появлением новых высокоэффективных капиллярных колонок, так и высокоселективных стационарных фаз. Все это в сумме позволяет решить такую сложную аналитическую задачу, как разделение смеси изомерных соединений (в том числе и стереоизомеров).

Особое место среди селективных фаз, характеризующихся высокой разделяющей способностью по отношению к смеси изомеров, занимают жидкие кристаллы, которым свойственно наличие метаморфизма — переходного состояния между кристаллической и жидкой фазой [1].

Специфичность взаимодействия жидких кристаллов с компонентами разделяемых смесей обусловлена не полярностью, а геометрией (размером, формой) молекул веществ, входящих в состав как подвижной, так и неподвижной фаз.

Жидкие кристаллы находят применение не только в газовой, но и тонкослойной хроматографии [2].

Целью нашей работы было исследование возможности применения жидкого кристалла — гидрохинон-бис-(*n*-гептилоксибензоата) с температурой плавления 120° и температурой изотропности 195° в качестве стационарной фазы для разделения изомеров крезолов.



С аналитической точки зрения разделение изомеров крезолов является одной из трудных задач. В настоящее время для разделения этой смеси применяются различные физико-химические методы, например, такие как кристаллизация под высоким давлением [3], аддуктивная кристаллизация [4], разделение путем комплексообразования [5, 6]. Среди этих методов по своей эффективности весьма перспективна хроматография, как жидкостная [7, 9], так и газовая [10].

В последнем случае разделение крезолов было проведено на стеклянной насадочной колонке (2 м×4 мм), заполненной графитированной сажой Карбонакс (800—100 меш), модифицированной 0,1% Sp—1000 [10].

В данной работе хроматографическое разделение смеси крезолов осуществлялось как на капиллярной, так и насадочной колонке.

Стеклянная капиллярная колонка (СКК) была изготовлена из стекла пирекс, длиной 50 м, с внутренним диаметром 0,25 мм. Предварительно внутренняя поверхность капилляра была обработана реак-

тивами, в виде следующих растворов: 1% HF, метанол, 1% KOH, 14% NH₄OH, в указанной последовательности. Затем колонка промывалась дистиллированной водой.

Заполнение СКК раствором неподвижной фазы (НФ) проводилось при температуре 120—135° в термостате хроматографа [11]. Был приготовлен 5% раствор жидкого кристалла гидрохинон-бис-(*p*-гептил-оксibenзоат) в диметилформамиде ($t_{кип} - 153^\circ$). Заполнение СКК раствором НЖФ (динамическим методом) было закончено после того, как на выходе из колонки собралось не менее 1,5 мл раствора. Удаление остаточного растворителя — диметилформамида производилось кондиционированием колонки при температуре 150—160° в токе газ-носителя (Ar). Эксперимент проводился на хроматографе марки «ЛХМ-8МД». Детектор — пламенно-ионизационный, расход газ-носителя (He) — 1 см³/мин.

В случае насадочной колонки жидкий кристалл наносился в количестве 5% на твердый носитель Хроматон-N-super (зернением частиц 0,25—0,315 мм). Эксперимент осуществлялся на хроматографе марки «Биохром-1». Детектор пламенно-ионизационный, оптимальный расход газ-носителя (He) в течение эксперимента 30 см³/мин.

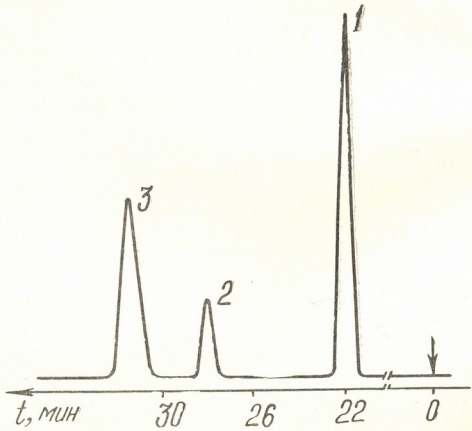


Рис. 1. Хроматограмма смеси крезолов на ЖКНФ для СКК, длина колонки 50,0 м, газ-носитель—гелий, температура колонки 160°. Компоненты смеси: 1—*p*-крезол, 2—*o*-крезол, 3—*m*-крезол

На рис. 1 приведена хроматограмма разделения изомеров крезола на капиллярной колонке при температуре 160°. Последовательность элюирования изомеров крезола *p*-, *o*-, *m*- нехарактерна для насадочной колонки, заполненной графитированной сажей (*o*-, *m*-, *p*-) [10].

Коэффициенты разделения для пара-орто и орто-мета крезоло числены по формуле [12]:

$$K_{2,1} = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{\mu_{0,5}^2 + \mu_{0,5}^1} \cdot B,$$

где t_R — время удерживания пиков; $\mu_{0,5}$ — полуширина пиков; B — скорость диаграммной ленты, мм/с. Для капиллярной колонки — $K_{n-o} = 78,4$; $K_{o-m} = 18,8$; для насадочной колонки — $K_{o-m,n} = 0,3$ (п и м изомеры на этой колонке не разделяются).

Эффективность колонки (число теоретических тарелок, приходящаяся на один метр длины колонки) определяли по формуле [12]:

$$N = 5,5 \left(- \frac{t'_R}{\mu_{0,5}} \right) / L$$

Для капиллярной колонки по п-крезолу $N = 650$. Эффективность насадочной колонки по п-крезолу $N = 355$.

Индексы Ковача для СКК определяли по формуле [12]:

$$I_x = 100 \frac{I_g t'_R - I_g t'_{(n)}}{I_g t'_{R(n+1)} - I_g t'_{R(n)}} + 100 n$$

Для пара-, орто- и метакрезолов получили соответственно:

$$I_{n-kr} = 1507, \quad I_{ok-p} = 1677, \quad I_{m-kr} = 1713$$

Толщину слоя неподвижной фазы для СКК определяли по формуле [12]:

$$d_f = \frac{C}{100 d} (0,265 \bar{U} + 0,25),$$

где C — концентрация раствора, d — диаметр колонки (0,25 мм), \bar{U} — линейная скорость перемещения раствора через колонку в процессе нанесения НФ (3—4 см³/сек). Она равна $d_f = 2$ мкм.

Коэффициент равномерности определяли по формуле [12]:

$$\Delta = n_k \cdot \tau \cdot K / t, \quad \text{где } t = t_R + 1/B$$

n_k — число пиков, τ — ширина наименее размытого пика, измеренная на высоте, соответствующей необходимой четкости разделения, K — степень разделения наихудшим образом разделяемой пары компонентов, B — скорость диаграммной ленты (мм/с); t — продолжительность анализа, равная сумме времени удерживания последнего компонента и продолжительности элюирования половины основания зоны этого вещества; l — соответствующее расстояние на картограмме. Коэффициент равномерности для смеси изомеров крезоло в случае СКК равен $\Delta = 0,2$, соответственно для насадочной колонки $\Delta = 0,02$.

На рисунке 2 приведена хроматограмма разделения изомеров крезоло на насадочной колонке при температуре 130°. Как явствует из хроматограммы, имеет место частичное разделение орто- от мета-пара крезолов. С повышением температуры разделение ухудшается.

Сравнение результатов, полученных на капиллярной и насадочной колонках, показывает, что, несмотря на невысокую эффективность СКК, имеет место полное разделение изомеров крезоло, что свидетельствует о высокой селективности данной жидкокристаллической фазы по отношению к изомерам. Эффективность и разделяющая способность насадочных колонок не могут быть увеличены путем их удаления из-

за большого перепада давления, что, в свою очередь, ухудшает разделение.

Увеличение эффективности капиллярной колонки может быть осуществлено уменьшением толщины слоя пленки неподвижной фазы (так

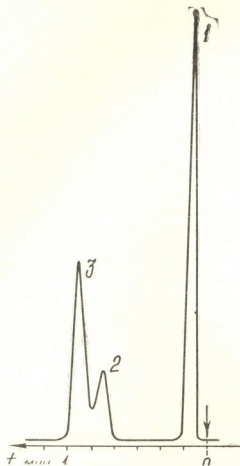


Рис. 2. Хроматограмма смеси крезолов на ЖКНФ для насадочной колонки; длина колонки 1,0 м. газ-носитель—гелий, температура колонки 130°. Компоненты смеси: 1—этанол, 2—о-крезол, 3—м, п-крезол

как по уравнению Голяя ВЭТТ пропорциональна квадрату толщины пленки), что также в значительной мере уменьшает время анализа вышеуказанной смеси.

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

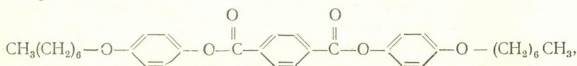
Поступило 15.12. 1989

თ. ანდრ(ინიკაშვილი, ზ. გვილესიანი, ლ. კიკნაძე, მ. ქაბანია

კრემოლის იზომერების დაზოვა თხევადკრისტალურ უძრავ ფაზაზე აირად ქრომატოგრაფიაში

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია თხევადი კრისტალის, ჰიდროქინონ-ბის-(3-ჰექტილოქსიბენზოატი)-ს;



აირად ქრომატოგრაფიაში სტაციონარულ ფაზად გამოყენების შესაძლებლობები. აღნიშნული თხევადი კრისტალის ნემატურ ფაზაში ყოფნის ტემპერატურული ინტერვალია 120—195°C-მდე.

კვლევები ჩატარდა „ЛХМ—8МД“ მარკის ქრომატოგრაფზე (კაპილარული ქრომატოგრაფი) და „Биохром-1“ მარკის ქრომატოგრაფზე (შევსებულ სვეტებიანი ქრომატოგრაფი). სვეტების სიგრძე 50 მ და 1 მ, შესაბამისად დეტექტორიალურ-იონიზაციური. საანალიზოდ აღებული იყო კრეზოლის იზომერები.

კაპილარულ და შევსებით სვეტებზე მიღებული შედეგების შედარებამ გვიჩვენა, რომ მიუხედავად კაპილარული სვეტის დაბალი ეფექტურობისა, ხდება კრეზოლის სამივე იზომერის სრული დაყოფა, რაც მიუთითებს აღნიშნული თხევადკრისტალური ფაზის მაღალ სელექტურობაზე იზომერების მიმართ.

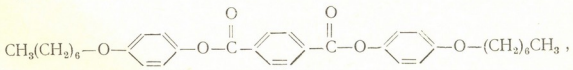
შევსებულ სვეტებზე კრეზოლის იზომერების დაყოფა ხდება შემდეგი თანამიმდევრობით: *o*-მ, *p* (უკანასკნელი ბინარული ნარევი პრაქტიკულად არ იყოფა). შევსებული სვეტის ეფექტურობა და დაყოფის უნარი არ შეიძლება გაიზარდოს მისი დაგრძელების გზით წნევის დიდი მერყეობის გამო, რაც თავის მხრივ აუარესებს დაყოფის პროცესს.

T. G. ANDRONIKASHVILI Z. A. GVELESIANI, L. G. KIKNADZE,
M. A. DZAGANIA

SEPARATION OF CRESOL ISOMERS BY GAS CHROMATOGRAPHY
ON LIQUID CRYSTALLINE STATIONARY PHASE

Summary

The goal of this paper is the investigation of the possible use of the liquid crystal hydrochynone-bis-(*p*-heptyloxybenzoat)



with melting temperature 120°C and isotropy temperature 195°C as a stationary phase for separation of cresol isomers.

Cresol mixture was separated chromatographically on both capillary and packed column.

The glass capillary column (GCC) was made of pyrex glass, 50m long, with the inner diameter 0.25mm. The 5% solution of liquid crystal in dimethylformamide was prepared and the column was filled at 120—130°C in the chromatograph thermostat. The experiment was carried out on chromatograph LHM—8MD with flame-ionization detector, and the gas-carrier expenditure (He) 1cm³/min.

In the case of the packed column the solid carrier-chromaton-N-Super (particle granulation 0.25—0.315mm) was coated by 5% quantity of liquid crystal. The experiment was carried out on „Biochrom—1“ chromatograph, with flame-ionization detector, the gas-carrier expenditure (He) being 30 cm³/min during the whole experiment.



The comparison of the results obtained on capillary and packed columns shows, that despite not high efficiency of GCC, cresol isomer separation was complete, which is indicative of high selectivity of the liquid crystalline phase in respect to the isomers. Partial separation of o-from p-and m-isomers takes place on the packed column (the latter binary mixture is eluted in the form of one peak—there is no separation).

The efficiency and the separating capacity of packed columns can not be increased by their lengthening because of high pressure differential, that in its turn deteriorates separation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андроникашвили Т. Г., Арустамова Л. Г., Султанов Н. Т., Маркарян К. Г. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Мецниереба, Тбилиси, 1982, 99.
2. Witkiewicz Z. Journal of Chromatography, 1989, 466, 37—87.
3. Tsudzuga Katsuhiko, Kogaku to Roge. Chem. and Chem. Ind., 1988, 41, 1, 157—159
4. Ghosh A. K., Roy M. B., Bhattacharjee G. Fuel Sci. and Technol., 1986, 6, 1, 27—31.
5. Goldberg J., Stein Z., Tanaka K., Toda F. J. Ind. Phenom., 1988, 6, 1, 15—30.
6. Тода Фумио, Танака К. Заявка 60—112730, опубл. 19.06.85 МКИ С 07 39/07, С 07 С 37/86.
7. Smidl P., Pecka K., Suma S. Ropa a uhlie, 1987, 29, 12, 700—704.
8. Tom Kins Bruce A., Sen bins Roger A. J. Assoc. Offic. Anal. Chem, 1984, 67, 5, 919—923.
9. Kostenko V. G. J. Chromatogr., 1986, 355, 1 296—301.
10. Zowall H. Chem. anal. (PRL), 1983, 28, 1—2, 141—144
11. Гвелесиანი З. А., Кикнадзе Л. О. Известия АН Грузии, сер. хим., 1989, 3, т. 15, 229—230.
12. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978, 30.



შპა 621.382.2:541.1

ა. ბახტაძე, თ. ლაფერაშვილი, მ. მუმლაძე, ი. საბინაშვილი

გალიუმის ფოსფიდზე მებალავის ელექტროქიმიური დაფენით მიღებული შოტკის დიოდების ელექტრული თვისებები

მეტალისა და ნახევარგამტარის კონტაქტი არის თანამედროვე მიკროელექტრონიკის უმნიშვნელოვანესი ელემენტი, რომელთა გამმართველ კონტაქტს ხშირად შოტკის დიოდს უწოდებენ. შოტკის დიოდების ელექტრული პარამეტრები ძალიან მგრძობიარეა ნახევარგამტარის ზედაპირის მდგომარეობის მიმართ. ზედაპირის ტექნოლოგიური დეფექტები, ჟანგისა და მინარეველების არსებობა ხელს უშლის შოტკის ბარიერის ფიზიკური ბუნების გამოვლენას. ამიტომ დიოდების დამზადებისას დიდი მნიშვნელობა აქვს ტექნოლოგიური პროცესების შერჩევას.

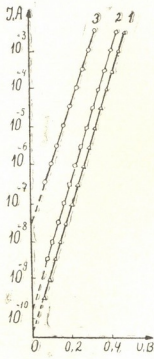
მეტალისა და გალიუმის ფოსფიდის კონტაქტზე შოტკის ბარიერის დამზადების ელექტროქიმიური მეთოდი, რომლის საშუალებით მიღებული დიოდების ფიზიკური მახასიათებლები ადეკვატურად აღიწერებიან მეტალისა და ნახევარგამტარის უშუალო კონტაქტის თეორიული მოდელით [1], აღწერილი იყო შრომაში [2], ამ მეთოდით მიღებული შოტკის დიოდების (In|GaP, Ga|GaP, Ni|GaP, Cu|GaP, Pt|GaP) ელექტრული და ფოტოელექტრული მახასიათებლების ანალიზისა და იმხანად არსებული თეორიული მოდელების ძირითადი დებულებების შეჯერების ბაზაზე ნაჩვენები იყო [3], რომ შოტკის ბარიერის სიმაღლე ძლიერაა დამოკიდებული მეტალიდან ელექტრონის გამოსვლის მუშაობაზე, რაც ეწინააღმდეგებოდა A^3B^5 ჯგუფის ნახევარგამტარებზე დამზადებული შოტკის ბარიერის სიმაღლის უცვლელობის შესახებ [3, 5] ლიტერატურაში დამკვიდრებულ აზრს. ეს ფაქტი შემდეგ იქნა დადასტურებული [6].

შრომაში მოცემულია გალიუმის ფოსფიდზე In-ის, Ga-ისა და მათი მყარი ხსნარის InGa-ის GaP-ზე ელექტროქიმიური მეთოდით შოტკის დიოდების მიღების ტექნოლოგია და მათი ელექტრული თვისებები.

ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო n-ტიპის GaP, (111) კრისტალური ორიენტაციითა და ელექტრონების კონცენტრაციით $(2-4) \cdot 10^{17} \text{სმ}^{-3}$. გალიუმის ფოსფიდის ფირფიტები იშლიფებოდა 250—300 მკ-ის სისქემდე M7 მიკროფხვნილით და პრიალდებოდა ალმასის პასტით AM1. ერთ ზედაპირზე უკეთდებოდა ომური კონტაქტი In-ის შეცხობით წყალბადის ატმოსფეროში 5 წუთის განმავლობაში. ზედაპირი ომური კონტაქტითა და მასზედ მიჩნილული მავთულით იფარებოდა ქიმიურად მდგრადი ლაქით. ფირფიტის მეორე ზედაპირი იწამლებოდა ხსნარში $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1), ირეცხებოდა დისტილირებულ წყალში და სწრაფად თავსდებოდა ელექტროლიტში, რომელაც გარდა დასაფენი მეტალის ან მეტალთა ჯგუფის ატომებისა შეიცავდა ნახევარგამტარის ზედაპირის ელექტროქიმიურ მწამლელს NaOCl. ამრიგად, ჯერ

ხდებოდა ნახევარგამტარის ზედაპირის ელექტროქიმიური გასუფთავება და შემდეგ მეტალის დაფენა გასუფთავებულ ზედაპირზე.

ინდიუმის ან გალიუმის დასაფენად ელექტროლიტი მზადდებოდა 3—5 გრ In-ის ან Ga-ის გახსნით 7—8 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავაში. ელექტროლიტს ემატებოდა NaOH 2 მგ/ლ ისეთი რაოდენობით, რომ ელექტროლიტის მჟავიანობის შესაბამისი $P_{II} = 1,5$. დენის გატარებისას ელექტროლიტში ფორმირდება კომპლექსი NaOCl, რაც, როგორც ცნობილია [7], A^3B^5 ჯგუფის ნახევარგამტარებისათვის წარმოადგენს ელექტროქიმიურ მწამველს. InGa-ის დასაფენად გამოიყენებოდა ელექტროლიტი, რომელიც წარმოადგენდა ინდიუმის დასაფენი ელექტროლიტისა და გალიუმის დასაფენი ელექტროლიტის ნარევს.



ნახ. 1. შოტკის დიოდების 1—In|GaP, 2—Ga|GaP, 3—InGa|GaP ვოლტამპერული მახასიათებელი

ნახევარგამტარის ზედაპირის ელექტროქიმიური გასუფთავებისას ნახევარგამტარზე მოდებული იყო ~1ჯ სიდიდის დადებითი პოტენციალი. 5—10 წუთის შემდეგ ძაბვის მიმართულება იცვლებოდა საწინააღმდეგოდ და მეტალის დაფენა ხდებოდა ეტაპობრივად. ნახევარგამტარის ზედაპირზე კრისტალური ჩანასახების წარმოსაქმნელად ჯერ გატარებული იყო მცირე დენი 0,1—0,5 მა/სმ² სიმკვრივით, ხოლო შემდეგ ელექტროლიზის პროცესის დაჩქარების მიზნით დენის სიმკვრივე თანდათან იზრდება 5—7 მა/სმ²-მდე. დაფენა ხდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე. ანოდად გამოიყენებული იყო პლატინა. მეტალის ფენის სისქის რეგულირება ხდებოდა დაფენის დროის ცვლილებით. ლაქი ფირფიტას სცილდებოდა მექანიკურად და აცეტონში წამოდულებით. რის შემდეგაც ფირფიტა ომური და ბარიერული კონტაქტებით იჭრებოდა (2—4)მმ² ფართობის ნიმუშებად. მათი ელექტრული მახასიათებლები იზომებოდა ოთახის ტემპერატურაზე.

შოტკის დიოდების In/GaP, Ga/GaP, InGa/GaP ვოლტამპერული მახასიათებელი ნახევარდლოგარითმულ მასშტაბში მოცემულია ნახ. 1-ზე. რო-

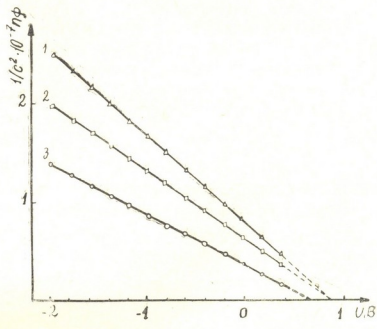
გორც ჩანს, დამოკიდებულება დენის სიდიდესა (გამტარი მიმართულებით) და დიოდზე მოდებულ ძაბვას შორის $U > \frac{3kT}{e}$ -თვის აღიწერება ექსპონენციალური კანონით [8]:

$$I = A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{eU}{nkT}\right),$$

სადაც A^* არის რიჩარდსონის მუდმივას ეფექტური მნიშვნელობა, T — აბსოლუტური ტემპერატურა, k — ბოლცმანის მუდმივა, e — ელექტრონის მუხტი, n — არაიდეალურობის კოეფიციენტი, Φ_B — პოტენციალური ბარიერი, არაიდეალურობის კოეფიციენტის მნიშვნელობა ახლოსა ერთთან ($n = 1,05 \pm 0,02$), ამ შემთხვევაში პოტენციალური ბარიერის განსაზღვრა შესაძლებელია ფორმულით

$$\Phi_B(I-U) = \frac{kT}{e} \ln(SA^*T^2/I_0),$$

სადაც S არის გამმართველი კონტაქტის ფართობი. რიჩარდსონის მუდმივას ეფექტური მნიშვნელობა $A^* = 150,8$ ა/სმ²კ.



ნახ. 2. შოტკის დიოდების 1—In|GaP, 2—Ga|GaP, 3—InGa|GaP ვოლტტევადური მახასიათებელი

მე-2 სურათზე მოცემულია გამოსაკვლევი ნიმუშების ვოლტტევადური მახასიათებელი კოორდინატებში $\left(U, \frac{1}{C^2}\right)$. ამ დამოკიდებულებიდან ბარიერის სიმაღლე გამოთვლილი იყო ფორმულით

$$\Phi_B(C-U) = U_0 + E_F + \frac{kT}{e},$$

სადაც E_F ფერმის დონეა, ექსპერიმენტში გამოყენებული ნიმუშებისათვის $E_F + \frac{kT}{e} = 0,1$ ევ. ვოლტამპერული მახასიათებლიდან და ვოლტტევადური მა-

ხასიათებიდან გამოთვლილი ბარიერის სიმაღლე ერთმანეთს ემთხვევა და პოტენციალური ბარიერის სიდიდე InGa/GaP შოტკის დიოდებისათვის ნაკლებად აღმოჩნდა ბარიერის სიმაღლეზე In/GaP და Ga/GaP დიოდებში

$$\Phi_{\text{BInGa/GaP}} = 0,64 < \Phi_{\text{BIn/GaP}} \approx \Phi_{\text{BGa/GaP}} = 0,8 \text{ ვ}$$

ამ შედეგის ასსნა ვერ ხერხდება მეტალისა და ნახევარგამტარის გამყოფ ზედაპირზე შოტკის ბარიერის ჩამოყალიბების ვერც ერთი თეორიული მოდელის ფარგლებში [9—15]. ვეცდებით ავხსნათ დეფექტურ მოდელზე [12] დაყრდნობით იმ დაშვებით, რომ მეტალისა და GaP-ის გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესებისა და ბარიერის სიმაღლეს შორის ურთიერთკავშირი ხორციელდება ნახევარგამტარის ზედაპირზე არსებული დეფექტების საშუალებით. დეფექტები შეიძლება იყოს სტრუქტურული, ანტიცენტრუქტურული, მინარევები და მათი კომპლექსები. ამ დეფექტების შესაბამისი ენერგეტიკული მდგომარეობები აკრძალულ ზონაშია და ღრმა დონეებს ქმნიან. ისინი ადგენენ ენერგეტიკულ ზოლს აკრძალულ ზონაში, რომელიც ხასიათდება ელექტრონეიტრალობის დონით Φ_0 , რაზეც ხდება ფერმის დონის დაბმა მეტალის მხრიდან. ბარიერის სიმაღლე ბარდინის მოდელის [4] აღნიშვნებში განისაზღვრება ფორმულით

$$\Phi_B = E_g - \Phi_0,$$

სადაც E_g — ნახევარგამტარის აკრძალული ზონის სიგანეა.

ცნობილია, რომ მეტალისა და გალიუმის ფოსფიდის გამყოფ ზედაპირზე შოტკის ბარიერის ფორმირებაში არსებითია ნახევარგამტარის ზედაპირზე და მის მიმდებარე ფენებში არსებული დეფექტები, რომელთანაც დაკავშირებულია გამტარებლობის ზონის მინიმუმიდან 1,1 ევ-ით დაშორებული ზედაპირული მდგომარეობები [13]. ჩვენი აზრით, ელექტროლიზისას დასაფენი მეტალის ატომები ფარავენ ამ დეფექტებს, ქმნიან მიკროკლასტერებს და შემდგომში მათი გეომეტრული ზომების გაზრდისას ხდება მათი შერწყმა და მთლიანი, ერთგვაროვანი, პრიალა მეტალური ფენის მიღება. ბარიერის სიმაღლე იმ მეტალების დაფენისას, რომლებიც ურთიერთქმედებაში არ შედიან ზედაპირულ დეფექტებთან, მუდმივი რჩება $\Phi_B = 2,3 - 1,1 = 1,2$ ევ. როგორც ცნობილია, ასეთ ბარიერს იძლევიან ერთმანეთისაგან ელექტროუარყოფითობითა და სხვა პარამეტრებით განსხვავებული მეტალები (Au, Ni, Cu, Pd) ინდოუმიისა და გალიუმის დაფენისას ეს მეტალები შეიძლება ურთიერთქმედებაში შევიდნენ ნახევარგამტარის ზედაპირზე არსებულ სტრუქტურულ ან ანტიცენტრუქტურულ (V_{Ga} , V_{P} , P_{Ga} , G_{aP}) დეფექტებთან და მათი კონცენტრაციის ცვლილების შედეგად გამოიწვიოს ზედაპირული ელექტრონული მდგომარეობების ენერგეტიკული სპექტრის გადანაწილება ისეთნაირად, რომ ელექტრონეიტრალობის ენერგიამ Φ_0 გადაინაცვლოს $\Delta\Phi$ სიდიდით, მაშინ ბარიერი იქნება

$$\Phi_B = E_g - (\Phi_0 + \Delta\Phi),$$

ე. ი. შეიძლება ბარიერის სიმაღლე მნიშვნელოვნად შეიცვალოს. In-ისა და Ga-ის ერთდროული მიწოდებით შეიძლება ზედაპირული მდგომარეობების ისეთი ცვლილება მოხდეს, რომ ელექტრონეიტრალობის ენერგიამ გადაიწიოს ერთი მიმართულებით უფრო მეტად, ვიდრე ცალკე In-ის ან Ga-ის ატომების მიწოდებით შესაბამისი ზედაპირული დეფექტების ცვლილების გამო.

ამრიგად, გალიუმის ფოსფიდზე მეტალების ელექტროქიმიური დაფენით მიღებული შოტკის დიოდების თვისებების შესწავლის საფუძველზე შეიძლება დაეასკვნათ, რომ მეტალისა და GaP-ის ურთიერთქმედება შოტკის ბარიერის ჩამოყალიბებისას ხდება ზედაპირზე არსებული დეფექტების საშუალებით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

შემოსულია 26.07.1990

М. В. БАХТАДЗЕ, Т. А. ЛАПЕРАШВИЛИ, И. Н. САГИНАШВИЛИ,
А. Н. МУМЛАДЗЕ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОДОВ ШОТТКИ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ НА ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ

Резюме

Исследованы вольтамперные и вольтемкостные характеристики диодов Шоттки, полученных электрохимическим осаждением металлов In, Ga и их сплавов In_xGa_{1-x} на электролитически очищенную поверхность фосфида галлия. Показано, что в едином технологическом процессе проведение электрохимического травления поверхности полупроводника и осаждение металла из электролита, который содержит травящий комплекс NaOCl и осаждаемый металл, дает возможность получить диоды Шоттки с коэффициентом неидеальности ($n=1,05\pm 0,02$).

Высота барьера диодов Шоттки, полученная осаждением металлических сплавов In_xGa_{1-x} , оказалась существенно меньше, чем высота барьера, полученная осаждением только In и Ga. Это явление объясняется дефектной моделью формирования потенциального барьера на границе раздела металла с полупроводником.

М. В. БАХТАДЗЕ, Т. А. ЛАПЕРАШВИЛИ, А. Н. МУМЛАДЗЕ,
И. Н. САГИНАШВИЛИ

THE PROPERTIES OF SCHOTTKI BARRIER CREATION ON THE BASE OF GAP BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF METALS

Summary

The dependence of current and voltage capacity of Schottky barrier obtained by electrochemical deposition of metals In, Ga and their alloys In_xGa_{1-x} on GaP. has been revealed. The preliminary electrolytic cleaning of GaP right before the process and deposition of the metal from electrolyte containing metal and NaOCl complex has given the possibility of obtaining Schottky diodes with non ideal coefficient ($n=1,05\pm 0,02$). InGa/GaP Schottky barrier have significantly lower barrier then In/GaP and Ga/GaP. The results approved the idea, that characteristics of GaP metal interfase is in a good agreement—with defect model of Schottky barrier formation.

საქართველოს
მეცნიერებათა
აკადემიის ინსტიტუტი

1. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 1975.
2. Бахтадзе М. В., Лаперашвили Т. А. Изв. АН ГССР, серия химич., 1985, II, 4, 306—308.
3. Лаперашвили Т. А., Накашидзе Г. А. ЖТФ, 1985, т. 55, стр. 732—735.
4. Vardeen J. Phys. Rev., 1947, v. 71, № 10, p. 717—728.
5. Monch W. Thin solid films, 1983, v. 104, p. 285—289.
6. Charadia P., Brilson L. J. Vac. Sci. Technol., v. 3, (4) № 8, p. 1075—1079, 1987.
7. Wayne R. D., Hold H. W., Edward M. T. Pat. USA kl. 104 — 129. 75 9(B 23 003) № 3791948, 1974.
8. Зи С. Физика полупроводниковых приборов, М.: Мир, 1984, 1.
9. Schottki W. Z. fur Phys, 1939, 113, 5, 367—414.
10. Kurtin S., McGill T. C. Mead C. Phys. Rev. Lett. 1969, 22, 26, 1433—36.
11. Brilson L. J. Phys. Rev. Lett. 1978, 40, 260—264.
12. Spieer W. E., Lindau L., Su C. Y. Phys. Rev. Lett. 1982, 44, 465—468.
13. Freouf J. L., Woodall J. M. Appl. Phys. Lett. 1981, 39(9), 727—729.
14. Tersoff J. Phys. Rev. Lett. 1984, 52, 465—468.
15. Spicer W. E., Lulentel-Weber, Weber E. J. Vac. sci. and tec-
hnoI., 1988, v. 6(4), p. 1245—1251.
16. Allen R. E., Sankey O. F., Dow J. D. Surf. sci., 1986, 168, 375—385.

თეორიული ქიმიკი

№ 678.027

ი. ქავანიძე, მ. ელისაშვილი, ნ. ცოცია, ვ. მიწინაშვილი

საილენის ანოლზე ეპოქსილინოქსანური ოლიგომერების
 ელექტროდღეობის მიმდინარეობის მდებარეობის მდებარეობის
 პროცესის კვლევა

ლითონის ზედაპირზე ელექტროდღეობის მეთოდით პოლიმერული დანა-
 ფარების ფორმირება წარმოადგენს რთულ პროცესს, რაც დაკავშირებულია
 სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიურ გარდაქმნებთან, რომლებიც მიმდინარეობს ერთ-
 დროულად ელექტროფორეზის, ელექტროლიზისა და ელექტროოსმოსის პირო-
 ბებში.

ცნობილია მთელი რიგი წყალში ხსნადი კომპოზიციები ელექტროდღე-
 კვისათვის, რომლებმაც მრეწველობის სხვადასხვა დარგში ჰპოვა გამოყენება
 ლითონის ზედაპირის აგრესიული გარემოს შემოქმედებისაგან დასაცავად. შეს-
 წავილია პოლიელექტროლიტისა /1, 2/ და ლატექსის /3/ წყალხსნარებიდან
 ელექტროდღეობის მეთოდით ლითონის ზედაპირზე პოლიმერული დანაფარის
 ფორმირების მექანიზმი. ფართო პრაქტიკული გამოყენება აქვთ აგრეთვე წყალ-
 შემცველი ორგანული სისტემებიდან პოლიმერის ელექტროდღეობით მიღე-
 ბულ დამცავ დანაფარებს. უკანასკნელ წლებში დიდი ყურადღება ექცევა
 ელექტროფორეზის ხერხით დანაფარების ფორმირების მექანიზმის შესწავლას.
 დანაფარი, რომელიც პოლიმერების (ოლიგომერების) ნარეგების წყალ-ორგა-
 ნული დისპერსიებიდან /4—6/ მიიღება, მაღალი ელექტროსაიზოლაციო თვისე-
 ბებით გამოირჩევა.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა სპილენძის ანოლზე ეპოქსიდური
 და სილოქსანური ოლიგომერების წყალ-ორგანული დისპერსიული ნარეგები-
 დან ეპოქსილინოქსანური კომპოზიციური მასალის ელექტროდღეობის პრო-
 ცესის კვლევა და მათ საფუძველზე მიღებული თერმოგამყარებული პოლიმე-
 რული დანაფარების სხვადასხვა თვისებების შესწავლა.

პოლიორგანოსილოქსანები, ორგანული პოლიმერებისაგან განსხვავებით,
 მთელი რიგი ძვირფასი თვისებებით (თერმო-, ატმოსფერო-, სინათლისა და
 წყლის მიმართ მედეგობით) /7, 8/ და მაღალი დიელექტრული მაჩვენებლებით
 ხასიათდებიან /9, 10/. აქვე აღსანიშნავია, რომ პოლიორგანოსილოქსანებისათვის
 დამახასიათებელია არასაკმარისი ადჰეზია, რაც ზოგ შემთხვევაში ზღუდავს მათ
 გამოყენების სფეროს, მაგრამ ამ ნაკლის კომპენსირება შესაძლებელია მათ
 მაკრომოლეკულაში რეაქციისუნარიანი ფუნქციონალური ეპოქსიდური ჯგუ-
 ფების შეყვანით. შესწავლილია შემდეგი კომპოზიციები: 1 — ეპოქსიდური
 ოლიგომერის ЭD-20-სა და ოლიგოფენილეთოქსისილოქსანის (მოდიფიკატორი-
 113—65) ნარევი (A), რომელსაც უმატებენ კარბოქსილშემცველ (ВАП-1179
 მარკის) პოლიეთერულ ფისს (B), II-ოლიგოფენილეთოქსისილოქსანები (ოლი-
 გოფენილეთოქსი-სილოქსანების) ეპოქსიდირების პროდუქტი, რომელსაც უმა-
 ტებენ ВАП-0179 მარკის პოლიეთერულ ფისს (კომპოზიცია B).

დისპერსიის დასამზადებლად პოლიეთერული ფისის წყალხსნარს შეურე-
 ვენ კომპოზიციის A ან (B) კომპონენტის წყალ-აცეტონიან ნარევეს. კომპონენ-

ტებს შორის შეფარდება როგორც I, ასევე II კომპოზიციაში შეადგენდა A (ან B) კომპონენტი: პოლიეთერული ფისი (25—75): (75—25). დისპერსიული ფაზის კონცენტრაცია კი 7,5—18%. კომპოზიციის კომპონენტების შერევისათვის იყენებენ მაგნიტურ ან პროპელერის ტიპის ლაბორატორიულ სარეველას. მიღებული დისპერსიების pH-ს ვზომავდით ლაბორატორიულ pH-მეტრზე (pH-340 მარკის).

დისპერსიის ხვედრით ელექტროგამტარობას (H) ვიკვლევდით მათი ელექტრული წინააღმდეგობის შესწავლის გზით სპეციალურ უჯრედში მოთავსებული პლატინის ელექტროდებით და რეოქორდული ბოგირ p-38-ის გამოყენებით.

წყალ-აცეტონის ვარემოში დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების ელექტროკინეტიკურ პოტენციალს (ξ-პოტენციალი) ვზომავდით მოძრავი საზღვრის მეთოდით. გვერდით სითხედ ვიყენებდით ზემოაღნიშნული კომპოზიციის დისპერსიულ ვარემოს. ელექტროფორეზულ მილში საზღვრის გადანაცვლების სიჩქარის მონაცემებზე დაკვირვებით ვსაზღვრავდით ელექტროკინეტიკურ პოტენციალს [11].

ელექტროფორეზული ნალექის გამოსავალი გაითვლებოდა წონითი მეთოდით. თერმოგამყარების შემდეგ დანაფარის სისქეს ვზომავდით MK 0—25 ტიპის მიკროსისქისმზომით; ელექტრომახასიათებლებს, წყალმედევობასა და ადპეზიას ვსაზღვრავდით სტანდარტული მეთოდებით.

ცხრილი 1

დისპერსიის ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება

დისპერსიის №	დისპერს-შემადგენლობა, (მას)	\bar{D} , 10 ⁻⁶ , მ	pH	ელექტროგამტარობა, ომ ⁻¹ . მ ⁻¹ . 10 ⁻⁸ (15°C)	— პოტენციალი, (მვ)
I	1:3 (A:B)	0,98	7,6—8,0	—	40—45
II	1:3 (B:B)	1,29	6,0—7,0	1467	50—55

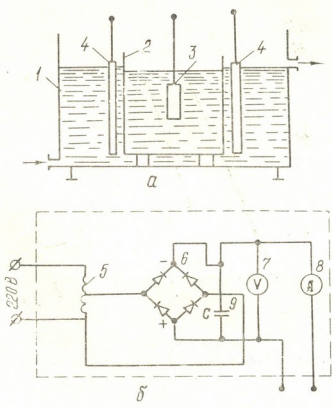
შენიშვნა: დისპერსიის ნაწილაკების ზომა ისაზღვრებოდა მომზადებიდან 3 დღე-ღამის შემდეგ.

საკვლევი დისპერსიის მახასიათებლები მოყვანილია ცხრ. 1, ელექტროდალექვას ვაწარმოებდით მუდმივი ძაბვის რეჟიმში, სპეციალურ ლაბორატორიულ დანადგარზე, რომლის სქემა მოყვანილია ნახ. 1.

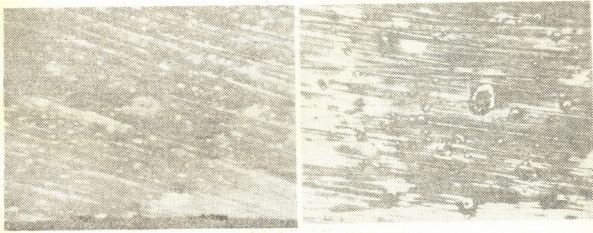
დანადგარი შედგება აბაზანისაგან /ნახ. 1ა, 1/, რომელშიც ისხმება გამოხდილი წყალი; მასში არის სპეციალური დიალიზური უჯრედი 3, დამზადებული კატიონგაცვლითი მემბრანისაგან. უჯრედი ივსება ელექტროფორეზული დისპერსიით და ადგენენ სქემას (ნახ. 1 ბ), ანოდად გამოყენებულია 18 სმ² ფართის სპილენძის ფირფიტა, კათოდად კი უჟანგავი ფოლადის ორი ფირფიტა-2, რომელიც მოთავსებულია გამოხდილი წყლის აბაზანაში — დიალიზური უჯრედის მახლობლად. აბაზანის ტემპერატურაა 20±2°.

ელექტროდალექვის წინ ვახდენდით სპილენძის ფირფიტის ცხიმგაცლას. ელექტროფორეზული ნალექის ფორმირების შემდეგ დაფარულ ნიმუშებს ვიღებდით აბაზანიდან, დაუმაგრებელ შრეს ჩამოვრეცხავდით გამოხდილი წყლით. ნალექს ვაშრობდით ოთახის ტემპერატურაზე 10 წუთის განმავლობაში, შემდეგ ვახდენდით თერმულ გამყარებას 180—185° ტემპერატურაზე 80—90 წუთის განმავლობაში.

ნახ. 2. წარმოდგენილია I და II დისპერსიის ნაწილაკების ელექტრონული მიკროფოტოგრაფია, მიღებული დისპერსიული ფაზის შემდეგ თანაფარდობისას $A : B, B : B = 1 : 3$ (სურ. 2ა და 2ბ) შესაბამისად. გამოყენებული იყო



ნახ 1. ელექტროდალექვის დანადგარის სქემა

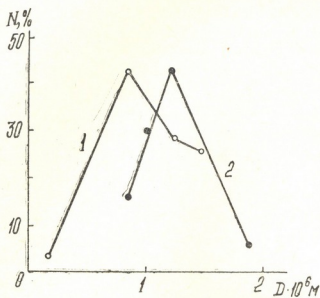


ნახ. 2. I (2ა) და II (2ბ) დისპერსიების ნაწილაკების ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები

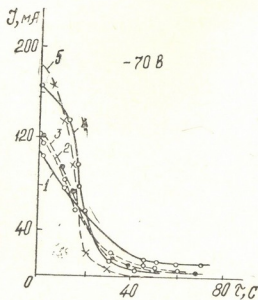
დისპერსია დამზადების 24 საათის შემდეგ. ამ ნაწილაკების შედგენილობა სხვადასხვაა, პირველ შემთხვევაში (დისპერსია 1) იგი სამკომპონენტანია, მეორე შემთხვევაში კი ორკომპონენტანია (დისპერსია II).

ნახ. 3. წარმოდგენილი ჰისტოგრამები გვიჩვენებს, რომ ორივე დისპერსია ძირითადად მონოდისპერსულია, თანაც ნაწილაკების საშუალო დიამეტრი II დისპერსიისათვის რამდენადმე უფრო დიდია, ვიდრე I დისპერსიისათვის. თერმოგამყარებული დანაფარების თვისებები უმთავრესად დამოკიდებულია პოლითერული ფისისა და ეპოქსიდური ოლიგომერების ფარდობაზე.

ნახ. 4 წარმოდგენილია დენის ძალის დაცემის კინეტიკური მრუდები I და II დისპერსიის ელექტროდალექვისას სპილენძის ანოდზე, A და B ოლი-



ნახ. 3. ეპოქსისილოქსანური ოლიგომერების დისპერსიების ნაწილაკების განაწილება ზომების მიხედვით: 1—I დისპერსია; 2—II დისპერსია

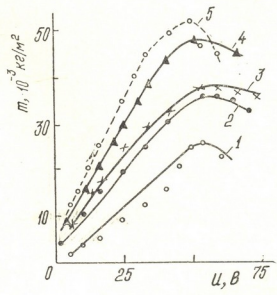


ნახ. 4. წყალ-აცეტონის დისპერსიიდან სპილენძის ანოდზე ეპოქსისილოქსანური ოლიგომერების ელექტროდალექვის პროცესში ელექტროდენის ძალის ცვლილების დამოკიდებულება ტემპზე: I დისპერსია—A:B=3:1 (1); 2:1 (2); II დისპერსია B:B 1:3 (3); 1:4 (4); 2:1 (5), ძაბვა ელექტროდებზე 70 ვ

გომერების B ოლიგომერთან სხვადასხვა თანაფარდობისას მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ B კომპონენტის რაოდენობის გადიდება ეპოქსიდურ

ოლიგომერთან (A, B) შედარებით იწვევს დენის ძალის დაცემის სიჩქარეს (მაიზოლირებული დანაფარის წარმოქმნა) გაზრდას (ნახ. 3), რაც ამ დროს ნაწილაკების მუხტის გაზრდის შედეგია.

ნახ. 4-ის 1, 2 და 3—5 მრუდების შედარება გვიჩვენებს, რომ ორკომპონენტური დისპერსიები /II/ ხასიათდება შედარებით უკეთესი ელექტროსაიზოლაციო თვისებებით (ნარჩენი დენის სიდიდე დაბალია) (ნახ. 4, მრუდები 3—5), ვიდრე სამკომპონენტური დისპერსია [1]. ამავე დროს უკანასკნელ შემთხვევაში დისპერსიას, რომელშიც ნაწილაკებს მცირე მუხტი გააჩნიათ (B : A უფრო მცირე ფარდობისას) (ნახ. 4, მრუდი 1) შედარებით უარესი ელექტროსაიზოლაციო თვისებებით ხასიათდება; ნარჩენი დენის ძალის სიდიდე მეტია, ვიდრე ის დისპერსიები, რომლის ნაწილაკებს დიდი მუხტი აქვთ (B : A უფრო დიდი ფარდობისას, ნახ. 4, მრუდი 2). ასეთივე კანონზომიერება გვაქვს



ნახ. 5. ეპოქსი-ლიპონისანი ოლიგომერების დისპერსიების ელექტროფორული ნალექის მასის დამოკიდებულება ძაბვაზე დისპერსიული ფაზის სხვადასხვა კონცენტრაციებისას (მასურ %-ში) : 1—7,5; 2—10,7; 3—12; 4—15,5

აგრეთვე II დისპერსიისათვის (ნახ. 4-ის მრუდები 3—5), ეს შეიძლება აიხსნას შედარებით ნაკლებად მკვრივი ელექტროფორული დანალექის წარმოქმნით სპილენძის ანოდზე.

ნახ. 5. წარმოდგენილია მრუდები, რომლებიც აღწერენ ელექტროდანალექის მასის დამოკიდებულებას მუდმივი დენის ძაბვაზე 30 ვ-ის განმავლობაში დისპერსიული ფაზის სხვადასხვა კონცენტრაციისას. პროცესის დასაწყისში დისპერსიული ფაზის ყველა აღებული კონცენტრაციის შემთხვევაში გვაქვს პროპორციული დამოკიდებულება ნალექის მასასა და მოდებულ ძაბვას შორის, ხოლო ძაბვის შემდგომი გადიდებისას ელექტროდანალექის მასა მცირდება (ნახ. 4, მრუდები 1—5).

მიღებული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მაღალი ძაბვის ზემოქმედებისას ხდება პოტენციალგანმსაზღვრელი ოლიგომერის (B) რაოდენობის შემცირება კომპოზიციური მასის მოცულობაში, რის შედეგადაც პოლიმერული დამცავი აფსკი მეტალის ზედაპირზე აღარ წარმოიქმნება. შემჩნეული მოვლენა შეიძლება აიხსნას ნაწილაკების მოცულობითი კოაგულაციით, რაც ამცირებს ელექტროდანალექის მასას. მიღებულმა კანონზომიერე-

ბამ საშუალება მოგვცა დაგვედგინა ელექტროდალექვის ოპტიმალური რეჟიმი. იგი უზრუნველყოფს სპილენძის ანოდზე ისეთი დანაფარის მიღებას, რომელიც თერმული დამუშავების შემდეგ მაღალი ელექტროსაიზოლაციო თვისებებით ხასიათდება.

მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემები გვიჩვენებენ, რომ ეპოქსიდური და სილოქსანური ოლიგომერების განსაზღვრული შემცველობისას წყალ-აცეტონის, როგორც ორ, ისე სამკომპონენტიანი დისპერსიიდან ელექტროდალექვის დადგენილი ოპტიმალური რეჟიმის პირობებში სპილენძის ანოდზე შეიძლება ისეთი დანაფარის მიღება, რომელიც მაღალი ელექტროსაიზოლაციო და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით ხასიათდება (ცხრ. 2).

ცხრილი 2

ეპოქსისილოქსანის საფუძველზე სპილენძის ანოდზე ელექტროდალექვის მეთოდით მიღებული თერმოგამყარებული დანაფარის თვისებები

დისპერსიის №	დისპერსიის შედგენილობა (მას)	თერმოგამყარებული დანაფარის სისქე, 10 ⁻⁶ მ	გამრღვევი ძაბვა, კვ	ხვედრითი მოცულობითი წინაღობა (ომ.მ)	წყალგამძლეობა (დღე-ღამე)	აღქეზია (ბალ.)
I	1:3 (A:B)	28—30	4,5	2,3.10 ¹³	75—80	1
I	1:3	32—34	5,8	3,5.10 ¹³	85	1
	1:4	34—37	6,2	4,0.10 ¹³	90	1
	1:4 (B:B)	35—38	6,0	2,9.10 ¹³	—	

თერმოგამყარებული დანაფარების თვისებებს ძირითადად პოტენციალგანმსაზღვრელი კომპონენტისა და ეპოქსიდ-სილოქსანური ოლიგომერის თანაფარობა განსაზღვრავს.

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მცირე სიმძლავრის ელექტრული მანქანების ტექნოლოგიის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტი

შემოსულია 11.05.1990.

И. В. ДЗАГНИДЗЕ, В. И. ЕЛИСЕЕВА, Н. И. ЦОМАЯ, Г. С. МИНДИАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ЭПОКСИСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА МЕДНЫЙ АНОД

Резюме

Исследован процесс электроосаждения эпоксисилоксановых олигомеров из водноацетонной дисперсии на медный анод. Изучены физико-химические свойства дисперсии и закономерности процесса.

Показано, что дисперсии и процесс электроосаждения как из двухкомпонентных, так и из трехкомпонентных эпоксисилоксановых олигомеров данного химического состава характеризуются близкими физико-химическими параметрами.

Установлено, что свойства термоотвержденных покрытий зависят главным образом от соотношения потенциалопределяющего компонента к эпоксисилоксановому олигомеру.

THE INVESTIGATION OF THE FORMATION PROCESS OF COATING
AT ELECTROPRECIPITATION OF EPOXYSILOXANE OLIGOMERS
ON COPPER ANOD

Summary

The process of electroprecipitation of epoxysiloxane oligomers from hydroacetone dispersion on the copper anod, has been investigated. Physico-chemical properties of dispersion and regularities of the process.

It is shown, that dispersions and the process of electroprecipitation of two-component as well as of three-component epoxysiloxane oligomers of given chemical structure are characterised by close physico-chemical parameters. The properties of thermohardened coatings are ascertained to depend mainly on the correlation of potentiodefined component to epoxy-siloxane oligomer.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Дейнега Ю. Ф., Власюк Н. В., Афанасьева В. П. Коллоид журн., 1984, 46, 4, с. 771.
2. Котлярский Д. Д., Банд М. И. Лакокрасочные материалы и их применение. 1978, 3, с. 31.
3. Елисеева В. И., Мороз А. П., Рябинина Т. И., Зуйков А. В. Коллоид журн., 1977, 39, 3, с. 550.
4. Усъяров О. Г., Ефремов И. Ф. Коллоид журн., 1966, 28, 2, с. 271—276.
5. Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р., Эстрела-Льонис В. П., Нижник Ю. Ф. Коллоид журн., 1976, 38, 5, с. 809—813.
6. Эстрела-Льонис В. П., Ульберг З. Р., Овсянникова Т. А., Дейнега Ю. Ф. Коллоид журн., 1980, 42, 1, с. 174—176.
7. Сорокин М. Ф., Шоде Л. Г., Кочнова З. А. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1981, с. 224—242.
8. Майофис И. М. Химия диэлектриков. М.: Высшая школа, 1970, 332 с.
9. Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей. Пер. с англ. М.: Химия, 1971, 319 с.
10. Finfel W. A. Y. Prot. Coat. and Linings. 1987, № 8, p. 38—43.
11. Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1963—с. 70—76.

UDC 668.811:541.14

P. N. APKHAZAVA, M. Sh. GAGOLISHVILI, G. G. BERIASHVILI,
G. G. CHIRAKADZE

PHOTOSTABILITY OF AZO DYES BEARING DIFFERENT SUBSTITUENTS

Dyes stability is a general technical factor, particularly with the effect of light and other radiation. Photofastness is one of the most important properties of synthetic dyes and many attempts have been made to correlate it with the structure of the dye. Some of the researches have dealt with the dye fading in solvent system /1/.

In this work we have evaluated photochemical stability of a series of new silica and diheterocycloalkyl containing azo dyes of general struc-

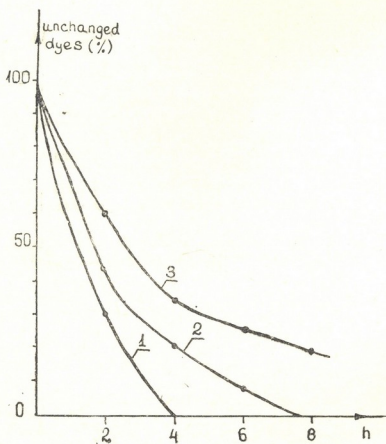
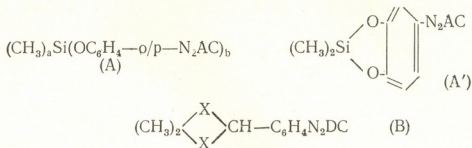


Fig. 1. Relationship between the quantity of Si—O—C (aromatic) bond and the rate of fading of the dyes A and A'. 1 — Trimethyl-2-hydroxynaphtylazophenyl-4-oxy silane; 2—Dimethyl-bis-(2—hydroxynaphtylazophenyl-4-oxy) silane; 3—Dimethyl (1'-hydroxy-8'-amine-3', 6'-disulphonaphtyl-2-azophenyl-3, 4-dioxy) silane

tures A, A' and B. The azo dyes were prepared as it was preliminary reported [2,3].



Where $a/b = 1/3, 2/2, 3/1$; $X = \text{O}$ or S

AC = 2-hydroxynaphthalene; DC = H acid

Ethanolyc (A, A') and water (B) air-saturated solutions of the dyes ($0,5-2,4 \cdot 10^{-4}$ mole/L) were irradiated in stoppered quartz cuvetts at the temperature $20^\circ - 25^\circ$. The irradiation of the samples was carried out using ПРК-2 light source. The kinetic was followed by measuring of absorbance at regular intervals (СФ-26).

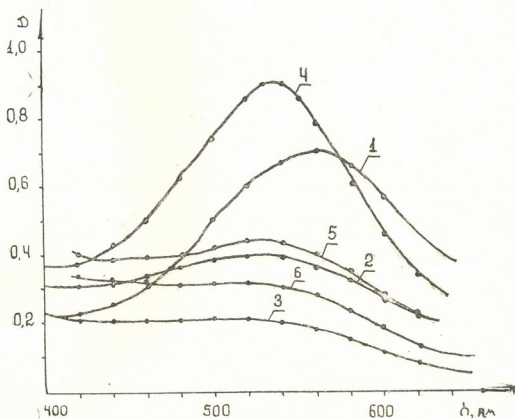


Fig. 2. The effect of nature of heteroatoms on the longest-wavelength absorption band of diheterocycloalkyl bearing azo dyes. (1-3) 1,3-dioxacyclohexyl and (4-6) 1,3-dithiacyclohexyl bearing azo dyes; 1,4-unirradiated samples, 2 and 5-6, 3 and 6-10 irradiated samples respectively

Decreasing of the concentration of all investigated dyes caused an increase of the irradiation time, connected with the destruction of chromophore—N=N—. These effects are clearly shown in Fig. 1 and 2.

The Si—O—C (aromatic) bond consequently influences photostability of the silica containing dyes, which is probably connected with the change of electronic density at the azo link caused by quantity of electronodona-ting group Si—O—C (aromatic).

The presence of dithiacyclohexyl groups in the dyes results in a bathochromic shift relative to those bearing dioxacyclohexyl substituent. Probab-ly it is connected with the less induction effect of sulphur atom, then that of oxygen, and, so less changes of electronic density occur on the—N=N—link. It is found negligible photostability for dithiacyclohexyl bearing azo dyes.

Combining the obtained results the best structures for practical pur-poses can be chosen.

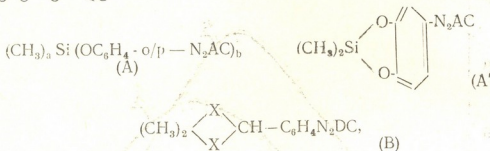
Georgian Technical University

ფ. აფხაზავა, მ. ლალოშვილი, ბ. ბერიშვილი,
ბ. შირაქაძე

სხვადასხვა ჩამნაცვლელგანიანი ფოტოგრაფიის აზოკრასტანის
ფოტოსტაბილურობა

რეზიუმე

შესწავლილია შემდეგი შედეგნილობის A, A' და B ახალი აზოკრასტანის ფოტოსტაბილურობა



სადაც $a/b = 1/3, 2/2$ და $3/1$; $X=0$ ან S

AC = 2-ჰიდროქსინაფტალინი; DC = H-მეფა.

საღებრების სპირტული (A, A') და წყალხსნარების (B) ($0,5-2,4 \cdot 10^{-4}$ მოლი/ლ) შესწავლა განხორციელებულია ში სინათლის წყაროს ნათურის პრკ-2-ის გამოყენებით, ჟანგბადის არეში. დადგენილია საღებრების ფოტოსტაბილურობის დამოკიდებულება დასხივების პირობებზე.

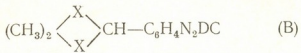
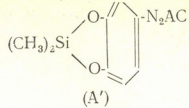
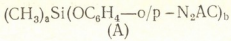
მიღებული შედეგები საშუალებას იძლევა, ავარჩიოთ უფრო ფოტოსტაბილური სტრუქტურები საღებრების შესწავლილი კლასებიდან.

П. Н. АПХАЗАВА, М. Ш. ГАГОЛИШВИЛИ, Г. Г. БЕРИАШВИЛИ,
Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Резюме

Изучена фотостабильность новых азокрасителей следующего состава A, A' и B.



где a/b=1/3, 2/2, 3/1; X=0 или S
AC=2-гидроксинафталин, DC—H кислота.

Изучение спиртовых (А, А') и водных (В) растворов красителей (0,5 — 2,4 · 10⁻⁴ моль/л) осуществлено с применением источника УФ света лампы ПРК-2, в воздушной среде. Установлена зависимость фотостабильности красителей от условий облучения.

Полученные результаты позволяют выбирать наиболее фотостабильные структуры изучаемых классов красителей.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Вагоні М., Слементі С., Стусіані Г. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1990, 48, 303—312.
2. Чиракадзе Г. Г., Сагинашвили М. Г., Гаголишвили М. Ш., Апхазава П. Н., А. С., СССР № 1509383, 1989; Бюл. изобр. 30, 1989.
3. Вадосанидзе Г. О., Хелая Т., Чачуа Н. Д., Апхазава П. Н., Каркусашвили Т. Г., Чиракадзе Г. Г. Изв. АН ГССР, сер. химич., Сб. ст., 1988, 125—129.



УДК 546.742+547.435

Ш. Г. БИТИЕВ, В. Г. ЧИВАДЗЕ, А. Ю. ЦИВАДЗЕ

СИНТЕЗ НОВОГО ПОЛИЭФИРНОГО ЛИГАНДА И ЕГО ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА

В 1962 г. Чарльз Педерсен выделил и идентифицировал макроциклический полиэфир как неожиданный побочный продукт и обнаружил, что он обладает необычной способностью образовывать комплексы с катионами щелочных металлов. Впоследствии он синтезировал серию макроциклических полиэфиров, которым дал название «краун-соединения», и в 1967 г. сообщил об их получении и о своей оригинальной работе по изучению свойств этих соединений. Эти работы послужили началом развития химии краун-соединений [1].

За относительно короткое время выявлены уникальные свойства краун-соединений, многочисленны возможные области их практического применения. Открытоцепными аналогами краун-эфиров являются поданды, синтез которых осуществляется значительно проще [2]. Поскольку циклизация не требуется, реагенты можно брать в избытке. Высокий выход продуктов достигается в результате простых и дешевых стадий. Эта важная черта химии полиэфирных лигандов делает поданды привлекательными с технологической точки зрения [3]. Одна из областей практического применения полиэфирных лигандов заключается в селективном взаимодействии с ионами металлов [4—6].

Полиэфиры, имеющие на концах аминогруппы (аминоэфиры, $H_2NCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2NH_2$), моделируют антибиотики класса аминокликозидов [7] и изучены относительно мало.

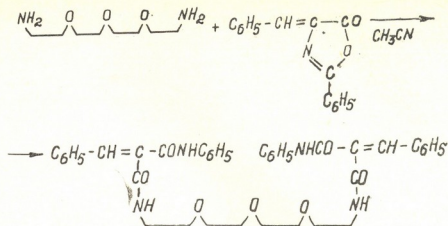
Модифицирование такого типа диаминоэфиров путем замещения водорода аминной группы разными функциональными группами может привести к улучшению ионоселективных и комплексообразующих свойств.

В качестве модификатора диаминоэфиров нами были использованы оксазолиноны различного типа.

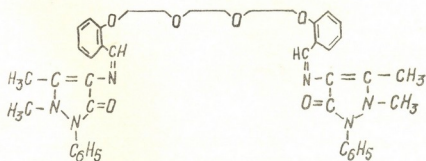
Так, реакцией 3,5,7-тирокса-I, II-диаминодекана (I) с 2-фенил-4-бензилиден- Δ^2 -оксазолином-5 (II) в растворе ацетонитрила был синтезирован новый поданд бис-2'-бензоиламиноциннамоил-3,5,7-триокса-I, II-диаминодекан (III) (схема 1).

Известно аналогичное по структуре соединение — дибензопилюксэтилен, содержащий 4-аминоантипирилиминометин в бензоэдрах общей формулы (IV).

Исходные продукты для синтеза данного соединения (4-аминоантипирин и 1,8-бис(бензальдегидокси)-3,6-диоксаоктан) трудно доступ-



ны, и синтез проходит при высокой температуре с большими энергетическими затратами.

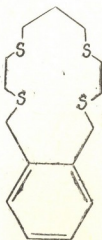


Данное соединение было испытано в качестве активного компонента для свинец-селективного электрода. Селективность соединения по отношению к иону меди в литературе не описана.

В последнее время широкое распространение получили жидкостные и полимерные катион-селективные электроды на основе электрически нейтральных переносчиков [8].

Возможность использования макроциклических соединений для создания ионоселективных электродов на катионы переходных металлов мало изучена [9].

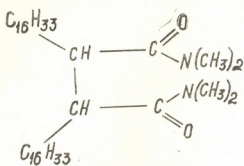
Из литературы известно, что в качестве активного компонента для изготовления медь-селективного электрода используется макроциклический тиаэфир [10]. 13,14-бензо-1,4,8,11-тетратиациклопентадекан, имеющий следующую структурную формулу



13,14-бензо-1,4,8,11-тетратиоциклопентадекан был получен из 1,3-пропандитиола, 2-хлорэтанола, и α, α' -дибромо-о-ксилен. Синтез очень сложен, многостадий и требует больших энергетических затрат.

Недостатком электрода на основе этого соединения является низкая чувствительность и избирательность к ионам меди. Область работы этого электрода 10^{-4} — 10^{-1} М Cu(II). Коэффициенты селективности в литературе не приведены.

Наиболее близким по свойствам к (III) является α, α' -дигексациклоксисукцинимидная кислота ди(ди-N-метил)амида [11] формулы:



Электрод на основе соединения (V) работает в области 10^{-5} — 10^{-1} М Cu(NO₃)₂. Коэффициенты селективности (данные для щелочных и щелочноземельных металлов) в работе не приведены.

Недостатком электрода на основе этого соединения является низкая избирательность к ионам меди. Коэффициент селективности $K_{\text{Cu}, \text{Pb}}^{\text{Pot}} = 79$, т. е. ионы свинца существенно мешают определению ионов меди. Определению ионов меди также мешают (хотя и в меньшей степени, чем свинец) ионы Cd²⁺, Zn²⁺ (см. таблицу 1).

Полученный нами поданд (III) обладает повышенной избиратель-

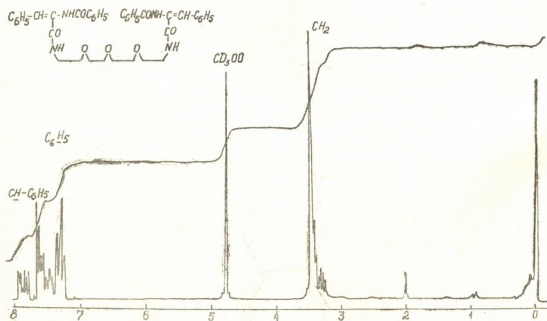


Рис. 1. ПМР-спектр Бис - [2-бензоламиноиндолил]-3, 5,7-триокса - 1,11-диаминодекана (III).

Таблица 1

Основные характеристики и сравнение коэффициентов селективности медь-селективных (Cu^{2+}) электродов на основе соединения (III) и соединения (V)

Электрод на основе соединения	Крутизна электродной функции, мВ	Концентрационная область работы электрода, моль/л	Коэффициенты селективности													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
			Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
III	24—26 мВ	$5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-1}$	10^{-4}	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}	10^{-4}	$4,210^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
V	34 мВ	10^{-5} — 10^{-1}	—	—	—	—	—	—	—	—	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	—	10^{-1}	79	$5,9 \cdot 10^{-1}$

ностью к ионам меди (II). Это вещество представляет собой кристаллический порошок белого цвета, растворимый в этаноле, метаноле, ацетоне, тетрагидрофуране и нерастворимый в воде, эфире, ацетоне. Температура плавления 113—114°.

Индивидуальность соединения (III) и его структуры подтверждены методами ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры снимали на приборе "Specord M-80" (в КВг): ν (NH) — 3240 см^{-1} ; ν (CH) — 3080, 2945, 2890 см^{-1} ; ν (CO) — 1650, 1620 см^{-1} ; ν (CN)_{ам} — 1520, 1490, 1450 см^{-1} ; δ (CH₂) — 1355, 1335, 1315, 1290 см^{-1} ; $\nu_{\text{ас}}$ (COC) — 1110 см^{-1} ; ν кольца — 850, 810 см^{-1} ; ρ (CH₂) — 720, 700 см^{-1} ; τ (NCO) — 645 см^{-1} ; δ (COC), δ (CCO)—535, 410 см^{-1} .

Спектры ПМР снимали на спектрометре "Bruker WP—250". Химические сдвиги Н (CD₃OD + CDCl₃, δ , м.): 3,45 (синглет) — CH₂, 7,25, 7,45 (мультиплет) — C₆H₅, 7,80 (мультиплет) — CH—C₆H₅ (рис. 1).

Данные химического анализа отвечают следующему составу: C₄₀H₄₂N₄O₇ M_n = 690;

Найдено, %: С—69,16; Н—6,09; N—8,19;

Вычислено, %: С—69,57; Н—6,09; N—8,12;

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис.[2'-бензоиламиноциннамоил]—3,5,7-триокса-I,II-диаминодекан (I): 1,130 г (4,54 ммоль) 2-фенил-4-бензилиден- Δ^2 -оксазолинона-5 растворяли в 110 мл ацетонитрила; 0,422 мл (2,27 ммоль) 3,5,7-триокса-I,II-диаминодекана растворяли в 20 мл ацетонитрила (мольное соотношение оксазолинон-диамин=2:1). Полученные растворы смешивали при комнатной температуре, отфильтровывали от механических примесей и перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч. О скорости протекания реакции судили по уменьшению интенсивности полосы при 1805 см^{-1} ($\nu_{\text{с-о}}$) в ИК-спектре. После перемешивания растворитель упаривали на ротационном испарителе, и вещество разрыхляли стеклянной палочкой в гептане, фильтровали на воронке Бюхнера и сушили при 20° в вакуум-эксикаторе над КОН в течение 48 ч. Выход вещества 2,69 г (~89%).

Полученное соединение (III) испытывали в качестве электродактивного компонента ионоселективных электродов для определения ионов меди (II) в растворах. Для этого из соединения (III) готовили ионочувствительную мембрану для ионоселективного электрода. Исследуемый электрод помещали в анализируемый раствор в паре со стандартным электродом сравнения и проводили измерения э. д. с. в мв. Схема измерительной ячейки:

Ag, AgCl/KCl, 0,1 М/КNO₃, 0,1 М(исследуемый раствор)/мембрана/
Cu(NO₃)₂ 0,01 М/КNO₃, 0,1 М/КCl 0,1 М/AgCl, Ag.

Электрод, содержащий (III), обладает прямолинейной электродной функцией в пределах концентрации ионов меди (II) 5.10⁻⁵—5.10⁻¹ моль/л в области рН 3,5—5,5 и имеет угловой коэффициент электрода 24—26 мВ. В таблице представлены основные характеристики и коэффициенты селективности электрода на основе (III) и ближайшего аналога — соединения (V).

Институт общей и неорганической химии
им. И. С. Курнакова АН СССР

Поступило 31.05.1990

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

ახალი პოლიეთერული ლიგანდის სინთეზი და მისი
იონსელექტიური თვისებები

რეზიუმე

2-ფენილ-4-ბენზილიდენ- Δ^2 -ოქსაზოლინონ-5-ისა და 3, 5, 7-ტრიოქსა-1, 11-დიამინოდეკანის საფუძველზე სინთეზირებულია ახალი პოლიეთერული ლიგანდი ბის-2-ბენზოილამინოცინამოილ-3, 5, 7-ტრიოქსა-1, 11-დიამინოდეკანი.

მიღებულ ნერთს ახასიათებს მაღალი შერჩევითობა სპილენძ (II)-ის ონებთან.

Sh. G. BITIEV, W. G. CHIVADZE, A. Yu. TSIVADZE

SYNTHESIS AND ION-SELECTIVE PROPERTIES OF NEW
POLYETHEREAL LIGAND

S u m m a r y

New polyethereal ligand, bis-[2benzoylamino-cinnamoyl] — 3, 5, 7-trioxa-1,11-diaminododecane, was synthesized starting from both 2-phenyl-3-benzoyliden- Δ^2 -oxazolinone-5 and 3,5, 7-trioxa-1, 11-diaminododecane. The obtained compound has enhanced selectivity to copper (II) ion.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Хираока М., Краун-соединения. М.: Мир, 1986, 9.
2. Vogtle F., Weber E., Angew. Chem., 1979, 91, 813.
3. Schwind R. A., Gilligan T. J., Cussler E. L., Academic Press, New York, 1978, 289.
4. Host Guest Complex Chemistry Macrocycles (Eds. Vogtle F., Weber E.) Berlin, Springer-Verlag, 1985, 421.
5. Маркович И. С., Дзюмко В. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1985, 30, 5, 562.
6. Pedersen C. J., J. Amer. Chem. Soc., 1970, 89, 386.
7. Машковский М. Д. Лекарственные средства, часть II, М.: Медицина, 1978, 191.
8. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкраб А. М. Мембраноактивные комплексоны, М.: Наука, 1974.
9. Шпигун Л. К., Новиков Е. А., Золотов Ю. А. Ж. аналитической химии, 1986, XVI, вып. 4, 617.
10. Kamata S., Higo M., Kamiberrri T. G. Chem. Lett., 1982, v. 3, p. 287—288.
11. Brzozka Z. Analyst., 1988, 113, 6, 891—893.



УДК 547.242+546.19

Р. И. ГИГАУРИ, В. Г. ГВАХАРИЯ, Л. Д. ДОЛИДЗЕ, Р. Д. ГИГАУРИ

ОКИСЛЕНИЕ СИММЕТРИЧНЫХ ТРИАЛКИЛАРСЕНИТОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

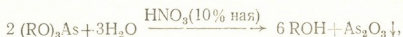
Химическое поведение эфиров мышьяковистой кислоты общей формулы $(RO)_3As$, где R — алкил, обуславливается, в основном, наличием двух реакционных центров: связи $>As-OR$ и неподеленной пары электронов у атома мышьяка. Поэтому взаимодействие триалкиларсенитов с химическими реагентами протекает либо путем разрыва упомянутой связи, либо путем присоединения окислителя с повышением координационного числа центрального атома. Вполне возможно, что иногда и в первой группе реакции (разрыв связи $>As-OR$) взаимодействие происходит с участием неподеленной пары электронов атома мышьяка или кислорода [1].

Таким образом, одним из основных свойств триалкиларсенитов является их взаимодействие с сильными окислителями, при котором ковалентность мышьяка повышается. Следует, однако, отметить, что количество реагентов, способных к взаимодействию с эфирами мышьяковистой кислоты с повышением валентности центрального атома довольно ограничено. Склонность атома мышьяка к этому, как выясняется [2], в большой степени зависит от связанных с ним заместителей, вследствие чего реакционная способность эфиров кислот мышьяка (III) с каким-либо реагентом сильно зависит от строения последних. В большинстве случаев при взаимодействии, например, триалкиларсенитов с окислителями, вместе с окислением мышьяка до sp^3 — гибридного состояния, протекают реакции с изменением соответствующих радикалов. Однозначно можно сказать, что общей реакцией, при которой ковалентность мышьяка в эфирах мышьяковистой кислоты повышается до 5 без изменения заместителя, является присоединение галогенов, однако и в этом случае получаются различные результаты [1].

В настоящей работе была предпринята попытка исследовать окисление симметричных триалкиларсенитов с целью изменения и самих радикалов.

В качестве окислителя была использована азотная кислота разной концентрации.

Как оказалось, при обработке триалкиларсенитов 10%-ной азотной кислотой протекает обычная реакция гидролиза с образованием оксида мышьяка (III) и соответствующего спирта. Реакция имеет общий характер и выражается схемой:



где R = изо — C_4H_9 , н — $C_{53}H_{11}$ или изо — C_5H_{11} .

Азотная кислота была использована в количестве, необходимом для окисления всего мышьяка (III) до мышьяковой кислоты. Реакция проводилась при комнатной температуре, а далее с целью завершения

процесса содержимое колбы кипятилось 2—3 часа с применением обратного холодильника. Загрузка исходных соединений и выход продуктов реакций при окислении 10%-ной азотной кислотой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Загрузка исходных соединений и выход продуктов реакций при окислении триалкиларсенидов 10%-ной азотной кислотой

Для реакции взяты				Получены						
(RO) ₃ As		10%-ная HNO ₃		As ₂ O ₃			ROH			
R	г	моль	HNO ₃		г	моль	%	г	моль	%
			г	моль						
n-C ₃ H ₇	147	0,50	630	1,00	35,1	0,18	71,0	91,7	1,24	82,6
изо-C ₃ H ₇	150	0,51	64,3	1,02	37,0	0,19	73,4	91,2	1,23	80,5
n-C ₅ H ₁₁	168	0,50	630	1,00	34,9	0,18	70,7	112,6	1,28	85,3

Спектральный количественный анализ выделенного осадка показал, что продуктом реакции является мышьяковистый ангидрид высокой чистоты (см. табл. 2).

Таблица 2

Результаты спектрального анализа исходного („рафинированного“) и полученного нами мышьяковистого ангидрида

Проба	Содержание примесей, %									
	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Cu	Sb	Bi	Sn	Na
Рафинированный As ₂ O ₃	5 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁵
Полученный As ₂ O ₃	1 · 10 ⁻⁵	—	1 · 10 ⁻⁵	—	2 · 10 ⁻⁵	—	—	3 · 10 ⁻⁶	—	1 · 10 ⁻⁵

Образование эфиров мышьяковистой кислоты объясняется тем, что взаимодействие высших спиртов с белым мышьяком — реакция глубоко селективная [3]. Спирт взаимодействует только с мышьяковистым ангидридом, а все остальные примеси, обычно сопутствующие белому мышьяку, остаются на дне реактора в виде ила. Последний отделяется от продукта взаимодействия фильтрацией, а далее очищается перегонкой при обычном или уменьшенном давлении.

Таким образом, синтезированные эфиры мышьяковистой кислоты являются высокочистыми. Естественно, что полученный из них мышьяковистый ангидрид будет особо чистым, что подтверждается анализом на содержание примесных элементов.

Важное значение имеет и то, что в результате гидролиза регенерируются и спирты с выходом до 90%. Они, безусловно, вновь могут быть применены для получения исходных триалкиларсенидов и т. д.

Из вышеизложенного можно заключить, что обработка триалкиларсенидов 10%-ной азотной кислотой может стать одним из важных способов получения мышьяковистого ангидрида высокой чистоты, который может быть применен для волоконной оптики и в фармакопии.

Далее нами было исследовано окисление триалкиларсенитов с 56%-ной («продажная») азотной кислотой. На этот раз в качестве исходных эфиров были использованы три-Н- и три-изо-амиларсениты (табл. 3).

Таблица 3

Загрузка исходных соединений и выход мышьяковой кислоты при окислении триалкиларсенитов 56%-ной азотной кислотой

Исходные вещества					Выход $H_3AsO_4 \cdot 0,5 H_2O$		
$(RO)_3As$			56%-ная HNO_3		г	моль	%
R	г	моль	HNO_3				
			г	моль			
н.- C_3H_{11}	161	0,48	323,0	2,87	71,4	0,47	98,7
изо- C_3H_{11}	168	0,50	337,5	3,003	75,0	0,49	99,4

Оказалось, что при этом, как и в предыдущих опытах, имеет место образование белого мышьяка в виде нерастворимого осадка. Однако весь осадок растворяется при использовании окислителя приблизительно в 3 раза больше по сравнению с теоретическим. Анализ кисло-водной среды показал, что продуктом реакции является мышьяковая кислота высокой чистоты, а органический слой, в основном, состоял из соответствующего спирта.

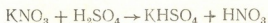
Исходя из этого, можно заключить, что доминирующая реакция окисления триалкиларсенитов 56%-ной азотной кислотой протекает по схеме:



Процесс проводят при постоянном перемешивании и охлаждении (проточная вода). Следует подчеркнуть, что порой реакция становится неуправляемой: при быстром добавлении сравнительно большого количества окислителя смесь становится «взрывоопасной» из-за сильно экзотермического характера начавшейся реакции. Хроматографическое исследование «органики» (без перегонки) показало, что ~2% всей массы составляет альдегид. Этот факт однозначно указывает на то, что при обработке высших триалкиларсенитов более концентрированной азотной кислотой, в отличие от разбавленной, имеет место и частичное окисление самого радикала.

Как уже было отмечено, в растворе оказалась мышьяковая кислота состава $H_3AsO_4 \cdot 0,5 H_2O$, термическим разложением которой получается соответствующий ангидрид. Содержание примесных элементов в последнем оказалось (в %): Si — $4 \cdot 10^{-4}$; Al — $1 \cdot 10^{-6}$; Fe — $5 \cdot 10^{-5}$; Cu — $3 \cdot 10^{-5}$; Sn — $1 \cdot 10^{-5}$. Результаты спектрального количественного анализа показывают, что полученная мышьяковая кислота является особо чистой, что, в основном, обусловлено качеством исходных эфиров мышьяковистой кислоты.

Убедившись в том, что при обработке триалкиларсенитов концентрированной азотной кислотой протекает и структурное изменение составного радикала, решили исследовать окисление эфиров мышьяковистой кислоты безводным окислителем. Для этой цели азотная кислота была получена по методике [4]:



Содержание основного вещества в кислоте оказалось 93—95%. Чтобы избежать неожиданностей, после начала реакции окислитель

добавлялся к триалкиларсениту с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы колебалась в пределах 50—70°, а затем для завершения процесса смесь нагревалась до кипения в течение 4—6 часов.

В отличие от окисления 56%-ной азотной кислотой, в последнем случае интересным оказалось, что в составе органики было обнаружено ~ 10—17% карбоновой кислоты:



Исследования по этому направлению продолжаются.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили
Институт неорганической химии и электрохимии
им. Р. И. Агладзе АН Грузии

Поступило 25.12.1989

რ. ზიგაური, ვ. გვახარია, ლ. დოლიძე, რ. ზიგაური

სიმეტრიული ტრიალკილარსენიტების დაჟანგვა აზოტმჟავით

რეზიუმე

შესწავლილია სიმეტრიული ტრიალკილარსენიტების დაჟანგვის შესაძლებლობა. დადგენილია, რომ დარიზხანოვანი მჟავას ეთერებისაგან ზოგადი ფორმულით $(RO)_3As$, სადაც $R = i-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$ ან $i-C_5H_{11}$, 10%-იანი აზოტმჟავით დამუშავებისას მიიღება მაღალი სისუფთავის დარიზხანოვანი ანჰიდრიდი; 56%-იანი HNO_3 ტრიალკილარსენიტებს ჟანგავს დარიზხანმჟავამდე, ხოლო 93—95%-იანი აზოტმჟავით დამუშავებისას კი ხდება რადიკალების ნაწილობრივი დაჟანგვაც შესაბამის კარბონმჟავებამდე.

მოწოდებულია ამ დროს მიმდინარე რეაქციების სააღბათო ტოლობები.

R. I. GHIGAURI, V. G. GVAKHARIA, L. D. DOLIDZE, R. D. GHIGAURI

OXIDATION OF SYMMETRIC THREEALKYLARSENITES
WITH NITRIC ACID

Summary

The oxidation of symmetric threealkylarsenites was studied. It is established, that arsenious oxide with high purity is obtained from arsenic acid ethers with general formula $(RO)_3As$ (where $R = i-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$ or $i-C_5H_{11}$) by oxidation with 10% nitric acid. Arsenic acid is prepared by oxidation with 56% nitric acid, while alyphatic radicals are partially oxidized in appropriate organic acids with 93—95% nitric acid.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Камай Г., Чернокальский Б. Д. Методы синтеза и реакции эфиров кислот мышьяка. В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1964, 9—126.
2. Гигаური Р. Д., Гургенидзе Н. И., Чернокальский Б. Д., Чачავა Г. Н. ЖОХ, 1977, т. 4, № 2, 387—389.
3. Инджия М. А., Гигаური Н. Ш., Гигаური Р. Д., Гургенишвили Л. В., Варадашвили А. Ш. Сообщ. АН СССР, 1982, т. 105, № 2, 301—304.
4. Брауер Г. Руководство по неорганическому синтезу, т. 2. М.: Мир, 1985, 518—519.



8 ე ე ნ ე რ ი ბ ი ა

შპს 541 . 7 . 621 . 762

ჟ. გველსინანი, მ. მამფორია

მაღალი სისუფთავის ქრომის მისაღები ფტორიდული ელექტროლიზების სტაბილურობის შესწავლა

თანამედროვე ტექნიკაში განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება მაღალი სისუფთავის ნივთიერებების წარმოებას. ქრომი ახალი ტექნიკის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი ელემენტია. ლითონური ქრომის ბაზაზე დამზადებული მხურვალმდეგი და მხურვალმტკიცე შენადნობები გამოიყენება საავიაციო და სარაკეტო ტექნიკაში; ქრომის შემცველი სხვადასხვა მარკის ანტიკოროზიული ფოლადები ფართოდ იხმარება მრეწველობასა და ყოფა-ცხოვრებაში. უდიდეს მასშტაბებს ღებულობს ქრომის გალვანური დანაფარების გამოყენება. ბოლო პერიოდში განსაკუთრებით გაიზარდა მოთხოვნა დიფუზიურ და პლან-მურ დანაფარებზე. დადგენილია, რომ ქრომის და მის ბაზაზე დამზადებული ნაწარმის თვისებები მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ქრომის სისუფთავეზე. ქრომის თვისებებზე განსაკუთრებულ მავნე გავლენას ახდენენ ე. წ. ჩანერგვის ელემენტები, რომლებსაც მიეკუთვნება წყალბადი, ჟანგბადი, აზოტი, ნახშირბადი და სხვა არალითონები.

ქრომის მიღების მეთოდებიდან თუ არ ჩავთვლით ძალიან ძვირადღირებულ იოდიდურ მეთოდს, შედარებით სუფთა ლითონი მიიღება ქრომის მქაფას ელექტროლიზით, თუმცა მაღალ სისუფთავეს განსაკუთრებით ჩანერგვის ელემენტების მიმართ, ვერც ეს მეთოდი უზრუნველყოფს. ამიტომ ახდენენ მის დამატებით გაწმენდას — რაფინირებას მაღალი სისუფთავის წყალბადის გარემოში 1500—1600° ტემპერატურაზე ხანგრძლივი გახურებით, რის შედეგადაც ჩანერგვის ელემენტების შემცველობა ლითონში დაიყვანება 10^{-4} – 10^{-3} % ფარგლებში. ამგვარი დამუშავების შედეგად ქრომის ღირებულება ორჯერ იზრდება. ამიტომ, ელექტროლიზით ისეთი ქრომის მიღება, რომელიც არ მოითხოვს დამატებით გასუფთავებას, წარმოადგენს უაღრესად აქტუალურ პრობლემას. ამ თვალსაზრისით ელექტროლიზური ქრომის მიღების ცნობილი მეთოდებიდან ყველაზე პერსპექტიულად უნდა ჩაითვალოს მისი მიღება ფტორიდების შემცველი ქრომის მქაფას ხსნარებიდან მაღალ ტემპერატურაზე, რომელიც უზრუნველყოფს 0,01—0,05% ჟანგბადის შემცველი ლითონის მიღებას, რაც 1—1,5 რიგით ნაკლებია, ვიდრე არარაფინირებულ ლითონში, ხოლო 2—3-ჯერ მეტი, ვიდრე რაფინირებულში. ასეთ ლითონს შეუძლია შეცვალოს ძვირი რაფინირებული ელექტროლიზური ქრომი რიგ საპასუხისმგებლო ნაერთების წარმოებაში.

ფტორიდის შემცველი ქრომმქაფას მაღალტემპერატურული ელექტროლიზი ტექნოლოგიურად არ არის დამუშავებული. ლიტერატურაში არსებული კვლევითი სამუშაოების შედეგები მიუთითებენ მთელ რიგ პრობლემებზე, რომელთა გადალახვის გარეშე ამ მეთოდის პრაქტიკული გამოყენება შეუძლებელი იქნება. წარმოდგენილი სამუშაო ეხება ერთ-ერთი პრობლემის — ელექტროლიტის დროში არასტაბილურობის დაძლევის ცდას.

ფტორიდების შემცველი ქრომმქაფა ხსნარების ელექტროლიზს ლიტერატურაში მრავალი სამუშაო აქვს მიძღვნილი, რომელთა მიზანს წარმოად-

გენს, როგორც თხელი გალვანური დანაფარების მიღება [1—3], ასევე ელექტროლიზური ქრომის სქელი დანალექის მიღება მათი შემდგომი გამოყენებით სხვადასხვა დანიშნულებისათვის [4—6].

რაიანმა [4] პირველმა მიუთითა ამ ელექტროლიტის არასტაბილურობაზე. შემდგომ იგივე აღნიშნა ზოსიმოვიჩმა და ივანოვამ [3], თუმცა ვიტაკერმა [5] ტყვიის ქრომატით წინასწარ გაჯერებული ელექტროლიტიდან და PbO_2 -ის ფენით დაფარული პალადიუმის ანოდების გამოყენებით, შეძლო დროში სტაბილური შედეგების მიღება ლითონის მაღალი ღენით გამოსავლით. ვერც ერთმა დასახელებულმა ავტორმა ვერ მოახერხა მიღებული შედეგების ახსნა. ერთადერთი სამუშაო, სადაც მითითებულია დროში ელექტროლიტის არასტაბილურობის მიზეზზე, ეკუთვნის იურევს თანავატორებით [6], რომელმაც აჩვენა, რომ ელექტროლიზის პირობებში ადგილი აქვს ფტორწყალბადმქავეას ამოქროლებას ელექტროლიტიდან და მის ოპტიმალურ შედგენილობის დარღვევას.

ჩვენს კვლევებში გამოყენებული იყო როგორც რეაქტიული კვალიფიკაციის, ასევე ტექნიკური მარკის ქრომის ანჰიდრიდი. უკანასკნელის ვაჭმენდას SO_4^{2-} -იონებისაგან ვახდენდით $Ba(OH)_2$ -ით დამუშავებით. ფტორიდ-იონის შეყვანას ხსნარში ვახორციელებდით რეაქტიული კვალიფიკაციის NaF ან 46% HF -ის სახით, აგრეთვე CrF_3 -ის სახით, რომელიც მიიღებოდა წყალბადში რაფინირებული ელექტროლიზური ქრომის (ТУ-14—5—76—76) გახსნით ფტორწყალბადმქავეაში.

კათოდებად გამოიყენებოდა 4—5 მმ დიამეტრის სპილენძის ღერო, ანოდად — $Pb + 4\% Sn$ შენადნობისაგან ჩამოსხმული ღრუ ცილინდრი. ცდები ტარდებოდა $95 \pm 5^\circ C$ ტემპერატურაზე. ფტორიდ-იონების კონცენტრაციისა და აქტივობის განსაზღვრას ელექტროლიტში ვახდენდით იონომეტრული მეთოდით. ამ მიზნით გამოიყენებოდა CF-VI მარკის სელექტიური ფტორიდული ელექტროდი. კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის ვაგებდით მაგრადიურებელ გრაფიკს. აქტივობას ვსაზღვრავდით უშუალოდ ელექტროლიტში, სინჯის ბუფერული ხსნარებით განსაზღვრის გარეშე. ხსნარში სამვალენტური ქრომის განსაზღვრისათვის გამოიყენებულ იყო პერმანგანატომეტრული მეთოდი. ღენით გამოსავალი ქრომზე განისაზღვრებოდა გრავიმეტრული მეთოდით.

მიუხედავად იმისა, რომ რაიანმა [4] თითქოს აჩვენა, რომ ხსნარში ხელოვნურად შეტანილი 27 გ/ლ-მდე სამვალენტური ქრომი არ ახდენს გავლენას ღენით გამოსავალზე, ჩვენ მაინც შევისწავლეთ ამ ფაქტორის გავლენა პროცესზე. მოსალოდნელია, რომ რაიანის მიერ ჩატარებულ ცდაში ამ ფაქტორის გავლენა სრულად არ შეიძლება ყოფილიყო გამოძღვანებული. ტყვიის ანოდებზე F^- -იონების თანაობისას Cr^{3+} -ის დაქანგვა იმდენად ინტენსიურად მიმდინარეობს, რომ ხელოვნურად შეყვანილი სამვალენტური ქრომის საწყისი კონცენტრაცია ძალიან სწრაფად აღწევს სტაციონარულ დონეს და ეფექტი შეიძლება შეუმჩნეველი დარჩეს. ამიტომ ამ ფაქტორის გავლენის სრულად გამოძღვანების მიზნით ჩვენ გამოვიყენეთ ტყვიის და პლატინის ანოდებზე Cr^{3+} -ის დაქანგვის სიჩქარის მკვეთრი განსხვავება [7], რის შედეგადაც ელექტროლიტში ქრომის მქავეას არასრული აღდგენის შედეგად წარმოქმნილი Cr^{3+} -ის კონცენტრაციის დონე სტაციონარულ პირობებში მკვეთრად განსხვავებულ მნიშვნელობას ღებულობს. პირველ ნახაზზე მოტანილია ამ ცდების შედეგები, რომლებიც გვიჩვენებენ, რომ სამვალენტური ქრომის იონების მაღალი კონცენტრაცია აშკარად უარყოფით გავლენას ახდენს ქრომის ღენით გამოსავალზე. ანალოგიური ეფექტი ცნობილია ქრომიტების სტანდარტული ელექტროლიტისათვისაც [8] და აიხსნება მერადი კათოდური ფირის შედგენილობის ცვლილებით. მაგრამ ფტორიდული ელექტროლიტის არასტაბი-



ლურობა არ შეიძლება ამ ფაქტით აიხსნას, რადგან ტყვიის ანოდების გამოყენების შემთხვევაში არა აქვს ადგილი Cr^{3+} -ის კონცენტრაციის მუდმივ ზრდას — უკვე ერთი საათის შემდეგ მისი კონცენტრაცია მუდმივ მნიშვნელობას აღემატება.

ჩვენი აზრით, აქ საჭიროა მეტი ყურადღება მიექცეს ფტორიდ-იონების აქტივობის ცვლილებას, რადგან ელექტროლიზის პირობებში ($95^{\circ}C$) როგორც ცნობილია [9], სამვალენტიანი ქრომი ხსნარში იმყოფება მწვანე მოდიფიკაციის სახით, რომელიც წარმოადგენს მტკიცე შიგასფერულ კომპლექსს $[Cr(H_2O)_{6-x}F_x]^{3-x}$, სადაც $X=0 \div 6$. ამან არ შეიძლება არ განაპირობოს ფტორიდ-იონის აქტივობის შემცირება და მით უფრო, რაც მეტი იქნება

ც ხ რ ი ლ ი 1

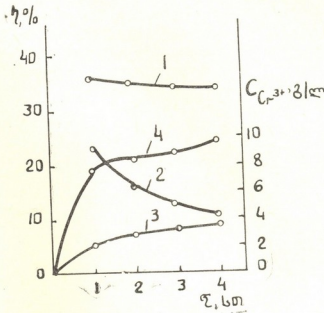
ფტორიდ-იონის აქტივობის ცვლილება ქრომქაჯა ხსნარში ელექტროლიტის $95-100^{\circ}C$ გაცხელების შემდეგ

ხსნარის შედგენილობა	ხსნარის მომზადების პირობები, $^{\circ}C$	+mV	ფტორიდ-იონის აქტივობა, გ/ლ	ფტორიდ-იონის აქტივობის შემცველობის კერძობა
CrO_3-300 გ/ლ ფტორიდ-იონი 13 გ/ლ	20°	204	$2,29 \cdot 10^{-4}$	1,00
იგივე	ხსნარს ვაცხელებდით $95 \pm 2^{\circ}$ 1 სთ განმავლობაში შემდეგ სწრაფად გავაცივებთ 20°	219	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,90
CrO_3-300 გ/ლ ფტორიდ-იონი 13/გ/ლ $Cr^{3+}-3,2$ გ/ლ	20°	229	$0,8 \cdot 10^{-4}$	2,86
იგივე	ხსნარს ვაცხელებდით $95 \pm 2^{\circ}$ 1 სთ განმავლობაში შემდეგ სწრაფად გავაცივებთ 20°	248	$0,37 \cdot 10^{-4}$	6,20

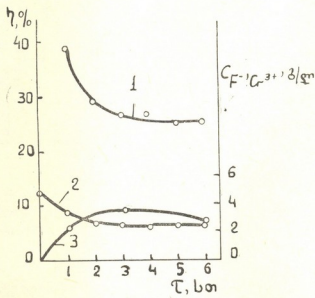
ხსნარში Cr^{3+} -ის კონცენტრაცია. ამ მოსაზრების შემოწმების მიზნით სელექტიური ფტორიდული ელექტროდის $\Phi F-VI$ -ის გამოყენებით ჩავატარეთ ქრომის მქაჯას ფტორიდულ ელექტროლიტში ფტორიდ-იონის აქტივობის გაზომვა ცხრილში მოცემული პირობებისათვის. როგორც I ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს ფტორიდ-იონების აქტივობის შემცირებას ადგილი აქვს არა მარტო ხსნარში Cr^{3+} -ის არსებობისას, არამედ ახლად მომზადებული ფტორიდული ელექტროლიტის გაცხელებისას პროცესის ოპტიმალურ ტემპერატურამდე. ეს ეფექტი აიხსნება ლიტერატურაში ცნობილი ფაქტით [10, 11], რომლის თანახმადაც ადგილი აქვს ქრომატის ანიონში ერთი ჟანგბადის ჩანაცვლებას ფტორიდ-იონებით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ფტორიდ-შემცველი კომპლექსური ოქსიანიონი — $[CrO_3F_2]^{-}$. ხსნარში Cr^{3+} -ის შეყვანისა და გაცხელების შემდეგ კი ადგილი აქვს ფტორიდ-იონების აქტივობის შემცირებას დაახლოებით 6-ჯერ, რაც უნდა აიხსნას ზემოაღნიშნული კომპლექსების ერთდროული წარმოქმნით.

მე-2 ნახაზზე მოცემულია ელექტროლიზის პროცესში წარმოქმნილი Cr^{3+} -ის დაგროვებისა და ერთდროულად ფტორიდ-იონის კონცენტრაციის გაზომვის შედეგები. როგორც ნახაზზე მოცემული გრაფიკებიდან ჩანს სტაციონარული მდგომარეობა მყარდება ელექტროლიზის პირველი საათის განმავლობაში. შეიმჩნევა მკაფიო კორელაცია Cr^{3+} და F^{-} -იონების კონცენტრაცია

ციებისა და ღენით გამოსავლის ცვლილებათა შორის. აქ აუცილებელია აღინიშნოს რომ F^- -იონის კონცენტრაციის განსაზღვრა ხდებოდა სინჯში, ე. წ. „შემნიღბელი“ დანამატის გარეშე, რომლის დანიშნულებაა დაშალოს წარმოქმნილი კომპლექსები.



ნახ. 1. ქრომის ღენით გამოსავლისა (η —1,2) და ელექტროლიტში სამკვლევტიანი ქრომის კონცენტრაციის (C —3,4) დამოკიდებულება ელექტროლიტის მუშაობის ხანგრძლივობაზე. 1,3—ანოდი —Pb+4%Sn შენადნობი. 2,4 — კათოდის ანოდი $\cdot CrO_3$ — 300 გ/ლ; F^- —5 გ/ლ; t — $95 \pm 5^\circ$; $D_j = 100$ ა/დმ²



ნახ. 2. ქრომის ღენით გამოსავლის, ფტორიდ-იონის და სამკვლევტიანი ქრომის კონცენტრაციების დამოკიდებულება ელექტროლიტის მუშაობის ხანგრძლივობაზე. 1—ღენით გამოსავალი, 2—ფტორიდ-იონის კონცენტრაციის ცვლილება, 3—სამკვლევტიანი ქრომის კონცენტრაციის ცვლილება. CrO_3 — 300 გ/ლ; F^- —5 გ/ლ; t — $95 \pm 5^\circ$; $D_j = 100$ ა/დმ²

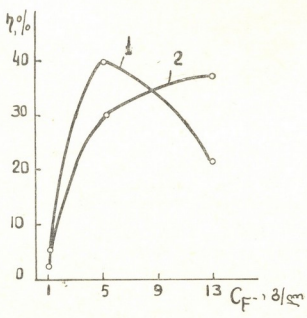


ძალიან საინტერესო შედეგი იქნა მიღებული ხანგრძლივი ელექტროლიზის პირობებში ოპტიმალურზე უფრო მაღალი კონცენტრაციის ფტორიდ-იონის შემცველ ელექტროლიტებში. მე-3 ნახაზზე ნაჩვენებია, დენით გამო-

ცხრილი 2

ჭრომის ნალექის სისქის ზრდის ხანგრძლივობის გავლენა პროცესის მაჩვენებლებზე და ნალექის ხარისხზე. ელექტროლიზის პირობები: ელექტროლიტის შედგენილობა (გ/ლ): 300 — CrO₃, 5—HF; კათოდი—საინჟინერო „AKR-7“ მოთავსებული სპილენძის დისკი, d=75 მმ (F=44 სმ²); ანოდი—Pb+4%Sn, შენადნობისაგან დამზადებული დისკი. d=50 მმ; t=92±3°, D_კ = 95 ÷ 115 ა/დმ²

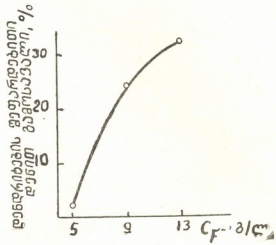
ცდის ხანგრძლივობა, სთ		ლითონის დენით გამოსავალი, %			ნალექის სისქე, მმ	კათოდური ნალექის აღწერა
თითოეული ცდის	ელექტროლიზის დაწყების ბიდან	კომპაქტური	დენდრიტი	ჯამური		
1	1	39,5	—	39,5	0,172	რძისებური ნალექი ოპალეს-ცენციის ეფექტით
3	4	36,3	—	36,3	0,565	იგივე, ელექტროლიტის პერი-მეტრზე მცირე ზომის დენ-დრიტული წამონახარდებით
5	9	18,4	12,1	30,5	0,497	ელექტროლიტის ზედაპირზე ად-ვილად ცვენადი დენდრიტები
7,5	16,5	18,8	12,7	31,5	0,552	ნალექის ზედაპირზე დენ-დრიტები; მათი მოცულების შემდეგ ზედაპირი ხორკლი-ანია
7,	23,5	21,2	12,3	33,5	0,636	იგივე
8,	31,5	21,1	1230	34,1	0,772	იგივე



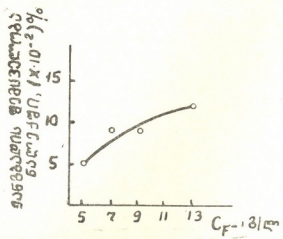
ნახ. 3. ჭრომის დენით გამოსავლის დამოკიდებულება ფტორიდ-იონის კონცენტრაციაზე. 1—ელექტროლიტის პირველი საათისათვის, 2—ელექტროლიტის მეშვიდე საათისათვის. CrO₃—300 გ/ლ; t—95±5°, D_კ=100 ა/დმ²

საელის დამოკიდებულება F- იონის კონცენტრაციაზე ელექტროლიზის პირველი და მე-7 საათის შემდეგ.

როგორც ნახაზზე მოცემული გრაფიკიდან ჩანს, ოპტიმალური შედეგების ელექტროლიტში ადგილი აქვს დენით გამოსავლის შემცირებას დროში გარკვეული სიდიდით. ფტორიდ-იონის მაღალი კონცენტრაციის შემცველ ელექტროლიტში კი პირიქით — დენით გამოსავალი დროში საგრძობლად იზრდება და აღემატება ოპტიმალური შედეგების ელექტროლიტში მიღ-



ნახ. 4. დენდრიტწარმოქმნის დამოკიდებულება ფტორიდ-იონის კონცენტრაციაზე. კათოდის მუშაობის ხანგრძლივობა — 3 სთ, ელექტროლიტის წინასწარი მუშაობის ხანგრძლივობა—1 სთ, CrO₃—300 გ/ლ; t — 95±5°C; D_კ=100 ა/დმ²

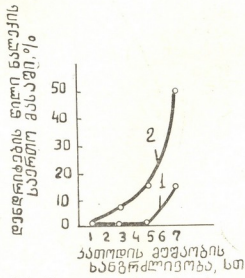


ნახ. 5. ქრომის ნალექში ფანგბადის შემცველობის დამოკიდებულება ელექტროლიტში ფტორიდ-იონის კონცენტრაციაზე, CrO₃—300 გ/ლ; t—95±5°; D_კ=100 ა/დმ²

წეული დენით გამოსავლის დონეს. უკანასკნელ შემთხვევაში ადგილი აქვს დენდრიტწარმოქმნის ტენდენციის ზრდას (იხ. ნახ. 4). მაგრამ ყველაზე მთავარი მაინც ის არის, რომ ფტორიდ-იონის კონცენტრაციის გაზრდა ელექტროლიტში როგორც ამას მე-5 ნახაზზე მოტანილი გრაფიკი აჩვენებს, ხელს უწყობს ფანგბადის შემცველობის გადიდებას ქრომის დანალექში.

როგორც იურიევი თანაავტორებთან ერთად აღნიშნავს [6], ფტორიდული ელექტროლიტის არასტაბილურობის მიზეზი შეიძლება იყოს HF-ის აქრო-

ლება ელექტროლიზის პირობებში. ჩვენს მიერ 98°C გაცხელებული ოპტიმალური შედგენილობის ფტორიდული ელექტროლიტის ორთქლის კონდენსაციის ანალიზით დადგენილ იქნა, რომ ადგილი აქვს HF-ის აქროლებას და მისი სიჩქარე შეადგენს 0,3—0,5% საათში ელექტროლიტში არსებული HF-ის რაოდენობიდან. ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ელექტროლიზის პროცესი უნდა ჩატარდეს უკუმაცივრის გამოყენებით. ასეთ პირობებში ჩატარებული ცდების შედეგები ნაჩვენებია მე-2 ცხრილში. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, ახლადმომზადებულ ელექტროლიტში ქრომის დენით გამოსავალი მაღალია. როგორც თვით ელექტროლიტის, ასევე კათოდის მუშაობის ხანგრძლივობის გაზრდით დენით გამოსავალი ეცემა. მიიღწევა სტაციონალური მდგომარეობა, როცა ქრომის დენით გამოსავალი 30—35%-ის ფარგლებშია, მაგრამ 35—40% ქრომი დენდრიტების სახით გამოილეკება. დადგენილი იქნა



ნახ. 6. დენდრიტწარმოქმნის დამოკიდებულება კათოდის მუშაობის ხანგრძლივობაზე (ნალექის სისქის ზრდაზე) და ელექტროლიტის წინასწარ მუშაობაზე: 1—ახლადმომზადებული ელექტროლიტი, 2—წინასწარ 3 საათის განმავლობაში ნამუშევარი ელექტროლიტი, CrO₂ — 300 გ/ლ; F⁻—5 გ/ლ; t—95±5°, D_კ=100 ა/დმ²

(ნახ. 6), რომ ახლადმომზადებულ ელექტროლიტებში დენდრიტწარმოქმნა შესამჩნევად ხდება, როცა კათოდის მუშაობის ხანგრძლივობა აღემატება 5 საათს, ხოლო ნამუშევარ ელექტროლიტში ეს გაცილებით ადრე შეიმჩნევა. ეს მოვლენა კრისტალის ზრდის აქტიურ-პასიური ცენტრების სწრაფ მონაცვლეობასთან ერთად უნდა აიხსნას აგრეთვე მაღალ ტემპერატურაზე მიღებული ქრომის კრისტალური სტრუქტურის თავისებურებით, კერძოდ, კრისტალების ვერტიკალური ზრდით („ბოძისებური“ სტრუქტურა [12]).

ამრიგად, დადგენილია, რომ ფტორიდულ ელექტროლიტებს შეუძლიათ სტაბილური მუშაობა დროის ხანგრძლივ პერიოდში, თუ თავიდან იქნება აცილებული HF-ის აქროლება. ამავე დროს აღინიშნება დენდრიტწარმოქმნის ტენდენციის გაზრდა ნამუშევარ ელექტროლიტში ახლადმომზადებულ ელექტროლიტთან შედარებით, რაც არ იძლევა 0,2—0,3 მმ-ზე სქელი კომპაქტური დანალექების მიღების საშუალებას.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ФТОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ХРОМА

Резюме

Изучение стабильности фторидсодержащих хромовокислых электролитов ионометрическим методом показало, что при нагревании электролита происходит замещение кислорода в анионе хромата фторид-ионами и образование внутрисферных комплексов трехвалентного хрома, что вызывает уменьшение активности ионов фтора. Повышение исходной концентрации фторида от 5 до 13 г/л вызывает повышение содержания кислорода в осадке хрома и увеличение тенденции к дендритообразованию. Основной причиной нестабильности данного электролита является улетучивание HF. Показано, что при проведении процесса с использованием обратного холодильника электролит оптимального состава работает стабильно и обеспечивает выход хрома по току в пределах 30—35%.

J. F. GVELESIANI, M. G. MAMPORIA


THE STUDY OF FLUORIDE ELECTROLITE STABILITY FOR HIGH-PURITY CHROMIUM PRODUCTION

Summary

The study of stability of fluoride containing chromic-acid electrolytes by ionometric method has shown, that under heating of electrolyte the substitution of oxygen in the chromate-anion by fluoride-ions and the formation of the inside complexes of chromium (III) take place, that cause, the reduction of the activity of fluoride-ions. The increase of the initial concentration of fluoride from 5 to 13g/l causes an increase of oxygen content in chromium sediment and an increase of tendency for dendrite formation. The main reason of nonstability of the given electrolyte is the evaporation of HF. It has been shown, that with the use of back-flow condenser, the electrolyte of optimal composition works in a stable way and provides the current yield of chromium within 30—35%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Баймаков Ю. Б., Баташев К. П., Теленков М. Л. Коррозия и борьба с ней: Материалы III конф. по хромированию. Бюллетень Всесоюзного электрохимета. 1937, т. III, 5—6, 423—432.
2. Шлугер М. А., Мартынова Л. С. Тр. Ин-та. Моск. вец. металлургический ин-т, 1969, вып. 8. 272—278.
3. Зосимович Д. П., Иванова Н. Д. Укр. хим. журнал, 1963, т. 29, вып. 7, 759—764.
4. Ryan N. G. Gof. The Electrochemical Society, 1960, 107, 5, 397—404.
5. Whittaker G. A. c. Gof. The Electrochemical Society, 1960, 109, 10, 986—987.
6. Юрьев Б. П., Петрова Г. И., Иванова Г. А. Тр. ин-та. ЛПИ им. Калинина, 1967, вып. 272, 128—136.

- 
7. Антонов С. П., Зосимович Д. П. Укр. хим. журнал, 1965, т. XXXI, 5, 484—491.
8. Матулис Ю. Ю., Мицкус М. А. Теория и практика электролитического хромирования, М.: АН СССР, 1957, 31—43.
9. Гвелесиани Дж. Ф., Агладзе Р. И. Гидроэлектрометаллургия хрома (Под ред. Р. И. Агладзе). Тбилиси: АН ГССР, 1959, 179—190.
10. P a s c a l P. Nouveav Traity de Chimie Minerale. XV T. Masson et Clie, editeurs. Paris, 1959, XIV, 1014.
11. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1972, т. II, 875 с.
12. Аджиев Б. У. Автореф. дисс. канд. хим. наук, М., 1985, 22 с.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.046.74/782'891/787/784:541.123

Д. И. БАГДАВАДЗЕ, Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ, Л. В. ЦАМАЛАИДЗЕ

ТЕРМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ
Mn—Si—Ca—O—C

В связи с отсутствием в литературе термодинамического анализа системы Mn—Si—Ca—O—C представляется целесообразным решение данной задачи.

Расчеты проводились для девяти составов шихт:

1. MnO/SiO ₂ =2	с добавкой	5 масс. % CaO;
2. — " —	— " —	10 — " —
3. — " —	— " —	15 — " —;
4. MnO/SiO ₂ =1	— " —	5 — " —;
5. — " —	— " —	10 — " —;
6. — " —	— " —	15 — " —;
7. Mn/SiO ₂ =0,363	— " —	5 — " —;
8. — " —	— " —	10 — " —;
9. — " —	— " —	15 — " —;

и охватывают область получения наиболее распространенных силикомарганцевых сплавов.

В числе возможных конденсированных компонентов системы учитывали: Mn, Si, Ca, C, MnSi, Mn₅Si₃, Mn₃Si, MnSi₂, CaSi, CaSi₂, Ca₂Si, Mn₃C, Mn₇C₃, Mn₂₃C₆, SiC, CaC₂, MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, SiO₂, CaO, MnSiO₃, Mn₂SiO₄, CaSiO₃, Ca₂SiO₄, Ca₃SiO₅, Ca₃Si₂O₇, газообразных: Ar, O, O₂, O₃, C, C₂, C₃, C₄, C₅, CO, CO₂, C₂O, C₃O₂, Si, Si₂, Si₃, SiO, SiO₂, SiC, SiC₂, Si₂C, Si₃C, Ca, Ca₂, CaO, Mn, MnO.

Термодинамический анализ, моделирующий равновесные состояния указанных составов (ПТА), проводили с применением метода, алгоритма и программы расчетов на ЭВМ, описанных в [1]; они выполнены на ПЭВМ совместно с IBM PC при общем атмосферном давлении в интервале температур 1000—4000 К с шагом 50°.

Допущения образования металлического и шлакового растворов подобны описанным в [2]. Считали, что жидкий металлический раствор образуется при взаимном смешении и растворении металлов, силицидов марганца и кальция, карбидов марганца; шлаковый — подобным же образом из оксидов марганца, кремния, кальция, силикатов марганца и кальция.

В работе рассмотрены температурные области, в которых растворы (по данным [3]) находятся в расплавленном состоянии. Шлаковые растворы представлены в ионной форме, а металлические описаны элементарным составом.

Основные результаты ПТА представлены в виде диаграмм. Для всех шихт определены соотношения конденсированных фаз (расплава шлака, металлического раствора и конденсированного углерода), изменение ионного состава шлакового раствора, состав металлического раствора и газовой фазы, распределение Mn, Si, Ca между металли-

ческим раствором, жидким шлаком и газовой фазой, извлечение Mn , Si и Ca в металлический расплав и энергозатраты процесса в температурном интервале 1550—2400 К. Из-за большого обилия диаграмм и их сходства для разных составов шихт, полученные результаты графически представлены на примере шихты 1.

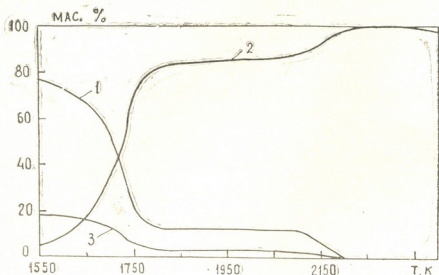


Рис. 1. Соотношение конденсированных фаз 1—3 (расплав шлака, металлический раствор, конденсированный углерод)

На рис. 1 показаны соотношения конденсированных фаз (расплава шлака, металлического раствора и конденсированного углерода) в температурном интервале 1550—2400 К; для всех составов шихт рост температуры способствует уменьшению количества шлака. Наиболее наглядно данная зависимость проявляется до ~1800 К. При более высо-

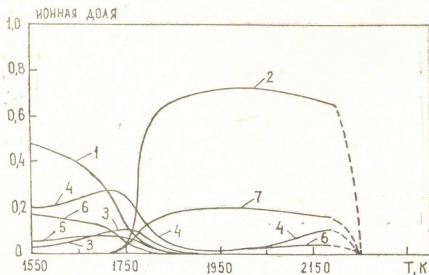


Рис. 2. Ионный состав шлакового раствора: 1— Mn^{2+} , 2— Ca^{2+} , 3— Si^{4+} , 4— O^{2-} , 5— SiO_3^{2-} , 6— SiO_4^{4-}

ких температурах (до ~2100 К) оно остается практически постоянным (для шихты 1—12, 2—22, 3—30, 4—13, 5—23, 6—32, 7—15, 8—25, 9—35 масс. %). В интервале температур ~2100—2250 К количество шлака резко уменьшается, и восстановление практически заканчивается. Аналогичная картина наблюдается и для металлического раствора с

той лишь разницей, что с повышением температуры имеет место увеличение его количества и выше 2200 К для составов 1—6 достигает ~98—99 масс.%, а 7, 8, 9 соответственно 80, 85, 89 масс.%. Содержание углерода для составов 1—6 снижается с ростом температуры и в интервале 1800—2150 К остается практически постоянным (соответственно 3, 5, 8, 12, 12 масс.%). Для составов 7, 8, 9 в температурном ин-

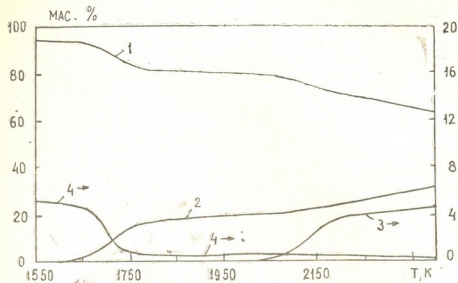


Рис. 3. Состав металлического раствора: [Mn], [Si], [Ca], [C].

тервале 1550—1700 К количество углерода уменьшается незначительно; с ростом температуры до 1800 К оно резко повышается, достигая ~32—34 масс.%, и далее остается постоянным до 2150 К. Выше этой температуры количества углерода значительно снижаются (соответственно 20, 15, 10 масс.%).

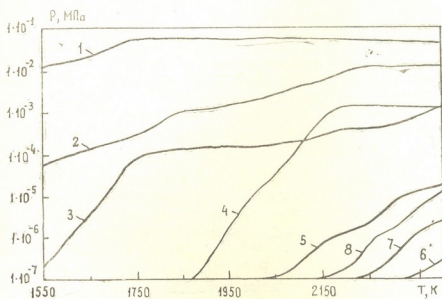


Рис. 4. Парциальное давление основных компонентов: 1—CO, 2—Mn, 3—SiO, 4—Ca, 5—Si, 6—Si₂, 7—Si₂C, 8—SiC₂.

Ионный состав шлакового раствора в температурном интервале 1550—2400 К представлен на рис. 2.

На рис. 3 показано изменение состава металлического раствора. Для шихт 1—6 содержание марганца в сплаве с ростом температуры снижается. Эффект наиболее нагляден для интервалов 1650—1800 К и 2100—2300 К. Рост температуры приводит к увеличению содержания кремния в сплаве; эффект наиболее ощутим до ~1750 К. Данную закономерность следует объяснить появлением марганца в сплаве уже до 1550 К, тогда как заметное восстановление кремния наблюдается выше этой температуры. При более высоких температурах (до ~2100 К) увеличение содержания кремния в сплаве обусловлено испарением

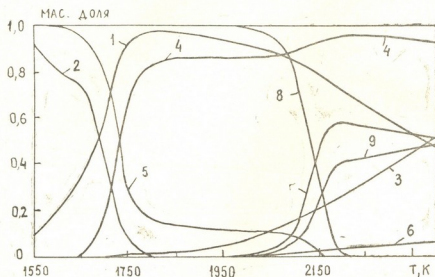


Рис. 5. Распределение Mn (1—3), Si (4—6), Ca (7—9) между соответственно металлическим раствором (1, 4, 7) жидким шлаком (2, 5, 8) и газовой фазой (3, 6, 9).

марганца. Аналогичная картина наблюдается и для составов 7—9 с той лишь разницей, что эффект при температурах 1650—1800 К менее ощутим. Наличие кальция в сплаве для всех составов обнаружено уже при ~2000 К; в интервале температур 2200—2250 К его количества резко растут и при 2400 К достигает соответственно 4,7, 9,0, 13,3, 6,0, 11,0, 16,3, 8,8, 15,2, 21,0 масс.%. Что касается углерода, то с повышением температуры до 1750 К для составов 1, 2, 3 наблюдается заметное уменьшение его концентрации в сплаве и достигает соответственно 3, 5, 8 масс.%; с дальнейшим ростом температуры до 2100 К концентрация изменяется незначительно, и выше этой температуры количества углерода понижаются. Для составов 4, 5, 6 и особенно 7, 8, 9 с повышением температуры до 1800 К углерод в сплаве достигает сотых и тысячных долей.

Результаты расчетов газовой фазы даны на рис. 4. Для всех составов до 1750 К имеет место возрастание давления пара CO , и эта величина остается практически постоянной при более высоких температурах. В отличие от сказанного, с ростом температуры давление пара марганца в газовой фазе увеличивается непрерывно. До ~1850 К давление SiO резко возрастает. Более высокие температуры в меньшей степени влияют на изменение P^{SiO} . Выше ~1900—2000 К значительно повышается парциальное давление кальция, и газовая фаза над рассматриваемой системой наряду с вышеуказанными компонентами содержит также Si , Si_2 , Si_2C и SiC_2 .

Распределение Mn, Si и Ca между металлическим раствором, жидким шлаком и газовой фазой дано на рис. 5.

На рис. 6 показано извлечение Mn, Si и Ca в металлический расплав и энергозатраты процесса. Максимальное извлечение марганца для всех составов наблюдается при 1800 К и равно для шихты 1—6

~98, а 7—9—95 масс.%. Для кремния эти значения для составов 1—6 достигаются при 1850 К и соответственно равны 85, 73, 58, 60, 60, 60, а для шихт 7—9 при 1800 К — 50, 25, 20 масс.%. С увеличением количества CaO из-за образования устойчивых комплексов CaO—SiO₂ извлечение кремния до 1800—2050 К снижается. Однако, с дальнейшим ро-

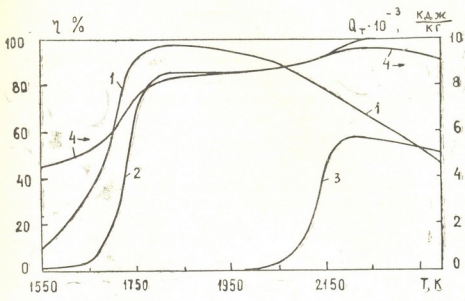


Рис. 6. Извлечение Mn(1), Si(2), Ca(3) в металлический раствор и энергозатраты (4).

стом температуры, в связи с ослаблением устойчивости комплексов, наблюдается увеличение его извлечения, и эта величина при 2200—2300 К соответственно достигает 96, 96, 95, 87, 95, 95, 56, 65, 73,5 масс.%. Извлечение кальция при этих температурах соответственно равно 58, 52, 46, 82, 5, 82, 71, 88, 88, 87 масс.%. Энергозатраты Q_T резко увеличиваются до 1800—1850 К и для всех составов достигают порядка 5000—8500 кДж/кг.

ИМЕТ им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии

Поступило 10.10.1990

ჟ. ბაღდავაძე, ზ. გველსიანი, ლ. წამალაიძე

Mn-Si-Ca-O-C სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი

რეზიუმე

ელექტროგამომთვლელი მანქანის გამოყენებით შესრულებულია Mn-Si-Ca-O-C სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი 1000—4000 K ტემპერატურულ ინტერვალში. განსაზღვრულია ლითონური და აირადი ფაზის შედგენილობა, მანგანუმის, სილიციუმის და კალციუმის გამოსავალი, პროცესის ენერგეტიკული დანახარჯი.

COMPLETE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SYSTEM
Mn—Si—Ca—O—C

S u m m a r y

Complete thermodynamic analysis of Mn—Si—Ca—O—C system has been conducted using electronic computer (EC) in the temperature range 1000—4000 K. Constitutions of metallic and slag solutions, gas phase distribution of manganese, silicon and calcium among metallic solution, liquid, slag and gas phase, manganese, silicon and calcium extraction and energy consumptions of the processes have been determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сияряев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов, М.: Наука, 1982.
2. Бородулин Е. К., Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. ДАН СССР, 1981, 259, № 3, 596—599.
3. Хитрик С. И., Гасик М. И., Кучер А. Г. Электрометаллургия марганцевых феррослагов. Киев: Техника, 1971.

УДК 536.7.206.1

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

УПРУГИЕ И ТЕРМОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБОКСИДА БОРА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Экспериментальные данные по упругим и термоупругим характеристикам субоксида бора (B_6O), несмотря на его возрастающее использование в новой технике, весьма ограничены. В частности, за исключением опытных значений его упругих модулей при 298 К, измеренных в работе /1/, какие-либо данные по упругим и термоупругим характеристикам B_6O в широком интервале температур отсутствуют в литературе. В настоящей работе предпринята попытка в некоторой степени восполнить этот пробел, в частности, расширить банк данных по упругим и термоупругим характеристикам B_6O с использованием расчетных методов их определения.

В работе /1/ резонансным методом определены значения упругих модулей B_6O при комнатной температуре с использованием его образцов с различной пористостью. В /1/ показано, что адиабатическое значение коэффициента Пуассона (σ_s) B_6O почти не зависит от пористости, и оно принято равным 0,155. Согласно /1/ величина адиабатического модуля Юнга (Y_s) B_6O при нулевой пористости равна 4,723 Мбар; адиабатическое значение модуля объемной упругости (B_s) и величина модуля сдвига (μ) субоксида бора далее были определены нами с помощью уравнений теории упругости /2/;

$$B_s = Y_s / 3(1 - 2\sigma_s) = 2,282 \text{ Мбар} \quad (1)$$

$$\mu = Y_s / 2(1 + \sigma_s) = 2,044 \text{ Мбар} \quad (2)$$

Температурные зависимости адиабатического (B_s) и изотермического (B_T) модулей объемной упругости, термоупругих параметров Грюнайзена (γ) /3/, Андерсона — Грюнайзена (δ_s и δ_T) /4, 5/ и Мурнагана ($\partial B_s / \partial P$)_T /6/ субоксида бора определены из следующих уравнений:

$$B_s = B_s_{298} [1 - K_1 (H_T - H_{298,15})], \quad (3)$$

$$\gamma = \alpha V B_s / C_p, \quad (4)$$

$$\delta_s = -\alpha^{-1} (\partial \ln B_s / \partial T)_p, \quad (5)$$

$$B_m = B_s / (1 + \gamma \alpha T), \quad (6)$$

$$\delta_T = \delta_s + \gamma C_p T / (H_T - H_0), \quad (7)$$

$$(\partial B_s / \partial P)_T = (\delta_s + \gamma)(B_s / B_T), \quad (8)$$

где P — давление; T — температура; α — термический коэффициент объемного расширения; V — объем; C_p — изобарная теплоемкость; $(H_T - H_0)$ — изменение энтальпии в интервале 0 — ТК.

Под K_1 обозначено выражение

$$K_1 = 2(\alpha^2 V B_s / C_p^2)_{298}. \quad (9)$$

Заметим, что уравнения (4), (5) и (6) являются точными термодинамическими соотношениями, а (3) и (8) — квазитермодинамическими выражениями, заимствованными из [7]. Формула (7) выведена нами с помощью описанного в [7] квазитермодинамического метода. Рассчитанные из уравнений (3) — (8) значения величин B_T , B_T , γ , δ_s , δ_T , и $(\partial B_s / \partial P)_T$ приведены в табл. 1 и 2. Функции $B_s = f_1(T)$ и $\gamma = f_2(T)$ в графическом виде изображе-

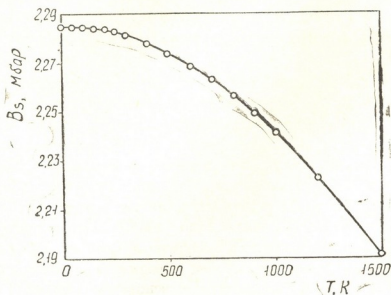


Рис. 1. Зависимость адиабатического модуля объемной упругости субоксида бора от температуры

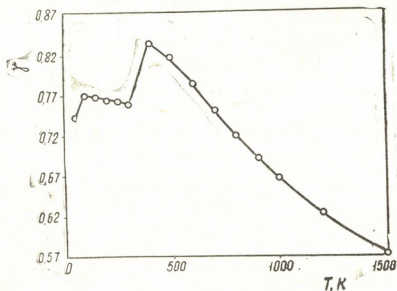


Рис. 2. Зависимость параметра Грюнаизена субоксида бора от температуры

ны на рис. 1, 2, В табл. 1 представлены также значения использованных в расчетах функций $C_p(T)$, $H_T - H_{298,15} = f(T)$, $\alpha(T)$ и $V(T)$ для субоксида бора. При этом данные по его энтальпиям и теплоемкостям при низких

температурах получены нами в соавторстве в вакуумном адиабатическом калориметре, а при высоких температурах — с помощью массивного калориметра (метод смешения). Величины $\alpha(T)$ и $V(T)$ для B_2O_3 найдены нами путем обработки приведенных в /1/ опытных данных по его высокотем-

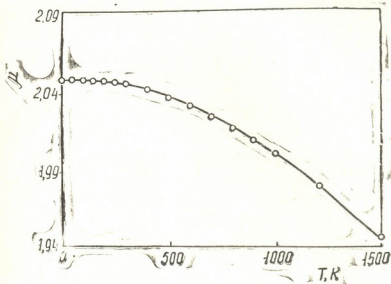


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига субоксида бора от температуры

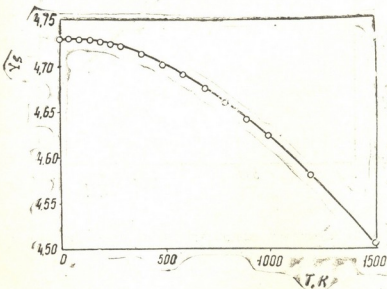


Рис. 4. Зависимость модуля Юнга субоксида бора от температуры

пературному линейному тепловому расширению и на основании предложенных в /7/ расчетных методов.

Для расчета функций $\mu=f_1(T)$, $Y_s=f_2(T)$, $\sigma_s=f_3(T)$, $C_m=f_4(T)$ и $\Theta_D=f_5(T)$ в интервале 0 — 1500К использованы уравнения:

$$\mu = \mu_{298} / \exp [K_2 (H_T - H_{298,15})], \quad (10)$$

$$Y_s = 9B_s \mu / (3B_s + \mu), \quad (11)$$

$$\sigma_s = (3B_s - 2\mu) / (6B_s + 2\mu), \quad (12)$$

$$C_m = (V \quad v^2 [3/(2 + K_3)]^{1/3}, \quad (13)$$

$$\Theta_D = \frac{h}{K} \left(\frac{3N}{4} \right)^{1/3} \frac{C_m}{(V/m)^{1/3}}, \quad (14)$$

где h и k — постоянные Планка и Больцмана; N — число Авогадро; m — число атомов в молекуле субоксида бора ($m = 7$); C_m — средняя скорость звука; Θ_D — характеристическая температура Дебая; под K_2 и K_3 обозначены выражения:

$$K_2 = \left(2 \gamma_{298} + \frac{1}{3} \right) \frac{\alpha_{298}}{C_p 298} \quad (15)$$

$$K_3 = \left(\frac{3\mu - Y_s}{4\mu - Y_s} \right)^{3/2} \quad (16)$$

Уравнение (10) выведено нами с использованием квазитермодинамического метода [7], а соотношения (11) и (12) взяты из [2], а (13) и (14) — из [8].

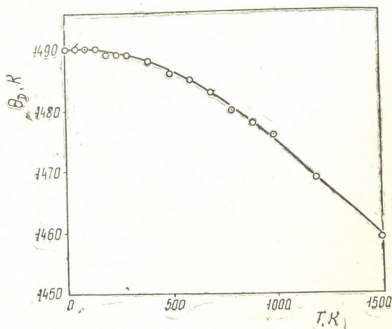


Рис. 5. Зависимость температуры Дебая субоксида бора от температуры

В табл. 1 и 2 приведены найденные из уравнений (10) и (14) значения модулей сдвига и Юнга, коэффициента Пуассона, средней скорости звука и температуры Дебая субоксида бора в интервале 0—1500 К. На рис. 3—5 представлены его кривые $\mu = f_1(T)$, $Y_s = f_2(T)$ и $\Theta_D = f_3(T)$, построенные с помощью данных табл. 1 и 2.

Как показывают данные табл. 1 и 2, средняя скорость звука в субоксиде бора, а также его коэффициент Пуассона почти не зависят от температуры; термоупругие параметры $V_0 O$ (γ , δ_s , δ_T , $(\partial V_s / \partial P)_T$) являются слабыми функциями температуры. Высокие значения параметра Θ_D для $V_0 O$ указывает на то, что его энергия сцепления составляет, по-видимому, значительную величину.

Так как субоксид бора является структурным аналогом карбида бора и основным структурным элементом строения его кристаллической решетки



Т а б л и ц а 1

Значения теплоемкости, энтальпии, термического коэффициента объемного расширения, объема, температуры Дебая, параметров Грюнайзена, Андерсона - Грюнайзена и Мурнагана субоксида бора в интервале температур 0—1500 К

T, К	C_p , кал/моль. К	$H_T - H_{298,15}$, кал/моль	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	V, см ³ /моль	γ	δ_s	δ_T	$\left(\frac{\partial V_s}{\partial P}\right)_T$	θ_D , К
0	0	-1898	0	31,0750	—	—	—	—	1490
50	0,297	-1893,8	0,1343	31,0755	0,744	1,55	4,17	2,29	1490
100	1,852	-1846,5	0,837	31,076	0,771	1,50	4,27	2,27	1490
150	4,995	-1678,1	2,260	31,078	0,769	1,50	4,12	2,27	1490
200	9,184	-1331	4,139	31,083	0,766	1,51	3,99	2,27	1489
250	13,68	-754,5	6,150	31,091	0,764	1,51	3,79	2,28	1489
298	17,76	0	7,95	31,102	0,760	1,58	3,64	2,34	1489
400	25,33	2220	12,48	31,135	0,836	1,38	3,44	2,23	1488
500	30,97	5044	14,94	31,178	0,818	1,41	3,24	2,24	1486
600	35,92	8392	16,65	31,227	0,786	1,47	3,12	2,28	1485
700	40,55	12218	18,00	31,281	0,752	1,54	3,05	2,32	1483
800	44,99	16496	19,17	31,339	0,721	1,61	3,02	2,36	1480
900	49,34	21213	20,22	31,400	0,692	1,68	3,01	2,40	1478
1000	53,63	26362	21,21	31,464	0,667	1,75	3,01	2,45	1476
1200	62,08	37935	23,04	31,602	0,624	1,88	3,05	2,55	1469
1500	74,63	58445	25,65	31,829	0,573	2,06	3,12	2,69	1459

Т а б л и ц а 2

Значения величин V_s , V_T , μ , Y_s , σ_s и C_m субоксида бора в интервале температур 0 — 1500 К

T, К	V_s , Мбар	V_T , Мбар	μ , Мбар	Y_s , Мбар	σ_s	C_m , км/сек
0	2,28494	2,28494	2,04722	4,72925	0,155	9,747
50	2,2849	2,2849	2,04721	4,72922	0,155	9,747
100	2,2848	2,2847	2,04713	4,7290	0,155	9,746
150	2,2846	2,2852	2,0468	4,7284	0,155	9,746
200	2,284	2,283	2,0463	4,7271	0,155	9,746
250	2,283	2,280	2,0453	4,725	0,155	9,745
298	2,282	2,278	2,044	4,722	0,155	9,743
400	2,278	2,269	2,040	4,713	0,155	9,739
500	2,274	2,260	2,035	4,702	0,155	9,734
600	2,269	2,251	2,030	4,691	0,155	9,730
700	2,263	2,242	2,023	4,676	0,156	9,721
800	2,256	2,231	2,016	4,660	0,156	9,714
900	2,249	2,221	2,008	4,642	0,156	9,704
1000	2,241	2,210	2,000	4,624	0,156	9,695
1200	2,223	2,185	1,980	4,580	0,157	9,668
1500	2,191	2,144	1,947	4,506	0,157	9,622

является икосаэдр-полиэдр из 12 атомов бора, как в решетке β -ромбодрического бора, то представляется целесообразным сопоставить их некоторые упругие и термоупругие свойства при 298 К (табл. 3). Как видно из табл. 3, почти совпадают значения модулей Юнга и сдвига, средней скорости звука и температуры Дебая V_0O , V_0C и β -бора; весьма близки величины их модуля объемной упругости и параметра Грюнайзена. Значительные расхождения между значениями параметров δ_s и δ , для рассмотренных веществ обусловлены тем, что производная $(\partial V_s/\partial T)_P$ для β -бора, в отличие от многих неорганических кристаллов, является положительной ве-

Таблица 3

Сопоставление некоторых упругих и термоупругих свойств су-
боксида бора с аналогичными данными карбида бора и
 β -ромбоэдрического бора при 298 К

Свойство	B ₆ O (данные насто- ящей работы)	B ₄ C	β -B [8]
γ_s , Мбар	4,723	4,48 [9]	4,575
σ_s	0,155	0,21 [9]	0,127
B_s , Мбар	2,282	2,582[9]	2,050
ν , Мбар	2,044	1,85 [9]	2,030
γ	0,760	—	0,907
δ_s	1,58	—	10,87
δ_T	3,64	—	12,38
$(\partial B_s / \partial P)_T$	2,34	—	4,26
C_m , км/сек	9,743	—	10,185
θ_D , К	1489	1487 [10]	1538

ლიჩინოი /8/. Бoльшoe сoхoдствo мeждy знaчeниями рядa упругих свoйств B₆O и β -бoрa указывает нa идeнтичнoсть прирoды химичeской связи в этиx вeщeствax.

Институт металлургии им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии

Поступило 12.03.1990

დ. ცაბარეიშვილი, ზ. ცაბარეიშვილი, მ. თუშეიშვილი

ბორის სუბოქსიდის დრეკადი და თერმოდრეკადი
მასხასიათებლები ტემპერატურის ფართო
ინტერვალში

რ ე ზ ი მ ე

ბორის სუბოქსიდის (B₆O) დრეკადობის მოდულების შესახებ ლიტერატურაში არსებული ექსპერიმენტული მონაცემებისა (298 K-ზე) და საანგარიშო მეთოდების გამოყენებით გათვლილია მისი ადიამატური და იზოთერმული მოცულობითი დრეკადობის მოდულების, ძვრის და იუნგის მოდულების, პუასონის კოეფიციენტის, გრიუნაიზენის, ანდერსონ-გრიუნაიზენის და მურნაგანის თერმოდრეკადი პარამეტრების, ბგერის საშუალო სიჩქარის და დების ტემპერატურის მნიშვნელობები 0—1500 K ტემპერატურულ შუალედში. ნაჩვენებია, რომ იზოტრუქტურული ნაერთების B₆O და B₄C და ანალოგიური კრისტალური მესერის მქონე β -ბორის ზოგიერთი დრეკადი და თერმოდრეკადი მასხასიათებლების სიდიდეები 298 K-ზე უმნიშვნელოდ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. გამოთქმულია მოსაზრება აღნიშნულ ნაერთებში ქიმიურა ბმის ბუნების ინდენტურობის შესახებ. მიღებულია ახალი განტოლებები, რომლებიც გამოსახავს არაორგანული კრისტალების ანდერსონ-გრაუნაიზენის იზოთერმული პარამეტრისა და ძვრის მოდულის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებას ტემპერატურის ფართო ინტერვალში.

ELASTIC AND THERMOELASTIC CHARACTERISTICS OF BORON
SUBOXIDE IN WIDE RANGES OF TEMPERATURES

Summary

The adiabatic and isothermal elastic bulk modulus, Young's and shear modulus, Poisson's coefficient, Gruneisen, Anderson-Gruneisen and Mur-naghan thermoelastic parameters, the average sound velocity and Debye temperature values have been estimated in the temperature range 0—1500K on the base of available in the literature experimental data (at 298K) on boron suboxide (B_2O_3) and methods of calculation. It was shown, that the values of some elastic and thermoelastic characteristics of izostructural compounds of B_2O_3 and B_4C and of β -rhombohedral boron with analogous space group hardly differ from each other. It was supposed, that the nature of chemical bonds in the above mentioned compounds are identical. New equations expressing the temperature dependence of Anderson-Gruneisen isothermal parameter and shear modulus in the wide range of temperatures were obtained.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Petrak D. R., Ruh R., Atkins G. R., Amer. Ceram. Soc. Bull., 1974, 53, 8, 569—575.
2. Лурье А. И. Теория упругости. М.: Наука, 1970.
3. Grüneisen E., Handb. d. Phys., 1926, 10, 1.
4. Anderson O. L., Phys. Rev., 1966, 144, 553.
5. Anderson O. L., J. Geophys. Res., 1967, 72, 3661.
6. Mur-naghan F. D., Proc. Natur. Acad. Sci., 1944, 30, 244.
7. Цагарейшвили Д. Ш., Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, Тбилиси, Мецниереба, 1977.
8. Цагарейшвили Г. В., Цагарейшвили Д. Ш. Термические и упругие свойства бора, Тбилиси, Мецниереба, 1990.
9. Murthy S. Ramana, J. Mater Scien. Lett., 1985, 4, 5, 603—605.
10. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарук Н. И., Граб-чук Б. Л., Карбид бора, Киев: Наукова думка, 1988.



УДК 532.783—541.651

К. Д. ВИНОКУР, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ, Г. С. ЧИЛАЯ, Л. К. ШАРАШИДЗЕ,
З. М. ЭЛАШВИЛИ

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ИНДУЦИРОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

В последние годы в системах отображения информации широкое применение нашли жидкие кристаллы. Наиболее перспективными являются жидкие кристаллы с индуцированной спиральной структурой, особенно индуцированные хиральные смектики. В последних дополнительно индуцируются сегнетоэлектрические свойства, поскольку именно в них получены рекордные для жидких кристаллов времена электрооптического переключения.

Индукцирование сегнетоэлектрических свойств осуществляется введением оптически активного соединения с поперечным дипольным моментом в жидкие кристаллы, обладающие наклонными смектическими фазами (С или Н).

Известно [1], что для закручивания нематических матриц успешно применялись эфиры холестерина, тигогенина и 1-ментола. Возник вопрос о возможности индуцирования ими сегнетоэлектрических свойств. Однако большинство известных до сих пор эфиров вышеназванных соединений не обладают поперечным дипольным моментом.

В настоящей работе описывается синтез эфиров холестерина, 1-ментола и тигогенина с электроно-акцепторным заместителем в боковой цепи и приводятся результаты исследования их индуцирующих свойств.

С целью создания поперечного дипольного момента в молекулах оптически активной добавки были использованы α -хлормасляная и α -хлорфенилуксусная кислоты. В эфирах этих соединений поперечный дипольный момент реализуется за счет атомов хлора. Поэтому были синтезированы следующие исходные вещества.

Хлорангидрид α -хлорфенилуксусной кислоты. В этиловом эфире миндальной кислоты [2] замещением гидроксильной группы на атом хлора [3] синтезируется α -хлорфенилуксусная кислота; при действии на последнюю хлористым тионилем получается хлорангидрид α -хлоруксусной кислоты с т. к. 103—106°/4 мм рт. ст., выход — 86%.

Хлорангидрид α -хлормасляной кислоты получается действием хлористого тионила на α -хлормасляную кислоту, т. к. 130—131°, выход — 89%.

Эфиры холестерина и тигогенина. В круглодонной колбе в сухом бензоле растворяется 20 мл сухого пиридина, смесь охлаждается, к ней по каплям при постоянном взбалтывании приливается хлорангидрид соответствующей кислоты. После полного добавления смесь нагревается (с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой) на водяной бане в течение двух часов. При охлаждении смесь выливается на подкисленный лед, экстрагируется бензолом, экстракт промывается водой до нейтральной реакции, растворитель отгоняется, а остаток кристаллизуется из этанола.

№ п/п	Вещество	Тпл, °С	M[α]	P _c , Кл/см ²	Элементный анализ, %			
					C	H	N	
1		108—109	—131,2	—	75,84 75,48	10,39 10,90	—	6,52 6,12
2		106—107	— 93,5	—	77,99 77,68	9,47 9,82	—	6,59 6,92
3		172—173	—311,6	—	71,46 71,31	9,41 9,36	—	6,82 6,61
4		187—189	—202,2	—	73,87 74,47	8,62 9,02	—	6,63 6,24
5		92—93	—282,4	1,3 · 10 ⁻⁸	72,72 72,36	8,26 8,19	2,82 3,12	—
6		83—84	—296,5	1,5 · 10 ⁻⁸	73,42 73,58	8,93 8,60	2,64 2,95	—

Алкоксисалициловые альдегиды получают алкоксированием резорцилового альдегида по методике [4]. Были получены 4-н-амилоксисалициловый альдегид, т. к. 149—150° (1 мм рт. ст.) и 4-н-гептилоксисалициловый альдегид, т. к. 164—166° (1 мм рт. ст.).

1-ментилоксиуксусная кислота и ее хлорангидрид синтезируются по методикам, описанным в [5].

4-алкоксисалицилиден-4'-гидроксианилин получается конденсацией алкоксисалицилового альдегида и п-аминофенола в среде этанола. Из этанола кристаллизуются 4-н-гептилоксисалицилиден-4'-гидроксианилин (т. пл. 124—126°) и 4-н-амилоксисалицилиден-4'-гидроксианилин (т. пл. 163—166°).

Ацилирование 4-алкоксисалицилиден-4'-гидроксианилина. В круглодонную колбу помещается 0,1 моль азотетина, 20 мл сухого пиридина и при непрерывном взбалтывании добавляется холодная смесь 0,12 моля 1-ментоксиуксусной кислоты и 0,12 моля ее хлорангидрида. Смесь нагревается на водяной бане в течение двух часов, после охлаждения выливается в 5% раствор бикарбоната натрия, кристаллы отфильтровываются и кристаллизуются из этанола: 4-амилоксисалицилиден-4'-ментоксиацетанилин (т. пл. 92—93° [α]_D = -57,1)°

Элементный анализ и физические параметры полученных оптически активных соединений приведены в таблице 1.

Измерения спонтанной поляризации P_c проводились по осциллограммам переполаризации на образцах с гомогенной ориентацией. Контроль за процессом переполаризации проводился по микроскопическому наблюдению образцов в поляризованном свете. Измерения величины спонтанной поляризации осуществлялись расшифровкой выводимых на экран осциллографа петель диэлектрического гистерезиса в модифицированной схеме Сойера—Тауэра с заземленным образцом [6].

Угол наклона молекулы от нормали к смектическим плоскостям определялся по измерению углов погасания в скрещенных поляроидах при различных знаках постоянного раскручивающего поля. При подаче раскручивающего поля молекулы поворачиваются в плоскости образца так, что оптическая ось в однородно ориентированной части образца составляет угол наклона $\mp\theta_c$ с первоначальным направлением оси спирали.

При исследовании синтезированных веществ, растворенных в п-гексилоксисалицилиден-п'-н-гексиланилине (смектик С), оказалось, что эфиры холестерина (1 и 2) не индуцируют сегнетоэлектричество, а смеси с эфирами тигогенина (3 и 4), хотя в них индуцируются сегнетоэлектрические свойства, обладают очень малой величиной спонтанной поляризации $P_c < 10^{-10}$ Кл/см².

При проведении в ту же матрицу соединений 5 или 6 до 20% по весу величина $P_c = 1,3—1,5$ нКл/см²; $\theta_c = 7,5°—8°$.

Ранее [7] было установлено, что для алкоксисалицилиденов, в молекулах которых радикал 1-метила непосредственно связан с сопряженной системой молекулы, $P_c = 2,5$ нКл/см², а угол наклона $\theta_c = 21,5°$.

Как следует из результатов, замена в салицилиденах группы $—COOC^*_{10}H_{19}—$ на $—OCO—CH_2—O—C^*_{10}H_{19}—$ вызывает уменьшение угла наклона примерно в три раза, что влечет за собой значительное увеличение шага спирали. Поэтому эти системы, несмотря на неблагоприятный угол наклона, вызывающий потерю контрастности, перспективны, т. к. характеризуются сравнительно малыми управляющими напряжениями, которые обратно пропорциональны величине шага.

ბ. ვინოკური, კ. ჯაფარიძე, გ. ჭილაია, ლ. შარაშიძე,
ზ. ელავილი

ახალი ოპტიკურად აქტიური ნივთიერებების თხევად
კრისტალურ სინთეზში სპირალურად ინდუცირებული
ინდუქციის მქონე მთვარის

რეზიუმე

აღწერილია ქოლესტერინის, 1-მენტოლისა და ტიგოგენინის ეთერების სინთეზი აქცეპტორით გვერდით ჯაჭვში. მოტანილია მათ მიერ თხევად კრისტალებში სპირალური დახვევისა და სეგნეტოლექტრული თვისებების ინდუქციის კვლევის შედეგები.

K. D. VINOYUR, K. G. JAPARIDZE, G. S. CHILAYA, L. K. SHARASHIDZE,
Z. M. ELASHVILI

THE NEW OPTICALLY ACTIVE MATERIALS FOR INDUCTION OF FERROELECTRICITY IN LIQUID CRYSTALS

S u m m a r y

The synthesis of new ethers of 1-menthol, cholesterol and tigogenin with an acceptor in the side-chain was described. The results of induction of helical twist and ferroelectric properties of the obtained new ethers in liquid crystals are given.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чилая Г. С. Физические свойства и применение жидких кристаллов с индуцированной спиральной структурой. Тбилиси: Мецნიერება, 1985.
2. Синтез органических препаратов. Сб. 8, IX, 1958, 75.
3. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968, 215.
4. Ж. Всес. Хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, 27, 117.
5. Синтез органических препаратов. Сб. 3, IX, 1952, 292, 477.
6. Логинов Б., Чилая Г. С. ПТЭ, 1987, № 6, стр. 207.
7. Винокур К. Д., Пикин С. А., Тавзარашвили С. П., Чилая Г. С., Элашвили З. М. Кристаллография, 1990, 35, 1, 127.

УДК 537:312:541.128

Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Г. О. ГЛОНТИ,
 К. М. МАРЧИЛАШВИЛИ, М. П. МАТУШЕВСКАЯ

АДСОРБЦИЯ ВОДЫ НА $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ КЕРАМИКЕ

Изучение влияния среды на физико-химические характеристики высокотемпературных керамических сверхпроводников (ВТСП) является актуальной задачей. В частности, важное значение имеет определение механизма взаимодействия воды с поверхностью керамики, так как водяной пар (или конденсированная влага) активно способствует ухудшению сверхпроводящих свойств ВТСП [1]. Так, при контакте итрий-бариевой керамики с парами воды на первом этапе в структуре ВТСП образуются планарные дефекты через каждые 5—6 слоев бария, а затем происходит объемное разрушение кристаллической решетки [2]. Механизм протекания этого процесса пока не установлен.

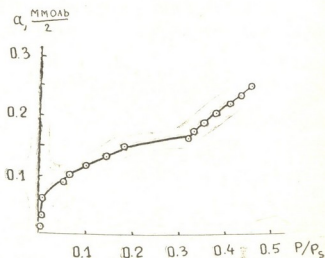


Рис. 1. Изотерма адсорбции воды на $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

В данной работе калориметрическим методом исследована адсорбция воды на ВТСП-керамике состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при 30° . Измерения проводились в дифференциальном микрокалориметре типа Кальве, соединенном с объемной адсорбционной установкой. Точность определения величин адсорбции составляет 1—2%, а дифференциальных теплот адсорбции — 3—4%. Образец ВТСП был получен стандартным керамическим методом: высокодисперсная однородная смесь порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO нагревалась при 940° в течение 4 часов в атмосфере воздуха. Процедура повторялась несколько раз с промежуточным измельчением продукта. Для получения сверхпроводящей керамики образец медленно охлаждался до комнатной температуры со скоростью $40^\circ/\text{час}$.

На рис. 1 и 2 представлены полученные нами результаты. Как видно из изотермы адсорбции (рис. 1), в области малых давлений вода слабо адсорбируется на изученном образце; так, при $P/P_s=0,1$ величина адсорбции составляет всего 0,1 ммоль/г. Очевидно, керамика состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ не обладает развитой пористой структурой, и вода адсорбируется в основном на поверхности кристаллитов. С повышением давления при $P/P_s=0,3$ адсорбция воды резко возрастает и при $P/P_s=0,45$ адсорбируется около 0,25 ммоль/г воды. В работе [3] высказано предположение, что при адсорбции воды на керамике состава $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ кислород молекул воды может занимать в структуре две позиции: 1) кислородные вакансии в базальной $Cu-O$ плоскости и 2) между двумя атомами $Cu(2)$ в R-катионсодержащей плоскости. По-видимому, в случае $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вода первоначально адсорбируется около кислородных вакансий, а при $P/P_s=0,3$ начинается заполнение объема вокруг катионов Y^{3+} .

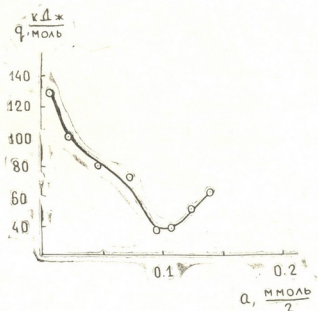


Рис. 2. Теплоты адсорбции воды на $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

О сложном характере взаимодействия молекулы воды с поверхностью керамики состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ свидетельствуют и результаты измерения дифференциальных теплот адсорбции (рис. 2). Как видно, в образце $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ имеются достаточно сильные центры, адсорбирующие воду с теплотами 80—130 кДж/моль, однако их концентрация очень низка (около 0,07 ммоль/г). После заполнения этих центров теплоты адсорбции резко падают до значения 40 кДж/моль, а затем снова возрастают. К сожалению, мы не смогли измерить адсорбцию при более высоких заполнениях, однако из полученных результатов можно заключить, что в керамике состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ имеются энергетически неоднородные адсорбционные центры, которые в кристаллической решетке расположены в различных позициях.

წყლის ადსორბცია $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ კერამიკაზე

რეზიუმე

შესწავლილია წყლის ადსორბცია $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ შედგენილობის მაღალტემპერატურულ კერამიკულ ზედაპირზე 30°C -ზე. კვლევები ჩატარებულია კალვეს ტიპის დიფერენციალურ მიკროკალორიმეტრზე, რომელაც შეერთებული იყო მოცულობით ადსორბციულ დანადგართან. ნიმუში მიღებულია Y_2O_3 , CuO და $BaCO_3$ ფხვნილების შეცხობით 940°C -ზე ჰაერის არეში.

ნაჩვენებია, რომ შესწავლილი კერამიკული ნიმუში სუსტად ადსორბირებს წყალს, ე. ი. მას არ გააჩნია განვითარებული ფოროვანი სტრუქტურა. ამასთან იგი შეიცავს ენერგეტიკულად არაერთგვაროვან ადსორბციულ ცენტრებს, მათ შორის მცირე რაოდენობით ($\sim 0,07$ მმოლი/გ) ძლიერ ცენტრებს, რომლებზედაც წყალი ადსორბირდება $80\text{--}130$ კჯ/მოლზე სითბობით. გამოთქმულია მოსაზრება კრისტალურ მესერში ადსორბციული ცენტრების შესაძლო ადგილმდებარეობის შესახებ.

Sh. I. SIDAMONIDZE, G. V. TSITSISHVILI, G. O. GLONTI,
K. M. MARCHILASHVILI, M. P. MATUSHEVSKAYA

WATER ADSORPTION ON $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ CERAMICS

Summary

The results of measurements of adsorption differential heats indicate a complicated character of water molecules interaction with the ceramic surface of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ composition. It was revealed, that there are energetically nonhomogeneous adsorptive centers, which take different positions in the crystalline lattice of the named ceramics.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Еремина Е. А., Олейников Н. Н., Нефедов В. И., Соколов А. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1989, 34, 4, 528.
2. Hyde B. G., Thompson I. G., Withers R., L. Fitzgerald J. G., Stewart A. M., Bevan D. J. M., Anderson J. S., Bitmead J., Paterson M. S. Nature, 1987, 327, 402.
3. Еремина Е. А., Ярославцев А. Б., Олейников Н. Н., Стрелков А. В., Третьяков Ю. Д. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1989, 2, 7, 13.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.972

Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ, Л. Н. ГВАЗАВА, М. Д. АЛАНΙΑ

ЖЕКОЗИД И ДИГИЦИТРИН ИЗ ЛИСТЬЕВ DIGITALIS ELIATA

Ранее из листьев *Digitalis ciliata* Trautv. наперстянки реснитчатой были выделены флавоноиды: лютеолин, апигенин, дракоцефалозид, цинарозид, непетрин и гиспидулин-7-О-β-D-глюкопиранозид [1—3]. В данном растении обнаружены еще два флавоноида в незначительном количестве. С целью их выделения растительное сырье экстрагировали 80° спиртом; спирт упаривали, водную жидкость очищали хлороформом, а затем извлекали этилацетатом; растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем марки «КСК», элюируя хлороформом и его смесью с метанолом. Из элюатов, полученных смесью хлороформ-метанол в соотношениях 49:1 и 19:31, получали вещества 1 и 2 соответственно.

Вещество 1 — желтого цвета игольчатые кристаллы, состава $C_{21}H_{22}O_{10}$. М. м. — 432 (спектрофотометрически [4], теоретически 434); т. пл. 175—177° (из метанола); дает положительные реакции по Брианту; $[\alpha]_D^{20} + 0^\circ$ (с 0,5; $CHCl_3$). В УФ-свете имеет темное свечение. По растворимости, цветным реакциям, хроматографической подвижности аналогично дигицитрину, описанному в литературе [5]. УФ-спектр, C_2H_5OH нм: 337, 283; добавление ацетата натрия, ацетата натрия/

max
барной кислоты и этилата натрия батохромиию не вызывают. В ИК-спектре (KBr) отмечаются интенсивные полосы при 3400 и 2980 cm^{-1} , характерные для OH- и $OSCH_3$ -групп.

Сплавление со щелочью метилированного продукта вещества 1 привело к двум соединениям. Одно из них сравнением с достоверным образцом идентифицировали как три-0-метил-галловую кислоту, а второе — 2-окси-3,4,5,6-гептаметоксиацетофенон [5]. Такие продукты могут получаться при 5,3'-окси,3,6,7,8,4',5'-метокси замещении во флавоноидном ядре.

На основании полученных данных и литературных сведений вещество 1 нами охарактеризовано как дигицитрин или 5,3'-диокси-3,6,7,8,4',5'-гексаметоксифлавоон [5].

Вещество 2 — имеет состав $C_{23}H_{24}O_{12}$; М. м. 360 (спектрофотометрически [4], теоретически 358); т. пл. 223—226° (из разбавленного спирта); УФ-спектр, λ C_2H_5OH , нм: 343, 275; + $AlCl_3$ 371, 277; + $AlCl_3/HC_2H_5$ max
365, 275; + CH_3COONa 403, 349, 276; + CH_3COONa/H_3BO_3 350, 345, 276.

Сплавление гликозида со щелочью дает ванилиновую кислоту. Кислотным гидролизом (смесь Килиани [6]) и 0,5%-ным раствором щелочи [7] расщепляется на D-глюкозу и хроматографически однородный агликон с т. пл. 220—222°; УФ-спектр, λ C_2H_5OH , нм: 352, 278; max

его ацетилпроизводное плавится при 215—217°. Агликон идентифицирован как жекозидин или 5,7,4'-тригидрокси-3', 6-диметокси-флавоон [8].

Таким образом, вещество 2 нами охарактеризовано как 5,4'-дигидрокси-3',6'-диметоксифлавои-7-0-β-D-моиоглюкопиранозид или жекоид [8, 9].

Указанные вещества из данного растения выделены и охарактеризованы впервые.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН Грузии

Поступило 24.07.90

ე. კემერტელიძე, ლ. გვაზავა, მ. ალანია

შაკოზიდი და დიჯიციტრინი DIGITALIS CILIATA -ს ფოთლებიდან

რეზიუმე

წამწამოვანი სათითურას ფოთლების ეთილაცეტატის ჯამიდან იზოლირებულია ორი ყვითელი ფერის კრისტალური ნივთიერება, რომლებიც იძლევიან დამახასიათებელ რეაქციებს ფლავონოიდებზე.

ლობის ტემპერატურით, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით, ულტრაიისფერი სპექტრით ნივთიერება 1 დახასიათებულია როგორც დიჯიციტრინი ანუ 5,3'-დიოქსი-3, 6, 7, 8, 4', 5'-ჰექსამეტოქსიფლავონი და შეკოზიდი ანუ 4',5'-დიჰიდროქსი-3',6'-დიმეტოქსი-ფლავონი-7-0-β-D-გლუკოპირანოზიდი.

KEMERTELIDZE E. P., GVAZAVA L. N., ALANIA M. D.

JACEOSID AND DIGICITRIN FROM THE LEAVES OF
DIGITALIS CILIATA

Summary

Two crystal substances of bright yellow colour have been separated from the leaves of Digitalis Ciliata Trautv. They have characteristic reaction on flavonoids.

On the basis of physico-chemical characteristics and UV spectra data 1 is identified as digicitrin or 5,3'-dioxo-3,6,7,8,4',5'-hexametoxyflavon and 2 is identified as 4'5'-dihydroxy-3',6'-dimetoxy-flavon-7-0-β-D-glucopyranosid or jaceosid.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кемертелидзе Э. П. Химия природ. соедин., 1969, № 5, с. 440; 1975, № 5, с. 653—654.
2. Гвазава Л. Н. Химия природ. соедин., 1976, № 6, с. 818—819.
3. Гвазава Л. Н., Алания М. Д., Кемертелидзе Э. П. Химия природ. соедин., 1987, № 3, с. 448—449.
4. Оганесян Э. Т., Шинкаренко А. Л., Симонян А. В., Фролова В. И. Химия природ. соедин., 1972, № 1, с. 57—59.
5. W. Meyer, A. Furst, Helv. Chim. Acta, 1952, v. 45, с. 232—233.
7. Алания М. Д. Химия природ. соедин., 1977, № 5, p. 646.
8. Hierman, A. Planta medica, 1978. N4., P. 443—444.
9. Wagner, H. Höer R. Murakani T. Farkas L. Chem. Ber. 1973, v. 106, p. 20—27.

УДК 547.915.665.3

Ц. М. ДАЛАКИШВИЛИ, Т. А. ПХЕИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО И СТЕРИнового СОСТАВА ЛИСТЬЕВ *Yucca gloriosa* L.

В производстве тигогенина [1—3] при форэкстракции листьев юкки славной хлороформом или дихлорэтаном удаляется основная часть балластных веществ.

В хлороформном экстракте ТСХ анализом обнаружены стеринны, лизогллицерины, свободные жирные кислоты, триацилглицерины, углеводороды и вещества неустановленной природы.

Для определения жирнокислотного состава хлороформный экстракт подвергали метанолизу [4]. Очищенную сумму метиловых эфиров анализировали на газожидкостном хроматографе «Хром-4». В ней установлено наличие (%): маргариновой — 9,9, пальмитиновой — 25,88, стеариновой — 1,93, олеиновой — 11,83, линолевой — 50,41 кислот.

Адсорбционным хроматографированием хлороформного экстракта на колонке силикагеля, применяя в качестве подвижной фазы петролейный эфир, бензол, бензол-хлороформ, элюирован β -ситостерин с сопутствующими веществами.

Выделение стеринов осуществляли из неомыляемой части объединенных фракций. После перекристаллизации из метанола получены белые игольчатые кристаллы с т. пл. 135—138°. ГЖХ анализом, на приборе «Varian aegograph» с пламенно-ионизационным детектором, эти кристаллы оказались смесью β -ситостерина — 71,2%, холестерина — 19,9% и неидентифицированного стерина — 8,9%. Их многократной препаративной хроматографией и перекристаллизацией суммы стеринов получили соединение с т. пл. 137°, ГЖХ анализом которого доказано, что оно является индивидуальным β -ситостерином. Ацетилпронзводное выделенного β -ситостерина плавится при 126°, а бензоат — 144°.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН Грузии

Поступило 27.02.90

ც. დალაკიშვილი, თ. ფხეიძე

YUCCA GLORIOSA -ს ფოთლებიდან ცხიმოვანი მჟავებისა და სტერინების გამოკვლევა

რ ე ზ ი მ ე

ტიგოგენინის წარმოებისას დიდებული იუკას ფოთლების ფორექსტაქტში გაჭრომატოგრაფიული მეთოდით დადგენილია მარგარინის — 9,9%, პალმიტინის — 25,88%, სტერინის — 1,93%, ოლეინის — 11,83% და ლინოლის მჟავას — 50,41% არსებობა.

ფორექსტაქტის გაუსაპნავი ნაწილიდან აღსორბციული ქრომატოგრაფიით გამოყოფილია ფრაქცია β -სიტოსტერინისა. გაჭრომატოგრაფიული ანალიზით მასში გამოვლენილია β -სიტოსტერინი — 71,2%, ქოლესტერინი — 19,2% და არაიდენტიფიცირებული სტერინის — 8,9%.



მრავალჯერადი პრეპარატული ქრომატოგრაფიით და გადაკრისტალეზით მიღებულია ინდივიდუალური β -სიტოსტერინი ლღობის ტემპერატურით 137° აცეტილწარმოებული ლღობის ტემპერატურით 126° და ბენზოატწარმოებული ლღობის ტემპერატურით 144°.

Ts. M. DALAKISHVILI, T. A. PKHEIDZE

THE STUDY OF FATTY ACID AND STERINE CONTENTS OF THE LEAVES OF YUCCA GLORIOSA L.

Summary

Using GLC method we have established the presence of various acids in the forextract of Yucca Gloriosa leaves and the wastes of tigogenin production (%): margarine acid—9,9, palmitin acid—25,88, stearine acid—1,93, oleic acid—11,83, linolic acid—50,41.

— Sitosterin was isolated from the nonsaponified part of the forextract by method of absorption chromatography. GLC analysis detected that β -sitosterine was a mixture of (%); β -sitosterine — 71,2; cholesterin — 19,2 and nonidentified sterine—8,9.

In the result of MPC and after recrystallization we have obtained an individual β -sitosterine composition, m. p. 137°, m. p. of its acetylderivative is—126°, benseate—144°.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кемертелидзе Э. П., Пхеидзе Т. А., Карчхадзе М. Г., Бочоришвили Б. С. Сообщения АН ГССР, 1972, 3, 605.
2. Пхеидзе Т. А., Кемертелидзе Э. П. ХФЖ, 1976, 11, 127.
3. Пхеидзе Т. А., Кемертелидзе Э. П., Элисабедашвили Т. А., Сепашвили И. Н. Авт. свид. № 549154, Бюлл. № 9.
4. Rahm I. L., Helman J. Lipid. Res., 1964, 5, 169.



УДК 541.621

Г. А. ГАМЗИАНИ, Л. Л. ДЖИБУТИ, С. Д. БОКУЧАВА

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИ ДОПУСТИМЫХ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Применение математических методов для описания органических реакций издавна привлекает внимание химиков [1] и является не до конца решенной задачей теоретической органической химии. Среди работ, посвященных этой проблеме, наиболее общий характер имеют матричное описание органических реакций Уги и Дугунджи [2, 3] и формально-логический подход (ФЛП) к органическим реакциям, развитый Н. С. Зефировым и С. С. Трачом [4—8]. Одной из конкретных задач ФЛП является логически обоснованный вывод и последующий анализ так называемых символических уравнений, описывающих всевозможные структурные изменения в ходе органических реакций.

Используя классификацию многоцентровых процессов с циклическим электронным переносом (ЦЭП) [5], нами была проведена количественная запись всех возможных внутримолекулярных превращений органических соединений на основании количества следующих типов реакций: рециклизация — А, циклизация — В, перегруппировка — С, циклофрагментация — D, олиго-циклофрагментация — Е, фрагментация — F, олиго-фрагментация — G, циклоприсоединение — H, олиго-циклоприсоединение — I, присоединение — J, олиго-присоединение — K и циклодисмутация — L. В рамках такого подхода всевозможные внутримолекулярные превращения для любого органического соединения можно записать как:

$$A_a B_b C_c D_d E_e F_f G_g H_h I_i J_j K_k L_l, \quad (1)$$

где a, b, \dots, l — количества А, В, ..., L групп. Записанное при помощи A_a, B_b, \dots, L_l символов, выражение назовем семейством внутримолекулярного превращения органического соединения.

С помощью компьютерной программы ФЛАМИНГО [8] был проведен исчерпывающий поиск всех возможных внутримолекулярных перераспределений связей скелета молекулы тиоциклобутана:



В таблице 1 приведены наборы порядковых номеров так называемых обычных и специфических реакционных центров (РЦ) [4] реакционных уравнений, описывающие процессы с ЦЭП и типы соответствующих реакций (под обычным РЦ понимается такой атом, который в ходе реакции не меняет свою валентность, а под специфическим РЦ — такой атом, который в ходе реакции уменьшает или увеличивает свою

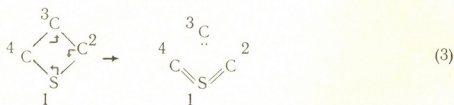
валентность на две единицы). В таблице обычными РЦ являются такие атомы, номера которых не содержат в правом верхнем углу знаки «—» или «+», а те атомы, номера которых содержат выше упомянутые знаки, являются специфическими РЦ и соответственно умень-

Таблица 1

Теоретически допустимые внутримолекулярные превращения скелета тиоциклобутана

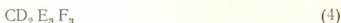
Порядковые номера РЦ	Типы соответствующих реакций	Обозначение типов
1-24	Фрагментация	F
1+34	Перегруппировка	C
134-	Фрагментация	F
23-4	Фрагментация	F
1234	Циклофрагментация	D
1-2-34	Олигоциклофрагментация	E
1+23-4	Циклофрагментация	D
123-4-	Олигоциклофрагментация	E
1-2-3-4-	Олигоциклофрагментация	E

шают (—) или увеличивают (+) свою валентность на две единицы. Так, например, набору РЦ 1+23-4 соответствует следующее внутримолекулярное превращение:



циклофрагментация.

Таким образом, семейство внутримолекулярного превращения скелета тиоциклобутана имеет вид:



Исходя из фундаментальной теоремы ФЛП [4], в которой говорится, что ЦЭП на Р нечетное количество РЦ требует присутствия в символическом (реакционном) уравнении 1,3,5,...,Р количества специфических РЦ, а R четное количество РЦ — 0,2,4,...,R количества специфических РЦ, любой структуре можно сопоставить полином следующего вида:

$$Y_1 X_1^3 + Y_2 X_3^3 + Y_3 X_0^4 + Y_4 X_2^4 + Y_5 X_4^4 + \dots + Y_n X_N^M, \quad (5)$$

где Y_i указывает количество символических (реакционных) уравнений, содержащих M число общих (верхний индекс) и N специфических (нижний индекс) центров — X. Полином (5) для скелета тиоциклобутана имеет вид:

$$4X_1^3 + X_0^4 + 3X_2^4 + X_4^4 \quad (6)$$

По нашему мнению, полином (5) в дальнейшем может послужить источником новых топологических индексов органических соединений [9].

ორგანულ ნაერთთა თეორიულად დასაშვები შიდამოლეკულური
პარდაქმნების რაოდენობრივი აღწერა

რ ე ზ ი უ მ ე

განხილულია მოცემული მოლეკულური ფორმულის მქონე ორგანული ნაერთების თეორიულად დასაშვები შიდამოლეკულურ გარდაქმნათა ოჯახი. თეორიკლობუტანისათვის მოყვანილია ყველა შესაძლო შიდამოლეკულურ გარდაქმნათა ერთობლიობა.

G. A. GAMZIANI, L. L. DJIBUTI, S. D. BOKUCHAVA

THE QUANTITATIVE DESCRIPTION OF THEORETICALLY
POSSIBLE INTERMOLECULAR TRANSMUTATIONS OF
ORGANIC COMPOUNDS

S u m m a r y

The work presents the method of quantitative description of theoretically possible intermolecular transmutations of organic compounds which have been carried out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алексеев В. Г. О совпадении методов формальной химии и символической теории инвариантов. СПб, 1901, 35 с.
2. Dugundji J., Gillespie P., Marquarding D., Ugi I., Ramires F. In: Chemical Applications of Graph Theory (Ed. Balaban A. T.). Academic Press, London, 1976, p. 107—174.
3. Ugi I., Bauer J., Brandt W., Friedrich J., Gasteiger J., Jochum C., Schubert W. MATCH, 1979, №6, 159.
4. Зефиоров Н. С., Трач С. С. Ж. орг. Хим., 1975, т. 11, в. 2, 225.
5. Зефиоров Н. С., Трач С. С. Ж. орг. Хим., 1975, т. 11, в. 9, 1785.
6. Зефиоров Н. С., Трач С. С. Ж. орг. Хим., 1976, т. 12, в. 1, 7.
7. Трач С. С., Зефиоров Н. С. Ж. орг. Хим., 1982, т. 18, в. 8, 1561.
8. Зефиоров Н. С., Трач С. С. Ж. орг. Хим., 1981, т. 17, в. 12, 2465.
9. Станкевич М. И., Станкевич И. В., Зефиоров Н. С. Усп. хим., 1987, т. VII, в. 3, 337.

УДК 547.855.7

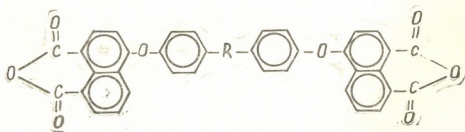
А. Л. РУСАНОВ, К. Т. ДЖАШИАШВИЛИ, Е. Г. БУЛИЧЕВА, Т. В. ЛЕКАЕВ,
 З. Я. ЕДЛИНСКИЙ, М. К. КЕРЕСЕЛИДЗЕ

**НОВЫЕ БИС(ЭФИРОНАФТАЛЕВЫЕ АНГИДРИДЫ)
 НА ОСНОВЕ ХЛОРАЛЯ**

Использование хлорала в качестве «ключевого» соединения для получения различных конденсационных мономеров привлекло значительное внимание исследователей в последние 20 лет, что явилось следствием резкого сокращения выпуска ДДТ и, соответственно, высвобождения значительных количеств хлорала [1].

Таблица 1

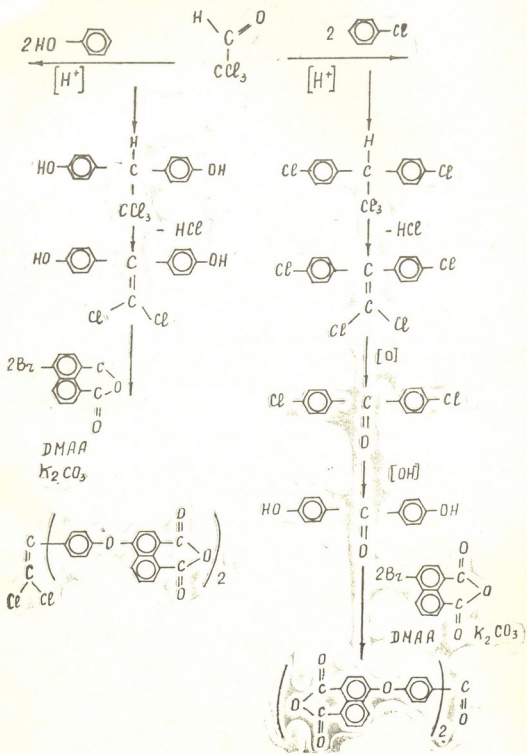
Некоторые характеристики БЭНА общей формулы



— R —	Т. пл., °C	Элементный анализ			ИК — спектры	Выход, %
		Найдено Вычислено, %				
		C	H	Cl		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \end{array}$	287—289	$\frac{73,39}{73,27}$	$\frac{3,39}{2,99}$	—	1840, 1860 CO ангидрида 1680 CO диарилкетона 1240 O диарилэфира	12
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	255—262	$\frac{66,49}{67,47}$	$\frac{2,93}{2,68}$	$\frac{10,90}{10,53}$	1840, 1860 CO ангидрида 840, 980 C—Cl 1230 O диарилэфира	20

В рамках данного исследования мы предприняли попытку получения на основе хлорала новых бис(эфиронафталевых ангидридов) (БЭНА) являющихся исходными соединениями для получения полинафталимидов, полинафтоиленбензимидазолов и поминафтоилен-5-триазолов, содержащих в каждом элементарном звене макромолекулы не менее двух простых эфирных связей. БЭНА были получены в соответствии с [2, 3] взаимодействием двукратного мольного количества 4-бромнафталевого ангидрида с калиевыми солями 4,4-дихлорбензофенона и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)-этилена-производных хлорала.

Обобщенная схема синтеза БЭНА на основе хлорала может быть представлена следующим образом:





Строение БЭНА было подтверждено данными элементного (табл. 1), ИК-спектрального анализа (табл. 1), а также получением на их основе модельных соединений и полимеров, которые будут описаны в последующих публикациях.

Институт неорганической химии и электрохимии АН Грузии

Поступило 05.06.1990

ა. რუსანოვი, მ. ჯაშიაშვილი, ე. ბულიჩევა, თ. ლეკაევი,
ზ. ედლინსკი, მ. კერესელიძე

ახალი ბის(ეთერნაფტალური) ანჰიდრიდები ქლორალის
საფუძველზე

რეზიუმე

სინთეზირებულია ბის(ეთერნაფტალური ანჰიდრიდები), რომლებიც გამოიყენებოდა საწყის ნივთიერებებად პოლინაფტალიმების, პოლინაფტალიმ-ბენზიმიდაზოლების და პოლინაფტალიმ-ს-ტრიავოლების მისაღებად.

A. L. RUSANOV, K. T. JASHIASHVILI, E. G. BULYCHEVA, T. V. LEKAEV,
Z. Ya. EDLINSKY, M. K. KERESSELIDZE

NEW BIS (ETHERNAPHTALENE ANHYDRIDES) ON THE
BASIS OF CHLORAL

Summary

This article is dedicated to the synthesis of bis(ethernaphtalene anhydrides) which are the initial combinations to receive polynaphtalimides, polynaphtalenebenzimidazols, polynaphtalene—S-triazoles.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Успехи химии, 1989, 58, 6.
2. Yedlinski Z., Kowalski B., Gaik U. Macromolecules, 1983, 16, 522 — 526.
3. Yedlinski Z., Gaik U., Kowalski B. Пат. ПНР, № 131, 685, РЖХ, 1986, 18С 554П.

ავტორთა საძიებელი

- ანდრონიკაშვილი გ. № 1, 23; № 4, 277
ახობაძე დ. № 1, 23; № 2, 117
აფხაზაია ი. № 1, 27; № 4, 266
ანდრონიკაშვილი თ. № 1, 47; № 2, 91; № 3, 201
აფოლაშვილი მ. № 2, 91
ალიანოვი ა. № 2, 117
აბაშიძე ლ. № 2, 118
ანელი ჯ. № 2, 159
ატამანენკო ო. № 3, 194
ანტონოვა ტ. № 3, 194
ალანია მ. № 4, 309
- ბარნაბიშვილი დ. № 1, 35
ბანახი ო. № 1, 52
ბალდავაძე ჯ. № 1, 59; № 4, 289
ბათიაშვილი მ. № 1, 74; № 2, 154
ბაგრატიშვილი გ. № 2, 128
ბროუჩევი ფ. № 3, 169
ბიბილაშვილი მ. № 3, 169
ბარაბაძე შ. № 3, 190
ბერეჟიანი მ. № 3, 220
ბახტაძე მ. № 4, 253
ბერიაშვილი გ. № 4, 266
ბოკუჩავა ს. № 4, 313
ბულიჩოვა ე. № 4, 316
ბიტევი შ. № 4, 270
- გაგოლიშვილი მ. № 4, 266
გიგაური რ. № 1, 21; № 2, 105
გვახარია ვ. № 1, 21
გიგაური რ. № 1, 21; № 4, 276
გიორგობიანი გ. № 1, 23
გავაშვილი ე. № 1, 27
გელაშვილი ნ. № 1, 27
გოგოძე ნ. № 1, 35
გველესიანი გ. № 1, 59
გაფრინდაშვილი ვ. № 1, 70
გამზიანი გ. № 1, 79; № 4, 313
გოგორიშვილი რ. № 1, 70
გვერდწითელი მ. № 1, 79
გარსევანიშვილი ი. № 2, 156
გოზალოვი ა. № 3, 169
გრაძილი ი. № 3, 201
გოგიტიძე ნ. № 3, 201
გიორგაძე ი. № 3, 215
გველესიანი ზ. № 3, 229; № 4, 247
გველესიანი ჯ. № 4, 280
გვახარია ვ. № 4, 276
გვაზაია ლ. № 4, 309
- დოლოძე ლ. № 1, 21
დობტროშვილი ნ. № 1, 27
- დგებუაძე მ. № 2, 148
დრაკინი ლ. № 3, 225
დალაქიშვილი ც. № 4, 311
- ესაია კ. № 1, 17, № 2, 109
ეპრიკაშვილი ლ. № 1, 47; № 2, 91
ეგიაზაროვი ა. № 3, 220
ელაშვილი ზ. № 3, 227; № 4, 302
ელისევეა ვ. № 4, 259
ელდინსკი ზ. № 4, 316
- ვაჩნაძე ე. № 1, 21
ვაწაძე ზ. № 1, 70
ვარდოსანიძე გ. № 3, 123
ვასერბერგი ვ. № 3, 194
ვაშაქიძე თ. № 3, 227
ვინოკური კ. № 4, 302
- ზურაბიშვილი ც. № 3, 227
- თარაშვილი ნ. № 1, 60
თუშიშვილი მ. № 2, 122; № 4, 225
თოფურაძე ნ. № 2, 144
თელია ნ. № 2, 99
თავართქილაძე ი. № 3, 220
თავაძე ფ. № 3, 236
- იოსავა ი. № 1, 60
ინჯია მ. № 2, 105
- კულუმბეგაშვილი ე. № 1, 12
კორძაია თ. № 1, 47
კალინიჩევა თ. № 1, 60
კვანტრიშვილი გ. № 2, 118
კლდიაშვილი ლ. № 2, 144
კაპანაძე მ. № 2, 148
კარიაული მ. № 3, 169
კაციტაძე მ. № 3, 175
კაზაკოვა ე. № 3, 175
კაკრაიშვილი ნ. № 3, 201
კობახიძე ე. № 3, 205
კიკნაძე ლ. № 3, 229; № 4, 247
კუპრაშვილი ბ. № 3, 233
კერესელიძე მ. № 4, 316
- ლაშვი ზ. № 1, 70
ლობჯანიძე ვ. № 2, 144
ლეკიშვილი ნ. № 3, 175
ლაფერაშვილი თ. № 4, 253
ლექაევი თ. № 4, 316
- მაისურაძე ნ. № 1, 27
მდიენიშვილი ო. № 1, 76; № 3, 215

მოდებადე მ. № 2, 96
მანჯგალადე ო. № 2, 99
მგვლაძე გ. № 2, 118
მოლოდინაშვილი ზ. № 2, 118
მინდელი მ. № 2, 148
მეტრეველი ბ. № 3, 194
მჭედლიშვილი გ. № 3, 215
მელიქაძე ლ. № 3, 233
მამფორია მ. № 4, 280
მუმლაძე მ. № 4, 253
მინდიაშვილი გ. № 4, 259
მატუშევსკია ნ. № 4, 306
მარჩილაშვილი კ. № 4, 306

ნახუცრიშვილი ი. № 2, 128
ნადარეიშვილი ლ. № 2, 144
ნიყარაძე ზ. № 2, 144
ნაკაძე ლ. № 3, 175
ნათიძე № 3, 240

ოსტროუმოვი ე. № 1, 12
ოზიაშვილი ე. № 1, 17; № 2, 109
ოტიაშვილი გ. № 1, 23
ოქროპირიძე ც. № 1, 35

პაპია გ. № 1, 27, № 2, 110
პერტია ნ. № 1, 17
პატარიძე ქ. № 2, 154
პერელმანი მ. № 3, 210

რაქვიაშვილი ნ. № 1, 34
რუხაძე ვ. № 1, 70
რუსანოვი ა. № 4, 316

საბელაშვილი შ. № 1, 35
სტრილჩუკი ლ. № 1, 52
სოხაძე ი. № 1, 74
სიღარაძე ნ. № 2, 105
სტატნიკოვა ი. № 2, 109
სალუქვაძე რ. № 2, 137
სხირტლაძე ი. № 2, 144
საგინაშვილი მ. № 3, 183
სოკოლოვა ნ. № 3, 194
სილაკოვა ა. № 3, 194
სურმავეა გ. № 3, 236
სვანიძე კ. № 3, 236
საგინაშვილი ი. № 4, 253
სიღამონიძე შ. № 4, 206

ტულუში ც. № 2, 117
ტონოიანი ა. № 2, 117
ტამუხ აბუ-ხელალი № 3, 183
ტაბაშიძე ნ. № 3, 190

ურდია ლ. № 3, 215

ფირცხალავა ნ. № 2, 91
ფხაკაძე ნ. № 2, 118
ფიალკოვი ი. № 2, 156
ფხეიძე თ. № 4, 311

ჭერქაძე ჯ. № 1, 70
ქელბაქიანი ნ. № 2, 148
ქურიძე ლ. № 3, 205
ქემერტელიძე ე. № 4, 309

ღვედაშვილი გ. № 3, 220
ლონტი გ. № 4, 306

შალაშვილი ა. № 1, 34
შუკაძე ნ. № 1, 76
შარაბიძე ც. № 3, 169
შეცვი ფ. № 3, 206
შიშნიაშვილი მ. № 3, 205
შარაშიძე ლ. № 4, 302

ჩხაიძე ე. № 1, 35
ჩხაიძე მ. № 1, 74
ჩიჩუა დ. № 2, 99
ჩაჩუა ნ. № 3, 183
ჩიხლაძე თ. № 3, 190
ჩივადე გ. № 3, 194
ჩივადე ე. № 4, 270

ციციშვილი ვ. № 1, 34; № 3, 190
ციციშვილი გ. № 1, 35; № 4, 306
ცაგარეიშვილი დ. № 2, 126; № 4, 295
ცაგარეიშვილი გ. № 2, 126; № 4, 295
ცეცხლაძე თ. № 2, 136
ცინცაძე გ. № 2, 156
ცომია ნ. № 4, 259
ცივაძე ა. № 4, 259

ძაგანია მ. № 4, 247
ძაგნიძე ი. № 4, 259

წიკლაური გ. № 1, 34
წიბახაშვილი გ. № 1, 35
წამალაძე ლ. № 1, 59; № 4, 289

ჭუბაბრია მ. № 2, 144
ჭირაქაძე გ. № 3, 183
ჭელიძე გ. № 3, 227
ჭილაია გ. № 4, 302

ხრამოვი ს. № 1, 12
ხანაშვილი ლ. № 1, 23; № 2, 117; № 3, 175
ხანმანუკიანი მ. № 1, 76
ხურცილავა მ. № 2, 154
ხუჭუა ე. № 3, 215

ჯაფარიძე კ. № 1, 60; № 2, 144, № 3, 227,
№ 4, 302

ჯაოშვილი ო. № 1, 70
ჯიბუტი ლ. № 1, 79, № 4, 313

ჯანიშვილი ლ. № 2, 117
ჯიჭვიშვილი ნ. № 2, 148
ჯაფარიძე ლ. № 3, 205
ჯაშიაშვილი ე. № 4, 316

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. Изложение 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 отписок статьи.

Цена 1 руб.

660/15

Индекс 76203



ISSN - 0132-6074 Изв.АН Грузии, сер.химическая, 1991, т.17, №4, 241-320