



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES
 ТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

784-7/1
 1999 / 2
 M-2

CHEMICAL SERIES

ქიმიკის
 სერია
 ХИМИЧЕСКАЯ

1999 №1-2 ტომი 25
 TOM VOL.

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი

Vol.

Том

25 № 1-2

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
The Journal is founded in 1975
Журнал основан в 1975 году

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
4 times annually
Выходит 4 раза в год

სარედაქციო კოლეჯი

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, შ. სიდამონიძე, ე. ქვეშერთელიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ციციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ. ჯაფარიძე

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. Гвелесиани, К.Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л.Н. Джапаридзе, Э.П. Кемертелидзе, 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. Andronikashvili (Editor), T. Agladze, A. Avaliani, I. Baratashvili, F. Brouchek, (Scientific Secretary), G. Gvelesiani, K. Japaridze (Associate Editor), L. Japaridze, E. Kemertelidze, Sh. Sidamonidze, L. Khananashvili, G. Tsitsishvili, G. Tsintsadze (Associate Editor), G. Tsagareishvili, V. Eristavi

Executive Secretary **V. Shubladze**

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, დ.გამრეკელის ქ. 19, ოთახი 18

Сдано набор 7.02.1999. Подписано в печать 15.07.1999

Формат 70 × 100 $\frac{1}{16}$. Бумага №1. Печать офсетная.

Макет приготовлен на компьютере.

13 усл.-печ л. Тираж 100. Заказ №..... 195

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმო-საგამომცემლო გაერთიანება
„მეცნიერება“

380060, თბილისი, დ.გამრეკელის ქ. 19, ტელ. 37-22-97

Производственно-издательское объединение Академии наук Грузии “Мецниереба”

380060, Тбилиси, ул. Д.Гамрекели № 19, тел. 37-22-97

არაორბანული და ანალიზური ქიმია

- მ. ავალიანი, მ. გველესიანი, ვ. ვაფრინდაშვილი. სკანდინავიისა და ტუტე მეტალების ოლიგო-, ციკლო- და პოლიფოსფატების კრისტალიზაციის არეები და წარმოქმნის ზოგადი კანონზომიერებანი 14
- ო. მანჯგალაძე, ფ. ბროუჩეკი, ნ. თელია, ლ. გველესიანი. ვერცხლის (I), ვერცხლისწყლისა (II) და ოქროს (III) ფერადი რეაქციები და როდანიული აზონაწარმების ფოტომეტრული შესაძლებლობები 19
- გ. ცინცაძე, თ. წივწივაძე, მ. ბერეჟიანი. მეტრონიდაზოლთან სპილენძის(II) კომპლექსის $[Cu_2Cl_2(C_6H_7N_3O)_4(H_2O)_2]Cl_2$ კრისტალური და მოლეკულური სტრუქტურა 26
- რ. თუმურაშვილი, ე. შილაკაძე, ც. ბასილაძე, ე. თუმურაშვილი, ი. ქარცივაძე. ტუბერკულოზის მიკობაქტერიების ცოცხალ კულტურებზე ოზონირებული წყლის კონცენტრაციის გავლენის კვლევა 30
- გ. ცინცაძე, თ. მაჩალაძე, მ. კერესელიძე, ლ. სხირტლაძე, რ. კურტანიძე, ვ. ვარაზაშვილი, თ. ფავლენიშვილი, მ. ცარახოვი. ორთო-ამინო-4 და 5-მეთილპირიდინებთან თუთიის სულფატის კოორდინაციული ნაერთები 32
- თ. მაჩალაძე, ი. სამადაშვილი. მაგნიუმ-თუთიისა და სპილენძ-თუთიის ფერიტებისა და ფერიტწარმოქმნელი კაზმების თერმოგრაფიმეტრული კვლევა 38

ორბანული ქიმია

- ს. იგნატაშვილი, რ. თუმურაშვილი, ს. ნაცვლიშვილი, ნ. ცომაია. ოზონის მოქმედებით თიოზარდოვანას წყალხსნარების ქანგვითი გარდაქმნის პროდუქტები 46
- ი. ყუბანეიშვილი, ლ. ხანანაშვილი, ნ. ცომაია, ე. მარქარაშვილი, ც. ვარდოსანიძე, დ. გვირგვლიანი, ბ. ბუცხრიკიძე. სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ორგანული რადიკალის გავლენა თიენილშემცველი ორგანოციკლოტრისილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის რეაქციის უნარიანობაზე 48
- ო. მუკბანიანი, უ. შერფი, მ. მაცაბერიძე, მ. ქარჩხაძე, ლ. ხანანაშვილი. სილარილენციკლოგეკსასილოქსანური თანაპოლიმერების თვისებები და კვლევის მეთოდები 59
- ს. ჩიქვილაძე, ი. ედილაშვილი, ი. ლიტვინცევი. ნ. ხეცურიანი, ლ. თოფურიძე, გ. ბახტურიძე. 1,2 ციკლოპექსანიდილის მიღება ციკლოპექსენის ეპოქსიდირებით 61
- გ. ქირაქაძე, ე. ელიზბარაშვილი, ა. შუბითიძე. აზოსალბერები სუსტი აქტიურობის აზოკომპონენტებისაგან 70

ფიზიკური ქიმია

- თ. ანდრონიკაშვილი, ვ. ციციშვილი, ლ. ეპრიკაშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ზაუტაშვილი. მწოფორული ადსორბენტის M41S გამოყენების შესაძლებლობა აირად ქრომატოგრაფიაში 74
- თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ეპრიკაშვილი, მ. ძაგანია, მ. ზაუტაშვილი, ნ. ფირცხალავა. ახლომდუღარე ნაერთების ნარეგების გაზ-ქრომატოგრაფული დაყოფა 82

მ. ა. 598

საქართველოს
ქიმიკოსები

დ. ცაგარეიშვილი, გ. გველეხიანი, კ. ნადირაძე, ი. ბარათაშვილი, ა. ნადირაძე. ინტერმეტალური ნაერთების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის გათვლის ახალი მეთოდი	91
ნ. დოლაბერიძე, ვ. ციციშვილი, მ. ალელიშვილი, ნ. ხაზარაძე, ი. წიკლაური. საქართველოს ფილიფსიტების მოდიფიცირებული ფორმები	94
ვ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ნიქარაძე, მ. ალელიშვილი, ნ. გიგოლაშვილი. ბუნებრივი ანალციმის მოდიფიცირება და თვისებების კვლევა. 1. მჟავური დამუშავების გავლენა ანალციმების ქიმიურ შემადგენლობასა და ადსორბციულ თვისებებზე	100
ე. დელაღუტაშვილი, ა. ბელოკობილსკი, ქ. სიგუა, ც. ტარყაშვილი. Ni(II) და Zn(II)-ის იონების დნმ-თან შეკავშირება და მისი ბუნება	107
გ. სიღამონიძე, გ. მახარაძე, მ. გუღავაძე. ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების მას-სპექტრები	112
გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაბერიძე, მ.ალელიშვილი, დ.ჭიპაშვილი, გ.წინწკალაძე, გ.სტურუა, მ.ნიქარაძე. M41S ოჯახის მეზოფორიანი მასალის სინთეზი და აღნაგობა	119
ე. კობახიძე, ლ. ჯაფარიძე, ლ. ქურდიე, ც. გაბელია, ე. სალუქვაძე. ბენტონიტური თიხების კარბონიზირება	121
მ. ლაჩინოვი, ნ. ჩხეიძე, ნ. ლეკიშვილი, ლ. ასათიანი, თ. გულიაშვილი. ტეტრაფტორპროპილმეტაკრილატის მეთილმეტაკრილატთან რადიკალური თანაპოლიმერისაციის ზოგიერთი კანონზომიერება	128
ი. ქარცივაძე, ნ. კვიციანი, გ. შანიძე, გ. ხიდველი. ფენოლისა და რეზორცინის ოზონით დაქანგვა წყალხსნარებში	132
ნ. ლეჟავა, ნ. ძაგნიძე. ლითიუმის ფეროალუმინატის $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ მყარი ხსნარების შერევის თერმოდინამიკა და $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}O_4 -$ $Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა	134
ნ. ლეკიშვილი, ლ. ნადარეიშვილი, ს. კანდელაკი, შ. გვათუა, ლ. ასათიანი, კ. ჯაფარიძე, ნ. გრძელიძე. პოლიმეტრული ოპტიკური ელემენტები გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტით ზოგიერთი ორგანული და ელემენტარული მონომერის ბაზაზე	138

ტექნოლოგია

რ. დუნდუა, გ. აღნიაშვილი. მანგანუმის ამოწვილვა ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის წარმოების ნარჩენი შლამებიდან	151
გ. სარჯველიძე, ჯ. საღინაძე. მეტალოთერმული ხერხით მაგნიუმმემცველი ლიგატურების მიღების თავისებურებების გამოკვლევა	159

მოკლე წერილები

ნ. გოგიშვილი. ვანადიუმის (V) იონების გავლენა ელექტროლიტური მანგანუმის მიღებაზე	161
ნ.ჯიჯიშვილი, მ.დგებუაძე, თ. გეგენავა, გ. ჯაფარიძე, ჯ.ქერქაძე. ტყიბულის აირადი ნაწშირის ორგანული მასის მოდიფიცირება სელექტური აღილირებით	164



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Авалиани, М. Гвелесиани, В. Гаприндашвили. Общие закономерности и области кристаллизации с образованием олиго-, цикло- и полифосфатов скандия со щелочными металлами	9
О. Манджгаладзе, Ф. Броучек, Н. Телия, Л. Гвелесиани. Цветные реакции серебра (I), ртути(II), золота(III) и фотометрические возможности азопроизводных на основе роданина	16
Г. Цинцадзе, Т. Цивцивадзе, М. Бережиани. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса меди(II) с метронидазолом $[Cu_2Cl_2(C_6H_9N_3O)_4(H_2O)_2]Cl_2$	21
Р. Тушурашвили, Е. Шилакадзе, Ц. Басиладзе, И.Р. Тушурашвили, И. Карцивадзе. Исследование влияния концентраций озонированной воды на живые культуры микобактерий туберкулеза	28
Г. Цинцадзе, Т. Мачаладзе, М. Кереселидзе, Р. Куртанидзе, Л. Схиртладзе, В. Варазашвили, Т. Павленишвили, М. Царахов. Координационные соединения сульфата цинка с орто-амино-4 и 5-метилпиридинами	37
Т. Мачаладзе, И. Самадашвили. Термогравиметрическое исследование магнийцинковых и медноцинковых ферритов и их ферритообразующих шихт	41

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Игнаташвили, Р. Тушурашвили, С. Нацвлишвили, Н. Цомая. Продукты окислительного превращения водных растворов тиомочевины под действием озона	43
И. Кубанейшвили, Л. Хананашвили, Н. Цомая, Э. Маркарашвили, Ц. Вардосанидзе, Д. Гиргвлиани, Б. Буцхрикидзе. Влияние органического радикала, связанного с атомом кремния, на реакционную способность тиенилсодержащих органоцикло-трисилоксанов в реакции анионной полимеризации	52
О. Мукабиани, У. Шерф, М. Мацаберидзе, М. Карчхадзе, Л. Хананашвили. Синтез и исследование свойств силариленициклогексасилоксановых сополимеров	59
С. Чиквинидзе, И. Эдилашвили, И. Литвинцев, Н. Хецуриани, Л. Топуридзе, Г. Бахтуридзе. Получение 1,2-циклогександиола эпексидированием циклогексена	64
Г. Чиракадзе, Э. Элизбарашвили, А. Шубитидзе. Азокрасители на основе малоактивных азосоставляющих	66

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Андроникашвили, В. Цицишвили, Л. Эприкашвили, Н. Долаберидзе, М. Зауташвили. Возможность использования мезопористого адсорбента семейства M41S в газовой хроматографии	71
---	----

Т. Андроникашвили, Л. Эприкашвили, М. Дзаганя, М. Зауташвили, Н. Пирцхалава. Газ-хроматографическое разделение смесей близокипящих соединений	82
Д. Цагареишвили, Г. Гвелесиани, К. Надирадзе, И. Бараташвили, А. Надирадзе. Новый метод расчета стандартной энтальпии образования интерметаллических соединений	84
Н. Долаберидзе, В. Цицишвили, М. Алелишвили, Н. Хазарадзе, И. Циклаури. Модифицированные формы филлипситов Грузии	98
В. Цицишвили, Н. Долаберидзе, М. Нижарадзе, М. Алелишвили, Н. Гиголашвили. Модифицирование и изучение свойств природных анальцимов	105
Э. Гелагуташвили, А. Белокобыльский, К. Сигуа, Ц. Таркашвили. Связывание ионов Ni(II) и Zn(II) с ДНК	110
Г. Сидамонидзе, Г. Махарадзе, М. Гудавадзе. Масс-спектры фульвокислот, выделенных из природных вод	115
Г. Цицишвили, В. Цицишвили, Н. Долаберидзе, М. Алелишвили, Д. Чипашвили, Г. Цинцкаладзе, Г. Стуруа, М. Нижарадзе. Синтез и строение молекулярных сит типа M41S	120
Е. Кобахидзе, Л. Джапаридзе, Л. Куридзе, Ц. Габелия, Э. Салуквадзе. Карбонизирование бентонитовых глин	123
М. Лачинов, Н. Чхеидзе, Н. Лекишвили, Л. Асатиани, Т. Гулиашвили. Некоторые закономерности радикальной сополимеризации тетрафторпропилметакрилата с метилметакрилатом	125
И. Карцивадзе, Н. Квирквелия, Г. Шанидзе, Г. Хидешели. Окисление озоном водных растворов фенола и резорцина	130
Н. Лежава, Н. Дзагнидзе. Термодинамика смешения твердых растворов ферроалюминатов лития $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ и диаграмма состояния системы $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}O_4 - Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$	136
Н. Лекишвили, Л. Надареишвили, Н. Канделаки, Ш. Гватуа, К. Джапаридзе, Л. Асатиани, И. Топуридзе, Л. Шарашидзе, Н. Андгуладзе, Н. Грдзелидзе. Светофокусирующие оптические элементы с градиентом показателя преломления на базе некоторых органических и элементарных органических мономеров	148

ТЕХНОЛОГИЯ

Р. Дундуа, Г. Агниашвили. Извлечение марганца из остаточных шламов производства электролитической двуокиси марганца	154
Г. Сарджвеладзе, Д. Сагинадзе. Исследование особенностей процесса получения магнийсодержащих лигатур металлотермическим способом	155

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. Гогишвили. Влияние ионов ванадия (V) на получение электролитического марганца	163
Н. Джиджеишвили, М. Дгебуадзе, Т. Гегенава, Г. Джапаридзе, Д. Керкадзе. Модифицирование органической массы ткибульского газового угля селективным аллилированием	166

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ORGANIC CHEMISTRY

M. Avaliani, M. Gvelesiani, V. Gaprindashvili. Regularities and intervals of crystallisation of oligocyclophosphates and polyphosphates of scandium with alkali metals	14
O. Manjgaladze, F. Broucek, N. Telia, L. Gvelesiani. Colour reactions of Silver(I), Mercury(II) and Gold(III) and photometric ability of azo-derivatives of rodanine	19
G. Tsintsadze, T. Tsivtsivadze, M. Berejany. The crystal and molecular structure of the copper-methronidazole Complex [Cu ₂ Cl ₂ (C ₆ H ₉ N ₃ O) ₄ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	27
R. Tushurashvili, H. Shilakadze, Ts. Basiladze, I. Tushurashvili, I. Kartsivadze. The study of the ozonated water Concentration influence on the living cultures of the tubercular micobacteria	31
G. Tsintsadze, T. Machaladze, M. Kereselidze, L. Skhirtladze, R. Kurtanidze, V. Varazashvili, T. Pavlenishvili, M. Tsarakhov. Coordination compounds of zinc sulfate with orto-amine-4 and 5-methylpyridine	36
T. Machaladze, I. Samadashvili. Thermogravimetric investigation of magnesium-zinc and cooper-zinc ferrites and ferrite-formed mixtures	42

ORGANIC CHEMISTRY

S. Ignatashvili, R. Tushurashvili, S. Natsvlishvili, N. Tsomaia. The Products of the oxidative transformation of thiourea aqueoua solutions under ozone action	47
I. Kubaneishvili, L. Khananashvili, N. Tsomaia, E. Markarashvili, Ts. Vardosanidze, D. Girgvliani, B. Butskhrikidze. Dependence of the thienylcontaining organocyclotrisiloxanes activity on organic radicals in anionic polymerization	53
O. Mukbaniani, U. Scherf, M. Matsaberidze, M. Karchkhadze, L. Khananashvili. Synthesis of silarylen-cyclohexasiloxane copolimers	54
S. Chikviladze, I. Edilashvili, I. Litvintsev, N. Khetsuriani, L. Topuridze, G. Bachturidze. Obtaining of 1,2-cyclohexenendioles through epoxidation of cyclohexene	65
G. Chirakadze, E. Elizbarashvili, A. Shubitidze. Azo dyes from the low active azo components	70

PHYSICAL CHEMISTRY

T. Andronikashvili, V. Tsitsishvili, L. Eprikashvili, N. Dolaberidze, M. Zautashvili. The use of mesoporous M41S adsorbent in gas chromatography	75
--	----

T. Andronikashvili, L. Eprikashvili, M. Dzagania, M. Zautashvili, N. Pirtskalava. Separation of closely related systems by gas-chromatography	76
D. Tsagareishvili, G. Gvelesiani, K. Nadiradze, I. Baratashvili, A. Nadiradze. New method for calculation of the standard enthalpy formation of intermetallic compounds	92
N. Dolaberidze, V. Tsitsishvili, M. Alelishvili, N. Khazaradze, I. Tsiklauri. Modified forms of phillipsites from Georgia	99
V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Nijaradze, M. Alelishvili, N. Gigolashvili. Modification and study of natural analcimes	106
E. Gelagutashvili, A. Belokobylsky, K. Sigua, C. Tarkashvili. Binding of Ni(II) and Zn(II) Ions with DNA	111
G. Sidamonidze, G. Makharadze, M. Gudavadze. Mass-spectra of fulvic acids isolated from natural waters	116
G. Tsitsishvili, V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Alelishvili, D. Chipashvili, G. Tsintskaladze, G. Sturua, M. Nijaradze. Synthesis and structure of M41S type mesoporous molecular sieves	117
E. Kobakhidze, L. Japaridze, L. Kuridze, Ts. Gabelia, E. Salukvadze. Carbonization of bentonite clays	124
M. Lachinov, N. Chkheidze, N. Lekishvili, L. Asatiani, T. Guliashvili. Some regularities of radical co-polymerization of tetraflyore-propylmethacrilate with methylmethacrilate	129
I. Kartsivadze, N. Kvirkvelia, G. Shanidze, G. Khidesheli. The oxidation of phenol and resorcin by ozone in aqueous solutions	133
N. Lezhava, N. Dzagnidze. Thermodynamics of mixing of lithiumferroaluminate solid solutions $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO_4$ and state diagram of the system $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}O_4-Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$	137
N. Lekishvili, L. Nadareishvili, S. Kandelaki, Sh. Gvatua, A. Asatiani, K. Japaridze, N. Grzelidze. Polimetric Optical elements with the refraction index gradient on the base of some organic and elementorganic monomers	148

TECHNOLOGY

R. Dundua, G. Agniashvili. Manganese extraction from the waste silt of the process of electrolytic manganese dioxide	154
G. Sarjveladze, D. Saginadze. Investigation of the peculiarities of production of magnesium containing alloys by the thermal reduction method	160

BRIEF REPORTS

N. Gogishvili. The influence of vanadium ions(V) on production of electrolytic manganese	163
N. Jijeishvili, M. Dgebuadze, T. Gegenava, G. Japaridze, D. Kerkadze. Modification of the organic mass of Tkibuli gas coal by means of selective allylification	167



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.681.3'32185

М.А. АВАЛИАНИ, М.К. ГВЕЛЕСИАНИ, В.Н. ГАПРИНДАШВИЛИ

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОЛИГО-, ЦИКЛО- И ПОЛИФОСФАТОВ СКАНДИЯ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Способность фосфат-ионов к реакциям полимеризации с образованием так называемых "метафосфатов" известна более 120 лет. Однако расшифровать строение "метафосфатов", провести их классификацию и научиться управлять процессом конденсации удалось сравнительно недавно (в 60-е годы нашего столетия), благодаря использованию методов хроматографии на бумаге, рентгеноструктурного анализа, ЯМР и др.

В настоящее время конденсированные фосфаты широко используются в технике как термостойкие цементирующие материалы, моющие средства, высокоэффективные удобрения, а также материалы для новейшей техники. Для синтеза конденсированных фосфатов обычно используются два метода: термическая дегидратация кислых фосфатов и взаимодействие оксидов металлов с расплавами полифосфорных кислот. В последнем случае, используя в качестве исходного вещества ортофосфорную кислоту, которая при повышении температуры постепенно полимеризуются, давая все более и более высококонденсированные формы, удается получить фосфаты металлов с разной степенью полимеризации аниона от орто- до ультрафосфатов, причем образующие вещества выделяются из расплава в крупнокристаллическом состоянии, что очень важно, например, для современной техники.

Этот метод использован для исследования условий образования и выращивания монокристаллов фосфатов большого числа многовалентных металлов, в том числе и в аномальных состояниях валентности. В частности, этим методом получены мета- и ультрафосфаты, которые вследствие сложной структуры фосфатного аниона являются лучшим из известных в настоящее время лазерных материалов. В связи с этим целесообразно расширение исследований в этом направлении с привлечением различных катионов многовалентных металлов, а также их комбинаций друг с другом и с катионами одновалентных металлов, что позволяет существенно расширить наши знания о химии конденсированных фосфатов и сферах их возможного применения.

Химия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов, в частности - Ga, In и Sc [1-3], чрезвычайно богата различными типами соединений олиго- и высокомолекулярного строения.

Представленные данные - результат экспериментов по синтезу и изучению строения не известного ранее класса соединений - двойных конденсированных фосфатов скандия со щелочными металлами (некоторые данные были опубликованы нами ранее [1-4]).

На основании имеющихся в литературе данных по фосфатам скандия можно заключить, что они в основном касаются получения моно-, ди- и простых трифосфатов. Синтезированы также метафосфат скандия $Sc_4(P_4O_{12})_3$ и полифосфат $\{Sc(PO_3)_3\}$ формы С и С'' [5,6]. В данном сообщении приводятся результаты исследования системы $(M_2O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O)$, где M_2O - это оксиды лития, натрия, калия и рубидия.

Нами использовалась методика синтеза двойных конденсированных фосфатов из растворов-расплавов фосфорных кислот при добавлении оксидов трехвалентных и карбонатов щелочных металлов [1]. В качестве исходных компонентов использованы 85%-ная фосфорная кислота, оксид скандия и карбонат натрия (марки чда). Молярное отношение $P_2O_5:M_2O:Sc_2O_3$ менялось следующим образом: 15:2,51:1 15:5:1: 15:7,5:1: и 15:10:1. Исходные вещества нагревали в стеклоуглеродных тиглях при заданной температуре и периодическом перемешивании в течение 2-20 суток соответственно. Синтезированные в ходе эксперимента соединения отмывали от расплава водой, сушили ацетоном и эфиром. Навеску (0,2 г) сплавляли с КОН и гидролизovali в течение 1-2 часов с концентрированной соляной кислотой. Затем раствор разбавляли до 100 мл и использовали для химического анализа. Sc определяли как оксихинолиновым, так и эмиссионным методами [4]. Здесь было немало проблем, на которых в случае надобности можно остановиться подробнее. Для идентификации выделенных соединений использовали рентгенофазовый анализ. Все конденсированные фосфаты исследованы термогравиметрически.

Для установления анионного состава пробы разлагали катионитом в H^+ -форме. С этой целью 0,1г вещества перемешивали в течение 1 часа с водной суспензией 2г катионита КУ-2 в H^+ форме при $0^{\circ}C$. После разложения основной массы вещества по схеме: Катионит $H_{тв}^+$ + $M_{фосфат}$ \rightarrow Катионит $M_{тв}^+$ + $H_{фосфат}$ ж раствор, содержащий фосфорные кислоты, отделяли центрифугированием, нейтрализовали бикарбонатом натрия и хроматографировали в кислом растворителе $CCl_3-COON-CH_3COON-CH_3OH-H_2O$ на бумаге FN-11.

Хроматограммы опрыскивали молибдатом аммония и облучали УФ-светом. Наибольшие сложности пришлось преодолеть при изучении системы с натрием, которую рассмотрим подробнее.

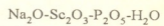
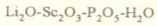


Известно, что при взаимодействии оксида натрия с конденсированными фосфорными кислотами обычно образуются мало растворимые фосфаты натрия. Это обстоятельство существенно осложняет исследование многокомпонентных систем, содержащих натрий. Отделение примесной фазы осуществляют избирательным растворением последней в соляной кислоте (1:3) при нагревании [4].

В области температур 150-210⁰С установлено образование двойного кислого дифосфата $\text{NaSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$. На основе кристаллической решетки трифосфата [3] в интервале температур 250-315⁰С кристаллизуется $\text{NaScHP}_3\text{O}_{10}$ (возможно либо полное, либо частичное замещение протонов на натрий). В области высоких температур (350-410⁰С) и достаточном исходном содержании Na_2O синтезирован двойной ультрафосфат натрия - скандия следующего состава: $\text{Na}_3\text{ScP}_8\text{O}_{23}$. Выше 410⁰С кристаллизуется полифосфат скандия $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3\text{C}$ или $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3\text{C}^{-1}$. Термографическое исследование двойного кислого дифосфата $\text{NaSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ показывает, что дегидратация происходит при температуре 120-330⁰С. I эндоэффект (120-220⁰С) соответствует удалению двух молей гидратной воды. II эффект сопряжен с удалением химически связанной воды. (270-390⁰С) и началом разложения вещества, наибольший эффект при 580-600⁰С соответствует, по-видимому, плавлению продукта дегидратации. Химический анализ подтверждает образование $\text{NaSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При детальном рассмотрении дифрактограммы двойных фосфатов натрия - скандия с соответствующими соединениями натрия - галлия и натрия - индия [1] можно отчетливо проследить изоморфизм данных соединений. На рентгенограммах образцов наблюдаются монотонно нарастающие изменения в интенсивности и расщеплении ряда рефлексов (хотя отмечаются решетки без смены структуры). Межплоскостные расстояния и интенсивности линий синтезированных фосфатов сходны с аналогичными соединениями натрия - галлия и натрия - индия [1,4]. $\text{Na}_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$ кристаллизуется на основе трифосфатного аниона и возможно либо полное, либо частичное замещение протонов на ионы Na^+ . Так, например, нами выделены в кристаллическом виде как $\text{NaScHP}_3\text{O}_{10}$, так и $\text{Na}_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$ ($t_{\text{синт.}} = 250^{\circ}\text{C}$) (двойной средней трифосфат натрия - скандия кристаллизуется с частичной примесью $\text{Na}_2\text{ScP}_2\text{O}_7$). На термогравиметрической кривой $\text{NaScHP}_3\text{O}_{10}$ имеется несколько эффектов: удалению канальной воды соответствует эндоэффект при 130-240⁰С, а химически связанной - при 350-380⁰С. Наблюдаемый экзоэффект при температуре 420⁰С можно отнести за счет образования нового соединения $\text{Na}_3\text{ScP}_8\text{O}_{23}$, плавление которого происходит при 560-590⁰С. Установлены области кристаллизации новых двойных конденсированных фосфатов скандия с другими щелочными металлами (табл. 1). Соединения изучены с помощью РФА и ТГА, анионный состав установлен методом хромат-

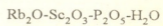
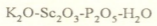
Синтезированные соединения и температурные интервалы кристаллизации твердых фаз

Системы:



$M^I: M^{III}$ °C	2,5	5,0	7,5	10,0	2,5	5,0	7,5	10,0
150	△	△	△	△	□	□	□	□
180	△	△	△	△	□	□	□	□
200	△	□	□	□	□	□	□	□
250	□△	○	○	○	△	△	▲△	▲
300	●	●	●	●	△	△	▲	▲
350	●	●	●	●	△	○	○	○
400	●	●	●	●	○	○	■	○
450	○	▲	▲	■	○	○	○	○
500	○	▲	■	■	○	○	○	■

Системы:



$M^I: M^{III}$ °C	2,5	5,0	7,5	10,0	2,5	5,0	7,5	10,0
150	○	○	□	□	○	○	□	□
180	○	□	□	□	○	□	□	□
200	○	□	□	□	○	□	□	□
250	○	○	●△	●△	○	○	●△	●△
300	○	●▲	●▲	●▲	○	●▲	●▲	●▲
350	○	●	●	●	○	●△	●△	●
400	○	○	▲	▲	○	○	●	●
450	○	○	▲	▲	○	○	○	○
500	○	○	■	■	○	○	■	■

Условные обозначения:

- | | | | |
|---|--|---|-------------------------------------|
| △ | $M^I\text{ScP}_3\text{O}_{10}$ | ▲ | $M^I_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$ |
| ● | $M^I_2\text{ScP}_8\text{O}_{24}$ | ■ | $M^I\text{ScP}_2\text{O}_7$ |
| ○ | $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3\text{-C}$ | ○ | $M^I_3\text{ScP}_8\text{O}_{23}$ |
| ○ | $M^I\text{Sc}(\text{PO}_3)_4$ | ○ | $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3\text{-C}$ |
| □ | $M^I\text{Sc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ | | |

ографии на бумаге. Установлен также изоморфизм данных фосфатов с аналогичными конденсированными фосфатами Ga и In [2,4].

Систематическое исследование структур соединений типа $M^I M^{III} (PO_3)_4$ показало, что анионы в них имеют различное строение, определяемое природой катионов M^I и M^{III} . Легкие трехвалентные металлы образуют с литием полифосфат, с натрием - циклотетрафосфат или ультрафосфат, с калием и рубидием - циклооктафосфаты, с цезием - циклододекафосфат. Если же заменить легкий трехвалентный металл на тяжелый (р.з.э., Bi), то образуются только полифосфаты или тетрациклы (в сочетании с K, Rb, Cs). Следовательно, образование циклических анионов в фосфатах типа $M^I M^{III} (PO_3)_4$ более вероятно с тяжелыми щелочными металлами, а для получения крупных циклофосфатных анионов оптимально сочетание крупного катиона щелочного металла и небольшого - трехвалентного. Структура циклооктафосфата $K_2 Ga_2 P_8 O_{24}$ изучена в работах [7,9]. Анион имеет форму кольца, не заполненного катионами. При переходе к додекафосфату размеры кольца увеличиваются настолько, что в нем располагается катион трехвалентного металла. Структура напоминает краун-эфир [8].

Т а б л и ц а 2

Соединения, содержащие крупные циклофосфатные анионы

Циклопента- и циклогексафосфаты	Циклооктафосфаты	Циклододекафосфаты
$Na_5 P_5 O_{15} \cdot 4H_2O$	$Rb_4 P_8 O_{24}$	$Cs_3 V_3 P_{12} O_{36}$
$Na_6 P_6 O_{18} \cdot 4H_2O$	$M^I_8 P_8 O_{24} \cdot 6H_2O$	$Cs_3 Ga_3 P_{12} O_{36}$

Примечание: данные Schulke U., Grunze I., Чудиновой Н.Н., Лаврова А.В., Авалиани М.А.

Т а б л и ц а 3

Строение анионов в соединениях $M^I M^{III} (PO_3)_4$ (M-Ga, Al, V, Fe, In, Sc)

Катион	Соединение	Форма аниона
Li	$LiM^{III} (PO_3)_4$	Полифосфат
Na	$NaM^{III} P_4 O_{12}$	Циклотетрафосфат
K	$K_2 M_2^{III} P_8 O_{24}$	Циклооктафосфат
Cs	$CsM_3^{III} P_{12} O_{36}$	Циклододекафосфат

Примечание: данные Палкиной К.К., Авалиани М.А. Лаврова А.В. Соединения $Cs_3 Sc_3 P_{12} O_{36}$ находятся в стадии изучения.

**სკანდიუმისა და ტუტე მეტალების ოლიგო-, ციკლო- და
პოლიფოსფატების კრისტალიზაციის არეები და
წარმოქმნის ზოგადი კანონზომიერებანი**

რეზიუმე

ნაშრომში წარმოდგენილია აქამდე უცნობი ნაერთთა კლასის — სკანდიუმისა და ტუტე მეტალების ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატების მიღებისა და კვლევის ექსპერიმენტული მონაცემები. გამოიყენებოდა ორმაგი ფოსფატების სინთეზის მე-თოდის ფოსფორმკვას ხსნარ-ნალღობიდან 150-დან 500°C-მდე ტემპერატურულ ინტერვალში. გამოყოფილია: 150-240° ინტერვალში $MSc(H_2P_2O_7)_2$, სადაც $M=Li, Na, K, Rb$. 240-310° ინტერვალში, საწყისი კომპონენტების თანაფარდობის შესაბამისად, მიღებულია მთელი რიგი ნაერთებისა: ტრიფოსფატები, პოლიფოსფატი $[LiSc(PO_3)_4]_x$, ულტრაფოსფატი $Na_3ScP_8O_{23}$ და ციკლოფოსფატები $K_2Sc_2P_8O_{24}$ და $Rb_2Sc_2P_8O_{24}$. ეს უკანასკნელნი მიეკუთვნებიან ნაერთთა ძალიან იშვიათ ტიპს. 415-500°C-ზე მიღებულია ორმაგი საშუალო დიფოსფატები $MScP_2O_7$.

M. AVALIANI, M. GVELESIANI, V. GAPRINDASHVILI

**REGULARITIES AND INTERVALS OF CRYSTALLISATION OF
OLIGOCYCLOPHOSPHATES AND POLYPHOSPHATES
OF SCANDIUM WITH ALKALI METALS**

Summary

The present data are the results of the experiments on synthesis and investigation of structure of a hither to unknown class of compounds - double condensed phosphates of scandium with alkali metals. The method of synthesis of double phosphates from the solution - melt of phosphoric acids at 150-500°C has been applied. At lower temperatures (150-240°) double acid diphosphates $MSc(H_2P_2O_7)_2$, (where $M=Li, Na, K, Rb$) have been crystallized. At 240-410° depending on the initial relationship of the components a number of double compounds - triphosphates, polyphosphate $[LiSc(PO_3)_4]_x$, ultraphosphate $Na_3ScP_8O_{23}$, cyclophosphates $K_2Sc_2P_8O_{24}$ and $Rb_2Sc_2P_8O_{24}$ (a rare type of double compounds) have been crystallized. At 415-500° double medium diphosphates $MScP_2O_7$ have been synthesized.

1. *Авалиани М. А. Чудинова И. Н.* Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1979, т. 15, 12, с.2176-2179.
2. *Тананаев И. В., Авалиани М. А. Чудинова И. Н., Гвелесиани М. К., Гаприндашвили В.Н.* Изв. АН СССР, сер. химическая, 1989, т. 15, 2, с. 91-96.
3. *Авалиани М. А., Гаприндашвили В., Гвелесиани М. К.* Сообщ. АН СССР, 1987, 128, 36 с. 533.
4. *Авалиани М. А.* Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1990, т. 26, 12, с. 2647.
5. *Комиссарова Л. Н., Мельников П. П., Романова Т. С., Степанов А. К.* Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1976, 12, 5, с. 877-881.
6. *Канепе З. Я., Константин З. А.* Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1983, т. 19, 6, с. 969-972.
7. *Полкина К. К., Максимова С. Н.* Докл. АН СССР, 1979, с.1386.
8. *Тананаев К. К., Грунце Х., Чудинова Н. Н.* Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1984, т. 20, 6, с. 887.
9. *Авалиани М. А.* Автореферат дисс. канд. хим. наук, М.: ИОНХ им. Н. Курнакова, М., 1982.

О. В. МАНДЖГАЛАДЗЕ, Ф. И. БРОУЧЕК, Н. М. ТЕЛИЯ,
 Л. Г. ГВЕЛЕСИАНИ

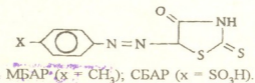
ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ СЕРЕБРА (I), РТУТИ(II), ЗОЛОТА(III) И ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АЗОПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ РОДАНИНА

С серосодержащими гетероциклическими аминами (в частности роданином и его производными) d-металлы образуют интенсивно окрашенные труднорастворимые внутрикомплексные соединения (далее ВКС) [1,9]. Эти цветные реакции (ЦР) не являются специфическими, но явно отличаются высокой чувствительностью. Например, чувствительность фото- и экстракционно-фотометрических методов с использованием азопроизводных на основе роданина для золота в среднем составляет 0,1-0,5 мкг/мл [2]. Открываемый минимум же ЦР ионов ртути с роданином весьма впечатляющий: 0,04-0,5 мкг/мл [3].

Следует отметить, что этот реагент до сих пор является самым эффективным и популярным органическим реагентом (ОР) среди роданиновых производных. На это указывает и тот факт, что он внесен в рациональный ассортимент ОР на некоторые металлы и, в том числе, ртуть(II) и золото(III) [2,3].

Химизм комплексообразования в этих системах по литературным данным [1,9,10] носит противоречивый характер, хотя представление Ф. Файглия [10] все еще доминирует среди авторов. По его мнению, при взаимодействии ионов серебра с роданином образуется четырехчленный цикл, где металл связан координационной связью с атомом тионильной серы, входящим в тиокарбонильную группу, а ионной связью - с атомом азота гетероциклической аминогруппы, в которой водород замещается атомами металла.

Поскольку роданины, как фотометрические ОР, являются характерными для ионов-комплексообразователей третьей группы, представляло интерес провести сравнительное сопоставление ЦР с участием d-металлов именно из этой группы. На этот раз мы решили сопоставить аналитические возможности впервые синтезированных ОР из этой группы - метил- и сульфобензолазороданина (МБАР и СБАР) с ионами серебра(I), ртути (II), и золота(III) и сопоставить их с возможностями самого роданина.



Предварительными испытаниями было выяснено, что с МБАР ионы серебра, а с СБАР - ионы ртути образуют неустойчивые ВКС. Изученные ионы - комплексообразователи d-металлов третьей группы (серебро(I) [8], ртуть(II) [5,6] и золото(III) [4,7]) с СБАР и МБАР образуют по одному комплексу соответственно: 1:1, 1:2 и 1:1. ЦР в кислых растворах (рН 0,1-5,0) протекают довольно быстро (с СБАР почти мгновенно), а равновесие в системах устанавливается в течение 10-15 мин, и красно-оранжевые растворы остаются неизменными в течение 1 ч. Для полного связывания ионов металла в комплекс при взаимодействии ионов ртути(II) с МБАР [5,6] достаточно 20-кратного избытка ОР по отношению к металлу, а в остальных системах - в два раза меньше.

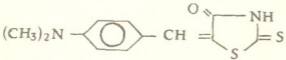
Составление экспериментальных данных ВКС изученных d-металлов с СБАР и МБАР (табл. 1) показывает, что роданин действительно отличается от них как фотометрический ОР и имеет определенное преимущество. На это указывает спектрофотометрическая характеристика ВКС, как, например, данные о подчинении окрашенных растворов закону Бугера-Ламберта-Бера (ЗБЛБ), чувствительность фотометрических реакций, молярный коэффициент поглощения (МКП) и др. Во втором случае они составляют для серебра 0,8 и 0,2 мкг/мл, для ртути - 0,2 и 0,04, а для золота - 0,1 и 0,06, в третьем случае разница небольшая и касается лишь коэффициентов: для серебра - 1,5 и 2,3, для ртути - 2,4 и 2,6, а для золота - 1,0 и 1,6. Из этих данных следует, что для определения микросодержаний ионов серебра, ртути и золота, помимо роданина, можно также пользоваться и такими новосинтезированными ОР этой группы, как МБАР и СБАР.

Таблица 1

Спектрофотометрические характеристики ВКС с роданиновыми азопроизводными [4-8]

L	M:L	pH	$\lambda_{\text{нм}}$	$\epsilon_{\text{к}}$	Чувст. (мкг/мл)
Серебро(I)					
СБАР	1:1	3-5	470	$1,5 \cdot 10^4$	0,8
Роданин*	1:1	1-6,5	450-495	$2,3 \cdot 10^4$	0,2
Ртуть(II)					
СБАР	1:2	0,1-1,5	500	$2,4 \cdot 10^4$	0,2
Роданин*	1:1	1,8	540	$2,6 \cdot 10^4$	0,04
Золото(III)					
СБАР	1:1	1,5	510	$1 \cdot 10^4$	0,1
Роданин*	1:1	1,5	515-560	$1,6 \cdot 10^4$	0,06

* Для роданина (парадиметиламинобензилиноданин)

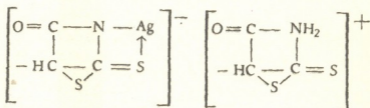


приведены средние значения литературных данных [1,9].

საქართველოს
საგარეო ურთიერთობების
სამსახური

На основании приведенных в [1,4-8] данных можно судить о строении изученных ВКС, предложив наиболее вероятные. Учитывая, что соединения в зависимости от кислотности среды, существуют в растворах в виде нескольких таутомерных форм, можно думать, что роданины с ионами металлов взаимодействуют в таутомерной форме, содержащей тиокарбонильную и гетероциклическую аминогруппы. При этом иминогруппа депротонируется, а с тионильной серой образуется координационная связь. Участие в комплексообразовании других форм [1,9] исключают, допуская, однако, взаимодействие таутомерной формы, содержащей сульфгидрильную группу.

По данным [8] при комплексообразовании ионов серебра с СБАР ионная связь образуется с помощью азота иминигруппы, координационная же - с помощью атома серы тиокарбонильной группы:



Из-за наличия кислотной сульфогруппы в молекуле ОР комплекс заряжен отрицательно.

При комплексообразовании с ионами ртути [5,6] происходит то же самое, только в этом случае в координации участвуют две молекулы МБАР.

Что касается ВКС золота [4,7] с роданиновыми производными, то для них наиболее вероятно образование катиона и хлорауратиона $[\text{AuCl}_4]^{-}$. Для выяснения вопроса о характере связывания молекул ОР с ионами золота были изучены ИК-спектры поглощения МБАР и выделенного из раствора ВКС золота. Сравнение спектров показывает, что они содержат частоты преимущественно валентных колебаний связей $=\text{N}-\text{H}$, $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{N}-$ и практически не смещаются при переходе от спектра ОР к спектру ВКС (т. е. атомы азота, кислорода и серы в образовании связей с золотом не участвуют). Исходя из этого, с учетом данных спектрофотометрического изучения комплексообразования в растворах, можно заключить, что в хлорокомплексе золота МБАР присутствует в виде внешнесферного катиона LN^{+} , а золото (III) находится в форме анионного комплекса AuCl_4^{-} .

Следует отметить, что на комплексообразование в вышеуказанных системах сильное влияние оказывают способы приготовления исходных растворов d-металлов, чистота ОР и последовательность добавления растворов реагирующих компонентов. По-видимому, этим и объясняются весьма противоречивые литературные данные, особенно в отношении золота.

Таким образом, сопоставление спектрофотометрических характеристик вышеуказанных комплексов с литературными данными показало,



что роданин явно отличается от своих аналогов как более эффективный фотометрический реагент. Несмотря на такое преимущество, МБАР и СБАР успешно можно использовать вместе с роданином для определения микросодержаний изученных d-металлов – серебра, ртути и золота.

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили
Грузинский технический университет

Поступило 21.09.1997

მ. მანჯგალაძე, ფ. ბროუჩეკი, ნ. თელია, ლ. გველესიანი

პერცხლის (I), პერცხლისწყლისა (II) და ოქროს (III) ზერადი რეაქციები და როდანიული აზონაწარმების ფოტომეტრიული უნარი

რეზიუმე

კუზნეცოვის ანალოგიის თეორიის (ორგანულ რეაგენტთა სელექტური მოქმედების) საფუძველზე განხორციელებულია d-მეტალთა ფერადი რეაქციების შედარებითი შეპირისპირება როდანიულ აზონაწარმებთან: მეთილ- და სულფობენზოლაზონაწარმებთან.

დადგენილია მათი ვარგისიანობა ფოტომეტრულ რეაგენტებად d-მეტალთა სხვადასხვა ჯგუფის კომპლექსწარმოქმნელ იონთა (ვერცხლი (I), ვერცხლისწყალი (II), ოქრო (III)) მიმართ.

O. MANJGALADZE, F. BROUCHEK, N. TELIA, L. GVELESIANI

COLOUR REACTIONS OF SILVER (I), MERCURY (II) AND GOLD (III) AND PHOTOMETRIC ABILITY OF AZO-DERIVATIVES OF RODANINE

Summary

On the basis of Kuznetsov's theory of analogy (the selectivity during interaction of organic reagents) the comparative confrontation of colour reaction of d-metals was carried out with azo-derivatives of rodanine: methyl- and sulphobenzeneazorodanine. Their suitability as photometric reagents was established for complex-forming ions of d-metals (silver (I), mercury (II), gold (III)).

1. *Ю. Г. Розовский*. Дисс. канд. хим. наук, Москва, 1974, 152 с.
2. Гост. 25. 278. 1-82 - Гост. 25. 278. 12-82. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы анализа.
3. Гост. 25. 702. 0-83 - Гост. 25. 708. 18-83. Концентраты редкометаллические. Методы анализа.
4. *Н. М. Телия, О. В. Манджгаладзе, Д. Г. Чичуа*. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1991, 17, 2, 98.
5. *О. В. Манджгаладзе, Н. М. Телия, Н. Н. Басаргин, Д. Г. Чичуа, Е. Г. Какабадзе*. Сообщ. АН Грузии, 142, 1, 1991, 65.
6. *О. В. Манджгаладзе, Н. М. Телия, Н. Р. Басаргин, Ю. Г. Розовский*. III Региональная конф. "Химики Северного Кавказа - народному хозяйству". Тез. докл., Нальчик, 1991, с. 41.
7. *О. В. Манджгаладзе, Н. Н. Басаргин, Н. М. Телия, Д. Г. Чичуа*. Координационная химия, 12, 9, 1992, 992.
8. *Н. М. Телия, О. В. Манджгаладзе, Е. Г. Какабадзе, Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский*. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, 19, 1, 12.
9. Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов (Отв. редакторы Н. Н. Басаргин, Э. И. Исаев). М.: Наука, 1986, 200с.
10. *Ф. Файгель*. Капельный анализ. ОНТИ, 1937, 604 с.

Г. В. ЦИЦЦАДЗЕ, Т. И. ЦИВЦИВАДЗЕ, М. В. БЕРЕЖИАНИ

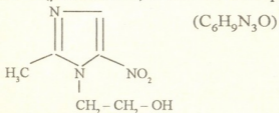
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) С МЕТРОНИДАЗОЛОМ^{*)}**
 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Для получения структурной и кинетической информации при исследовании биологических объектов особое внимание уделяется производным имидазола. В качестве примера производных имидазола, нашедших широкое применение в медицине, можно привести 1-(β-оксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазол (метронидазол-MN) [1]. Этот препарат является хорошим комплексообразователем и в качестве органического лиганда находит большое применение в синтезе координационных соединений микроэлементов - новых и более эффективных лекарственных средств.

С этой целью мы изучали строение кристаллов комплексного соединения $\text{CuCl}_2(\text{MN})_2\text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарной ячейки определены по рентгенограммам качания и вейсенбергограммам и уточнены на автоматическом дифрактометре "Хильгер уоттс". Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/b$) и имеют следующие параметры элементарной ячейки: $a = 13,445(2)$, $b = 12,774(3)$, $c = 10,103(2)\text{Å}$, $\gamma = 106,2(4)$, $V = 1667,5\text{Å}^3$, $d_{\text{рентг.}} = 1,87\text{ г/см}^3$, $z = 4$. Структура комплекса определена методом тяжелого атома, уточнение проведено методом наименьших квадратов в блок-диагональном анизотропном (неводородные атомы) и изотропном (атомы водорода) приближении. Все расчеты выполнены по программам "Кристалл" [2] и "Рентген-75" [3] на ЭВМ М-222 и БЭСМ-6. Заключительный R-фактор 0,034.

Координаты атомов и их температурные факторы приведены в табл. 1 и 2. Структура - ионная и построена из дискретных комплексных катионов $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{MN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и анионов Cl^- . Строение комплекса показано на рис. 1. Вокруг центрального атома меди(II) в комплексном катионе образуются тригонально-бипирамидальная координация из двух атомов азота монодетатных молекул метронидазола, из молекул воды и мостиковых атомов хлора.

^{*)} Метронидазол-1-(β-оксиэтил)-2-Метил-5-нитроимидазол (MN):



Координаты базисных атомов структуры ($X10^4$) и температурные параметры
 $[Cu_2Cl_2(MN)_4(H_2O)_2]Cl_2$

Атомы	X/a	Y/b	z/c	$B_{экв}$
Cu	4936(1)	416(1)	3447(1)	33,66
Cl(1)	5112(2)	1271(2)	5360(3)	39,00
Cl(2)	3405(2)	240(2)	-202(3)	71,00
O(1)	4788(5)	-271(5)	1716(7)	61,00
O(2)	7604(6)	-1958(6)	9753(8)	92,66
O(3)	9019(5)	1781(7)	6679(10)	119,00
O(4)	9457(6)	754(6)	7932(10)	112,00
O(5)	7933(6)	1959(7)	-206(8)	90,00
O(6)	9444(6)	1175(7)	3182(10)	143,66
O(7)	8605(5)	-172(6)	4204(8)	97,33
N(1)	6443(5)	-317(5)	6693(8)	33,66
N(2)	7737(5)	-697(6)	7297(8)	47,66
N(3)	8879(6)	992(8)	7233(12)	73,00
N(4)	6329(5)	821(5)	3183(8)	40,00
N(5)	7755(6)	1681(6)	2585(8)	44,00
N(6)	8674(6)	573(6)	3546(9)	77,00
C(1)	7161(6)	555(6)	6698(9)	39,33
C(2)	7954(6)	325(6)	7076(9)	47,00
C(3)	6832(6)	-1062(7)	7038(8)	41,33
C(4)	8390(7)	-1289(8)	7773(11)	68,66
C(5)	8454(7)	-1326(7)	9180(12)	67,33
C(6)	6282(6)	-2147(7)	7077(9)	46,66
C(7)	6835(7)	1643(6)	2594(9)	43,33
C(8)	7821(6)	839(8)	3232(10)	49,00
C(9)	6939(7)	304(6)	3618(9)	36,33
H(10)	8526(7)	2469(7)	1914(11)	62,66
H(11)	8735(7)	2158(8)	627(11)	71,66
H(12)	6424(7)	2414(8)	2032(10)	72,33
H(1)	2995(13)	-1142(14)	3541(18)	
H(2)	965(13)	946(14)	2662(17)	
H(3)	1877(10)	1859(10)	2659(14)	
H(4)	1051(15)	1638(16)	499(20)	
H(5)	1440(12)	695(13)	388(16)	
H(6)	2649(13)	1527(14)	-10(18)	
H(7)	4994(14)	2282(15)	3420(19)	
H(8)	4025(14)	2465(14)	2122(18)	
H(9)	3383(15)	2568(15)	3375(17)	
H(10)	6739(16)	-278(16)	4147(20)	
H(11)	9141(10)	2727(10)	2536(14)	
H(12)	8405(14)	3010(15)	1889(18)	
H(13)	9196(10)	2790(10)	248(13)	
H(14)	8887(16)	1537(17)	667(22)	
H(15)	7893(11)	1935(11)	-811(14)	
H(16)	6729(10)	2835(11)	1252(14)	
H(17)	6259(11)	2787(11)	2662(14)	
H(18)	5805(10)	2196(11)	1786(13)	
H(19)	4296(14)	-108(14)	1159(18)	
H(20)	5362(17)	-71(17)	1323(20)	

Межатомные расстояния (d, Å) и валентные углы (град.)
в структуре $[\text{CuCl}_2(\text{MN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Связь	d	Угол	Град
Cu-Cl(I)	2,201(5)	Cl(1)CuCl(1')	97,2(7)
Cu-Cl(I)	2,453(5)	N(1)CuCl(1)	78,9(6)
Cu-O(I)	1,942(7)	C(1)N(1)C(3)	108,3(6)
Cu-N(I)	1,833(7)	N(1)C(3)C(2)	110,4(6)
Cu-N(II)	1,820(6)	C(3)N(2)C(2)	107,3(5)
N(I)-C(I)	1,245(8)	N(2)C(2)C(1)	106,5(6)
N(I)-C(3)	1,246(11)	C(3)N(1)Cu	121,2(5)
N(4)-C(7)	1,238(10)	C(1)N(1)Cu	122,5(6)
N(4)-C(9)	1,266(11)	N(1)C(3)C(6)	125,4(5)
N(2)-C(4)	1,384(12)	N(2)C(3)C(6)	124,1(6)
N(2)-C(3)	1,210(9)	C(3)N(2)C(4)	125,3(7)
N(2)-C(2)	1,269(10)	C(2)N(2)C(4)	127,2(8)
N(3)-O(3)	1,134(14)	N(2)C(2)N(3)	126,4(8)
N(3)-O(4)	1,140(140)	C(1)C(2)N(3)	127,8(7)
N(5)-C(7)	1,225(10)	C(2)N(3)O(3)	119,3(7)
N(5)-C(9)	1,281(11)	C(2)N(3)O(4)	117,2(8)
N(5)-C(10)	1,379(10)	O(3)N(3)O(4)	123,3(7)
N(6)-O(6)	1,147(9)	C(7)N(4)C(9)	107,9(7)
C(8)-C(9)	1,250(10)	N(4)C(9)C(8)	108,3(6)
N(6)-C(8)	1,329(12)	C(9)C(8)N(5)	109,3(7)
C(7)-C(12)	1,362(13)	N(5)C(7)N(4)	110,2(7)
C(10)-C(11)	1,433(15)	C(7)N(4)Cu	121,6(6)
N(6)-O(7)	1,142(10)	C(9)N(4)Cu	122,4(7)
O(2)-C(5)	1,314(11)	C(7)N(5)C(10)	126,2(7)
O(5)-C(11)	1,323(12)	C(8)N(5)C(10)	125,3(8)
C(1)-C(2)	1,243(12)	N(4)C(7)C(12)	126,3(6)
C(3)-C(6)	1,373(10)	N(5)C(7)C(12)	125,7
N(3)-C(2)	1,329(10)		
C(4)-C(5)	1,437(15)		

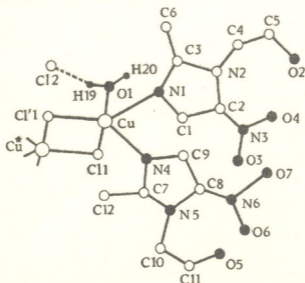


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{MN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Координация атомов меди(II) - тригонально-бипирамидальная с атомами Cl(I), Cl(I') и O(I) в экваториальных и N(I), N(4) в аксиальных положениях, угол N(I) CuN(4) равен $160,6(2)^\circ$. Углы ligCuIig находятся в пределах $86,00(12) - 93,78(10)^\circ$ и ближе к таковым в идеальной тригональной бипирамиде (90°), чем в тетраэдре ($109,5^\circ$).

В пятикоординационном комплексе меди (II) наблюдаются следующие закономерности: а) молекула стерически напряжена, что проявляется в деформации валентных углов Cl(1)CuCl(1') $97,2(7)^\circ$, N(1)CuCl(1) $78,9(6)^\circ$; б) две тригональные пирамиды общим ребром, образованным мостиковыми атомами хлора, расположенными в основании пирамид. Оба расстояния Cu-Cl ($2,201(5)$ и $2,453(5)\text{Å}$) существенно различаются друг от друга. С другой стороны, длины связей Cu-N(1) $1,833(7)$, Cu-N(4) $1,820(6)$ и Cu-O(I) $1,442(7)\text{Å}$ значительно меньше, чем обычные аналогичные величины (Cu-N в пределах $1,99-2,1\text{Å}$, Cu-O(H₂O) среднее $2,3\text{Å}$ [4]), что легко объясняется транс-влиянием мостиковых связей Cu-Cl.

Молекулы метронидазола включают пятичленные имидазольные циклы, относительно которых известно, что в простых производных они плоские [5,6]. В оксиэтильных группах молекул метронидазола расстояния между углеродными атомами C(4)-C(5) $1,470(11)$, C(10)-C(11) $1,467(12)\text{Å}$ и C(5)-O(2) $1,328(9)$, C(11)-O(5) $1,330(10)\text{Å}$ практически одинаковые. По длине связи такие же совпадения обнаруживаются в нитрогруппах, где реализуются двойные связи: N(3)=O(3) $1,125(8)$, N(3)=O(4) $1,145(8)$, N(6)=O(5) $1,145$, 9 и N(6)-O(6) $1,144(7)\text{Å}$. Существенно различаются те расстояния, по которым пятичленные имидазольные циклы связываются нитро- и оксиэтильными группами: C(12)-N(3) $1,320(12)$, C(8)-N(6) $1,295(12)$ и N(2)-C(4) $1,380(13)$, N(5)-C(10) $1,370(12)\text{Å}$, что указывает на большую подвижность концевых нитро- и оксиэтильных групп. Обращает на себя внимание постоянство суммы углов в пятичленных циклах имидазола $539,94(I)$ и $539,96^\circ(II)$ соответственно. В ядрах имидазола расстояния, соответствующие двойным связям, составляют N(1)=C(3) $1,253(10)$, N(4)-C(7) $1,194(9)$, C(1)=C(2) $1,245(8)$, C(7)=C(8) $1,242(9)\text{Å}$. Суммы валентных углов при атомах N(I) и N(4) (351 и 352°) отличаются от 360° , что свидетельствует о их некогерной пирамидальности.

Наличие двух боковых метильных групп с расстояниями C-C $1,361(10)$ и $1,373(10)\text{Å}$, которые ориентированы относительно имидазольных циклов, одинаково приводит к экранированию атома меди, что, по-видимому, является причиной пятерной координации Cu(II) и серьезным препятствием для его дополнительной аксиальной координации (Cu...C(6) $3,121(8)$ и Cu...C(12) $3,126(9)\text{Å}$).

Два комплексных катиона объединяются в centrosymmetricный димер, и поэтому взаимные ориентации метронидазольных циклов, атомов хлора и кислорода молекулы воды соответствуют транс-конфигурации. Атомы меди(II) в димере находятся на расстоянии Cu...Cu $3,083(5)\text{Å}$.



Образуется водородная связь между водородом молекулы воды и внешнесферным ионом хлора O-H...Cl(2) с соответствующим расстоянием O(1)...Cl(2) 2,889(9) и H...Cl(2) 1,951(14)Å, угол при атоме водорода почти прямолинейен 173,3°. Таким образом, эти данные указывают на существование прочных водородных связей, которые, по-видимому, играют определяющую роль в построении кристаллической структуры.

Молекулы метронидазола испытывают сильные пространственные затруднения из-за наличия емких заместителей (NO₂, CH₃, CH₂-CH₂-OH) и одновременной координации в димере четырех молекул метронидазола. В пределах точности соответствующие межатомные расстояния и валентные углы в двух кристаллографически независимых молекулах метронидазола совпадают. Отдельные расхождения наблюдаются у атомов N(1) и N(4), C(1) и C(7), N(3) и N(6), где разница валентных углов достигает 2-3°, что, по-видимому, обусловлено стерическими затруднениями. Упаковка молекул в кристалле, кроме ионного и ван-дер-ваальсова взаимодействий, определяется межмолекулярными водородными связями, вносящими значительный вклад в стабилизацию структуры.

Учитывая вышеизложенные факты и координацию меди с атомом кислорода молекулы воды, можно сказать, что укорочение связи Cu-O(1) (1,93Å) может быть причиной требования удобства упаковки с включением молекулы метронидазола в координационную сферу меди (II). Склонность к образованию многоядерных комплексов меди (II) объясняется стремлением атомов меди образовывать между собой обменные взаимодействия через мостиковые системы различной природы. В комплексе существует слабое взаимодействие между атомами меди (3,08Å) через мостиковые атомы хлора Cl(I) и Cl(I').

H₂O присутствует в веществе в качестве лиганда, и связь металл-кислород достаточно прочная (1,94Å). Молекула воды, связанная таким образом, образует, кроме того, достаточно прочные водородные связи с соседними атомами.

Таблица 3

Коэффициент уравнения плоскостей некоторых плоских фрагментов молекулы. Системы координатных осей ячейки (координаты относительные)

Плоскость	Атомы и их отклонения от плоскости (Å)	A	B	C	D
I	C(3) N(1) N(4) C(7) Cu -0,05 0,08 -0,02 0,03 -0,04	-0,28	5,91	8,88	3,12
II	C(1) C(2) C(3) N(1) N(2) -0,01 -0,01 0,02 0,02 0,02	-3,85 -3	2,64	9,59	1,91
III	C(7) C(8) C(9) N(4) N(5) 0,01 -0,01 -0,01 0,01 0,01	-0,23	6,46	8,61	3,14
IV	N(1) N(4) O(1) Cl(1) Cl(1') 0,13 0,13 -0,08 -0,06 0,09				
V	C(2) N(3) O(3) O(4) 0,04 -0,02 -0,01 -0,06	-6,94	6,76	7,64	0,64

Короткие межмолекулярные расстояния (d, Å) в структуре $[Cu_2Cl_2(MN)_4(H_2O)_2]Cl_2$

Атомы	d	Атомы	d
Cl(1)...C(3)	3,517(2)	O(2)...C(7)	3,235(1)
Cl(1)...C(6)	3,463(6)	O(2)...C(7)	3,230(7)
Cl(1)...C(7)	3,579(5)	O(2)...C(8)	3,546(3)
Cl(1)...C(9)	3,525(5)	O(3)...C(7)	3,461(6)
O(5)...C(3)	3,283(3)	O(4)...O(5)	3,463(3)
O(5)...C(1)	3,630(9)	O(4)...C(11)	3,545(8)
O(5)...C(2)	3,468(5)	O(4)...C(10)	3,187(4)
O(2)...N(5)	3,235(1)	O(7)...C(12)	3,145(8)

Атомы, составляющие основные пирамиды, не лежат в одной плоскости, так как атомы Cl(I), Cl(I') и O(I) выходят из плоскости основания пирамиды на 0,6, 0,09 и 0,08Å соответственно, а атомы N(I) и N(4) – на 0,13Å. Атомы меди также выходят из плоскости в сторону молекулы воды на 0,12Å. Химическая аналогия между двумя молекулами метронидазола является следствием топологической идентичности структур их молекул.

Кристаллическая структура $[Cu_2Cl_2(MN)_4(H_2O)_2]Cl_2$ состоит из цепочек, построенных из димеров, основу которых составляют водородные связи и координационные связи молекул воды. Взаимодействие между молекулами является ван-дер-ваальсовым.

Таким образом, расшифровка кристаллической структуры $[Cu_2Cl_2(MN)_4(H_2O)_2]Cl_2$ подтвердила преимущество связи M-N перед связью M-O.

Грузинский технический университет

Поступило 11.05.1998

ბ. ცინცაძე, თ. წიგწივაძე, მ. ბერეჟიანი

**მეტრონიდაზოლთან სპილენძის(II) კოორდინაციის
 $[Cu_2Cl_2(C_6H_7N_3O)_4(H_2O)_2]Cl_2$ კრისტალური და მოლეკულური
 სტრუქტურა**

რეზიუმე

გაშიფრულია მეტრონიდაზოლთან სპილენძის(II) ქლორიდის $[Cu_2Cl_2(MN)_4(H_2O)_2]Cl_2$ კრისტალური სტრუქტურა. სპილენძის(II) კოორდინაცია ტრიგონალურ-ბიპირამიდალურია Cl(1), Cl(1') და O(1) ატომებით ეკვატორიალურ და N(1), N(4) აქსიალურ მდგომარეობაში. Cu(II) კოორდინაციული რიცხვი 5-ია (მეტრონიდაზოლის ორი მოლეკულის აზოტის ატომებით (Cu-N(1) = 1,833(1) და Cu-N(7) = 1,820(6)Å), ორი ხიდური ქლორის ატომებით (Cu-Cl(1) = 2,201(5) და Cu-Cl(1') = 2,453(5)Å) და ერთი წყლის მოლეკულის ჯანგბადით (Cu-O(1) = 1,942(7)Å).

**THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF THE
 COPPER-METHRONIDAZOLE COMPLEX**


Summary

The crystal and molecular structure of the copper chloride methronidazole complex $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{MN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ has been identified. Coordination of the copper (II) is trigonal-bipyramidal with Cl(I), Cl(I)I, O(I) atoms in the equatorial plane; and with N(I), N(4) atoms in the axial positions.

The coordination number of Cu(II) is 5 with two atoms of nitrogen (Cu-N(I) = 1,833(1); Cu-N(7) = 1,820(6)Å, two pathway chlorine atoms (Cu-Cl(I)=2,201(5); Cu-Cl(I)I=2,453(5)Å and oxygen of a water molecule (Cu-O(I) = 1,942(7)Å.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства. Часть 2. М.: Медицина, 1985, 575 с.
2. *Товбис А. Б., Щедрин Б. М.* Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов. М.; МГУ, ч. 1. 1968.
3. *Андреанов В. И., Сафина З. Ш., Тарнопольский Б. Л.* "Рентген-75". Автоматизированная система программ для расшифровки структур кристаллов. ОИХФ АН, Черноголовка, 1975.
4. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, т. 3, 1988.
5. *Martinez-Carrera S.* Acta Crystallogr., 1966, v. 20, N 6.
6. *Will G. Z.* Kristallogr., 1969, v. 129, N 1.



УДК 541.15

Р. Г. ТУШУРАШВИЛИ, Е. М. ШИЛАКАДЗЕ, Ц. М. БАСИЛАДЗЕ,
И. Р. ТУШУРАШВИЛИ, И. Н. КАРЦИВАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ЖИВЫЕ КУЛЬТУРЫ МИКОБАКТЕРИЙ ТУБЕРКУЛЕЗА

Как известно, в процессе распространения туберкулеза основное место отводится непосредственному контакту с больными. Однако немаловажное значение отводится загрязнению окружающей среды выделениями инфицированных больных.

В этой связи заслуживает внимания вопрос охраны рек и водоемов от загрязнения сточными водами туберкулеза. Известно, что микробы, вызывающие туберкулез, характеризуются высокой устойчивостью, что способствует долгосрочному сохранению их жизнеспособности в воде. Такие загрязненные водоемы и реки являются источниками инфицирования людей и животных туберкулезом.

Проведенные бактериологические исследования сточных вод туберкулеза и различных образцов реки Куры неоднократно указывали на содержание в них живых культур микобактерий.

Поскольку на сегодняшний день сточные воды всех туберкулеза (больниц, санаториев) без всякой обработки сбрасываются в реки и море, одной из неотложных задач в борьбе с распространением туберкулеза является поиск мер с целью обеззараживания сточных вод указанных заведений.

С этой целью нами предложен озонный метод обеззараживания сточных вод. В работе [1] было исследовано влияние продолжительности барботирования озono-кислородной смеси (ОКС) на целый ряд бактерий, вызывающих тяжелые инфекционные заболевания.

Данные указанной работы показали, что наиболее высокой устойчивостью по отношению к ОКС характеризуются микобактерии туберкулеза. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации озонированной воды на жизнеспособность живых культур микобактерий туберкулеза. Было изучено влияние озонированной воды на суспензии золотистых стафилококков, кишечной палочки и чистые культуры микобактерий туберкулеза. Исходное количество бактерий в исследованных образцах составляло 1×10^9 мл.

Первоначально подготавливалась озонированная вода – путем барботирования ОКС через дистиллированную воду. После достижения насыщения определенное количество озонированной воды добавлялось к суспензиям, содержащим вышеуказанные бактерии.



С целью изучения влияния концентрации озонированной воды на жизнеспособность бактерий, исходные образцы озонированной воды разбавлялись как дистиллированной водой, так и физиологическим раствором в пропорциях 1:1; 1:2; 1:4.

Обработанные указанными растворами озонированной воды суспензии бактерий хранились в термостате и периодически проверялись в течение двенадцати недель (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации озона на жизнеспособность бактерий

Наименование микроба	Разбавление насыщенной озонированной воды	Рост микробов по дням, а микобактерий туберкулеза по неделям						
		1	2	3	4	5	6	7
1. Золотистые стафилококки	Дни							
1. Неразбавленный насыщенный раствор		-	-	-	-	-	-	-
2. Разбавление	1:1	-	-	-	-	-	-	-
3. Разбавление	1:2	-	-	-	-	-	-	-
4. Разбавление	1:4	-	-	-/+	+	+	+	+
5. Контроль		+	++	+++	+++	+++	+++	+++
2. Кишечные палочки								
1. Неразбавленный насыщенный раствор		-	-	-	-	-	-	-
2. Разбавление	1:1	-	-	-	-	-	-	-
3. Разбавление	1:2	-	-	-	-/+	+	+	+
4. Разбавление	1:4	-	-/+	+	+	++	++	++
5. Контроль		+	++	+++	+++	+++	+++	+++
3. Микобактерии туберкулеза	Недели	1	3	5	7	9	11	12
1. Неразбавленный насыщенный раствор		-	-	-	-	-	-	-
2. Разбавление	1:1	-	-	-	-	-/+	+	+
3. Разбавление	1:2	-	-/+	+	+	+	+	+
4. Разбавление	1:4	-	+	+	+	++	++	++
5. Контроль		-	++	+++	+++	+++	+++	+++

- рост колоний не наблюдается
- /+ признаки роста колоний
- + слабый рост - до 20 колоний
- ++ средний рост - до 100 колоний
- +++ интенсивный рост - свыше 100 колоний.

Как видно из данных, приведенных в таблице, на все изученные культуры пагубно действует как насыщенный озонем раствор, так и разбавленный 1:1. Наиболее чувствительными к воздействию озона являются золотистые стафилококки, жизнеспособность которых полностью прекращается даже при разбавлении в соотношении 1:2. Что же касается кишечных палочек и микобактерий туберкулеза, оно не дает желаемого результата.



Таким образом предварительное изучение влияния озонированной воды на жизнеспособность различных бактерий указывает на высокую эффективность описанного метода, что является основанием для его использования в качестве эффективного средства охраны окружающей среды от распространения инфекционных заболеваний.

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

Поступило 28.06.1997

რ. თუშურაშვილი, ე. შილაკაძე, ც. ბასილაძე, ე. თუშურაშვილი,
ი. ჰარცივაძე

**ტუბერკულოზის მიკობაქტერიების ცოცხალ
კულტურებზე ოზონირებული წყლის კონსენტრაციის
ბაზონის კვლევა**

რ ე ზ ი უ მ ე

ტუბერკულოზის გავრცელებაში უპირველესი ადგილი ავადმყოფთან უშუალო კონტაქტს და წვეთოვან ინფექციას უკავია, მაგრამ მნიშვნელოვან როლს თამაშობს გარემოს დაბინძურებაც ავადმყოფთა გამონაყოფებით.

ამ მხრივ საყურადღებოა მდინარეებისა და წყალსაცავების დაცვის საკითხი რესპუბლიკაში არსებული ტუბდაწესებულებათა ჩამდინარე წყლებით დაბინძურებისაგან.

აღნიშნულიდან გამომდინარე წარმოდგენილ სამუშაოში შესწავლილია ოზონირებული წყლის ზემოქმედება ოქროსფერ სტაფილოკოკზე, ნაწლავის ჩხირებსა და ტუბერკულოზის მიკობაქტერიებზე.

მიღებული შედეგები გვიჩვენებს ოზონირებული წყლის მოქმედების მაღალ ეფექტურობას ზემოაღნიშნული ბაქტერიების სიცოცხლისუნარიანობის დაქვეითებაზე.

**THE STUDY OF THE OZONATED WATER
CONCENTRATION INFLUENCE ON THE LIVING CULTURES
OF THE TUBERCULAR MICOBACTERIA**

S u m m a r y

The direct contact and droplet infection play a leading part in the spread of tuberculosis. However, the role of enviromental contamination by excrements of the diseased is also very significant.

From this viewpoint the problem of protection of rivers and reservoirs of the republic against contamination from tuberculous hospital sewage becomes of great importance.

Proceeding from the above, the influence of ozonated water on golden staphylococcus, intestinal bacillus and tuberculous micobacteria has been studied.

The data obtained show the high efficiency of the ozonated water effect on viability of the above-mentioned bacteria.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

- Тушурашвили Р.Г., Шилакадзе Е.М., Басиладзе Ц.М., Тушурашвили И.Р.,
Наглишвили Н.И. Изв. АН Грузии, сер. химич., 1994/95, т.20,21,1-4,
с.25-28.

ბ. ცინცაძე, თ. მაჩალაძე, მ. კერესელიძე, ლ. სხირტლაძე,
რ. კურტანიძე, ვ. მარაზაშვილი, თ. ფავლენიშვილი, მ. ცარახოვი

**ორთო-ამინო-4 და 5-მეთილპირიდინებთან თუთიის
სულფატის კოორდინაციული ნაერთები***

ამინოპირიდინები და მათი წარმოებულები წარმოადგენენ მრავალი ალკალი-
ოდის, ვიტამინის და სამკურნალო პრეპარატების (კარდიამინი, ანაბაზინი, ნი-
კოტინიშვა) სტრუქტურულ ფრაგმენტს [1]. ცნობილია აგრეთვე, რომ ამინო-
პირიდინების შემცველი კოორდინაციული ნაერთები გამოიყენება კატალიზა-
ტორებად სხვადასხვა ორგანული ნაერთების (ამინოშვავეები, არომატული ამი-
ნები და სხვ.) დაჟანგვის, ჰიდრირების და დეჰიდრირების პროცესებში.

ორთო-ამინოპირიდინის მოლეკულა შეიცავს ორ დონორულ აზოტის
ატომს: ამინოჯგუფისა და ჰეტეროციკლის აზოტის ატომებს. აქედან გამომდინ-
ნარე საინტერესოა გარკვეული იქნას ამინოპირიდინების კოორდინირების წე-
სი ლითონებთან და საერთოდ კოორდინაციული ნაერთების აღნაგობა და თვი-
სებები. ამ მიზნით ჩვენს მიერ სინთეზირებული და შესწავლილი იქნა თუთიის
სულფატის კოორდინაციული ნაერთები ორთო-ამინო-4 და 5-მეთილპირიდი-
ნებთან. კვლევის შედეგები მოკლედ მოცემულია ქვემოთ.

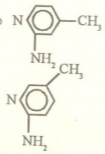
ექსპერიმენტული ნაწილი

საწყის ნივთიერებებად აღებული იყო თუთიის სულფატი (კვალიფიკაცია
ЧДА), ორთო-ამინო-4 და 5-მეთილპირიდინები, რომელთაც ვასუფთავედით
გადაკრისტალებით ეთანოლიდან.

თუთიის სულფატის კოორდინაციულ ნაერთებს დასახელებული ორგანულ
ლიგანდებთან ვლდებულობით შესაბამისი მარილის და ორგანული ლიგანდე-
ბის ურთიერთქმედებით ეთანოლსნარებიდან (2:1) არეში, საწყისი ნივთიერე-
ბის მოლური თანაფარდობისას $MSO_4:L=1:2$.

ამ მიზნით თუთიის სულფატს ვხსნიდით ეთანოლში და ვუმატებდით ორგა-
ნულ ლიგანდების ეთანოლსნარებს. რეაქციის პროდუქტი (წვრილკრისტალუ-
რი ნალექები) გამოიყოფოდა მყისვე, რომელთაც ვაცილებდით დედახსნარს გა-
ფილტვრით, ვრეცხავდით ეთანოლის მცირე ულუფებით, ვაშრობდით ვაკუუმ-
ექსიკატორში $CaCl_2$ -ზე და ვატარებდით ელემენტურ ანალიზს, რომლის თა-

* ორთო-ამინო-4-მეთილპირიდინი Cc1ccc(N)cc1N



ორთო-ამინო-5-მეთილპირიდინი Cc1cc(N)ccn1



ნახმად ნაერთის შემადგენლობაა $ZnSO_4 \cdot L_2(H_2O)_2$. სინთეზირებული ნაერთები, თეთრი ფერის ფხვნილი, ჰაერზე მდგრადია, იხსნება წყალში, დიმეთილფორმამიდში, დიმეთილსულფოქსიდში.

სინთეზირებული ნაერთების იდენტიფიკაცია ჩატარდა რენტგენოგრაფიული, შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდებით, ხოლო თერმოდინამიკური თვისებების კვლევა განხორციელდა თერმოგრაფიმეტრული და კალორიმეტრული მეთოდების გამოყენებით.

რენტგენოგრაფიული მონაცემები (დიფრაქტოგრამები) მიღებულია $DPOH-3M$ რენტგენულ აპარატზე (Cu გაფილტრული გამოსხივება). ინფრაწითელი სპექტრები ჩაწერილ იქნა $UR-20$ ტიპის სპექტროფოტომეტრზე. გამოყენებულ იქნა ვაზელინის ზეთში საკვლევი ნიმუშების პოლიკრისტალულების ემულსიების დამზადების მეთოდი. თერმოგრაფიმეტრული კვლევები ჩატარდა უნგრული ფირმა MOM -ის წარმოების $F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely$ -ის ტიპის დერივატოგრაფზე $Q-1500$. დანადგარის მუშაობის პრინციპი და აღტალური აღწერა მოცემულია [7-9]. საკვლევი ნიმუშები ხურდებოდა ჰაერის ატმოსფეროში $1000^{\circ}C$ -მდე $10^{\circ}/წთ$ -ში სიჩქარით. სასწორის მგრძობობა არაა ~ 100 მგ. DTA გალვანომეტრის მგრძობობა არაა $250 \mu V$, $DTG-500 \mu V$. ეტალონური ნივთიერება — კორუნდი. ექსპერიმენტი ტარდებოდა $\sim 0,3$ მლ ტევადობის ცილინდრული ფორმის პლატინის ტიგელში. ნიმუშების მასა ~ 300 მგ. კალორიმეტრული კვლევები ჩატარდა ფრანგული ფირმა $Setaram$ -ის დიფერენციალურ-სკანირების კალორიმეტრ $DSC-111$ -ზე. კალორიმეტრის სიზუსტე დადგინდა საკონტროლო ცდებით ინდიუმის დნობის სითბოსა და ტემპერატურის მიხედვით. ექსპერიმენტი ტარდებოდა ალუმინის ცილინდრულ კონტეინერში, მოცულობით $\sim 0,3$ მლ, $25-600^{\circ}C$ ინტერვალში. სკანირების სიჩქარე $5^{\circ}/წთ$. გამაძლიერებლის მგრძობობა $250 \mu V$.

მიღებული შედეგების განხილვა

რენტგენოგრაფიული მონაცემები. როგორც რენტგენოგრაფიული მონაცემების ანალიზი გვიჩვენებს მიღებული ნივთიერებები კრისტალურია და თითოეული მათგანის რენტგენოგრამა (დიფრაქტოგრამა) შეიცავს მათთვის დამახასიათებელი ინდივიდუალური ინტენსივობებისა და სიბრტყეთაშორისი მანძილების ნაკრებს, რაც აღნიშნული საკვლევი ნივთიერებების ინდივიდუალობაზე მიუთითებს. გარდა ამისა რენტგენოგრაფიული მონაცემები მიუთითებს იმაზე, რომ რენტგენოგრამებზე ფარდობითი ინტენსივობები და სიბრტყეთაშორისი მანძილები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან. ეს, ერთის მხრივ, მიგვანიშნებს კომპლექსების განსხვავებულ განლაგებაზე კრისტალურ მესერში და მეორეს მხრივ, ნაერთების სტრუქტურების განსხვავებაზე ერთო-ამინოპირიდინის მოლეკულეებში მეთილის ჯგუფის სხვადასხვა მდგომარეობაში ჩანაცვლების გამო.

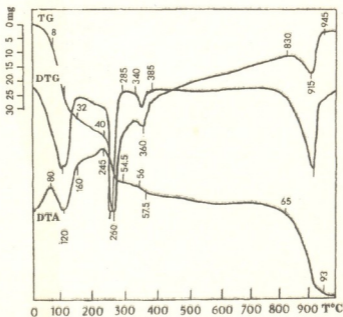
სპექტრული მონაცემები. თავისუფალი (არაკოორდინირებული) ორგანული მოლეკულების $\nu(NH_2)$ ვალენტური რხევის სიხშირეების ($3030-3490$ cm^{-1}) შედარება კოორდინირებული ლიგანდების ანალოგიურ ვალენტური რხევის სიხშირეებთან ($3100-3610$ cm^{-1}) გვიჩვენებს, რომ ისინი არა თუ შემცირებისაყენ მიისწრაფვიან, არამედ, პირიქით, ზრდის ტენდენციებს ინარჩუნებენ. ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ L მოლეკულების NH_2 ჯგუფები ლითონებთან კოორდინაციაში მონაწილეობას არ იღებენ [1,3].

ზემოთხსენებულ უბანში გამოვლინებულია წყლის მოლეკულების ვალენტური რხევის სისწორეებიც $v(\text{H}_2\text{O})$, რომელთა მაღალსიხშირიანი კომპლექსები მათი გარე კოორდინაციულ სფეროში არსებობაზე მიუთითებს [3].

ჰეტეროციკლის რხევისას სისწორეები $\sim 800-855$, $\sim 1000-1080$, $\sim 1120-1240$, $\sim 1560-1600$ სმ^{-1} რამდენამდე იცვლება (იცვლის ადგილმდებარეობას ან ინტენსიობას) თავისუფალი ორგანული დიგანდების ჰეტეროციკლის რხევის სისწორეების მნიშვნელობებთან შედარებით. მაშასადამე L და L' მოლეკულების კოორდინაცია, ისევე როგორც სხვა კომპლექსების შემთხვევაში [1-3], გამოსაკვლევ ობიექტებშიც ლითონებთან ხორციელდება ჰეტეროციკლის აზოტის მეშვეობით.

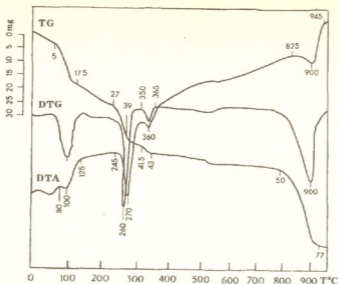
სულფატო-ჯგუფების რხევის სისწორეები $v(\text{SO}_4^{2-})$ გადაფარულია L და L' ლიგანდების ზოლებით. მიუხედავად ამისა ზოლების არსებობა $\sim 540-560$ სმ^{-1} და $\sim 1180-1190$ სმ^{-1} -თან ახლოს მიუთითებს სულფატო-ჯგუფების კომპლექსის შიგა კოორდინაციულ სფეროში არსებობაზე (მონო- ან ბიდენტატური სულფატო-ჯგუფები) [4-6]. ამრიგად, კომპლექსების აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგნაირად: $[\text{Zn}(\text{O}_{\text{SO}_4})_2(\text{N}_{\text{Am}})_2]2\text{H}_2\text{O}$, სადაც $\text{Am}=\text{L}$ და L'

თერმოგრაფიკული და კალორიმეტრული კვლევის შედეგები. ნახ. 1 და 2-ზე მოცემულ $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ და $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{L}'_2(\text{H}_2\text{O})_2$ თერმოგრაფიკულ მკვლევარად გამოხატული ენდოთერმული ეფექტია. ანალოგიური სურათია კალორიმეტრულ (DSC) მრუდებზე (ნახ. 3). ეფექტების ტემპერატურული ზღვრები ექსპერიმენტის ცდომილების ფარგლებში ემთხვევა თერმოგრაფიკული კვლევის მონაცემებს. ორივე კომპლექსის თერმოგრაფიაზე ~ 80 - მდე შეიმჩნევა ტენის მოცილების ეფექტი. $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -თვის ტენის მოცილების კუთრი სითბური ეფექტი -5 კალ/გ ტოლია, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{L}'_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -თვის კი იმდენად უმნიშვნელოა, რომ არ ხერხდება მისი რაოდენობრივი შეფასება.

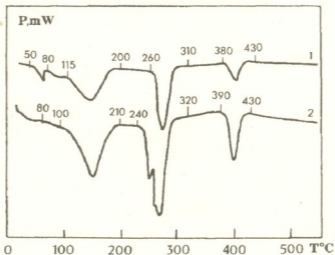


ნახ. 1. $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ თერმოგრაფია

პირველი ენდოთერმული ეფექტი $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -თვის $80-160^\circ\text{C}$ ინტერვალში, მაქსიმუმით 120°C -ზე და $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{L}'_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -თვის $80-125^\circ\text{C}$ ინტერვალში მაქსიმუმით 100°C -ზე შეესაბამება ორი მოლეკულა წყლის მოცილებას,

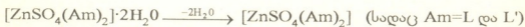


ნახ. 2. $ZnSO_4 \cdot L_2(H_2O)_2$ თერმოგრამა



ნახ. 3. $ZnSO_4 \cdot L_2(H_2O)_2$ და $ZnSO_4 \cdot L_2(H_2O)_{2n}$ DSC - მრუდები

რაც დასტურდება თერმოგრაფიკული და IR სპექტროსკოპიის მონაცემებით.



ორი მოლეკულა წყლის მოცილების კუთრი სითბო შესაბამისად ტოლია $-67,1$ კალ/გ და $-46,6$ კალ/გ.

დეჰიდრატაციის შედარებით მაღალი ტემპერატურა შეიძლება აიხსნას „უჯრედის ეფექტით“ [10], რომლის თანახმადაც წყლის მოლეკულა კრისტალური მესერის შიგნითაა, რაც განაპირობებს კრისტალური მესერის მაღალ თერმოდინამიკურ მდგრადობას.

დეჰიდრატაციის პროცესის შემდეგ იწყება ორგანული ლიგანდის დაშლა და შემადგენელი კომპონენტების ეტაპობრივი მოცილება. დაშლის პირველ ეტაპზე $ZnSO_4 \cdot L_2$ -სათვის $245-285^\circ C$ ინტერვალში მაქსიმუმით $260^\circ C$ -ზე, კუთრი სითბო ტოლია $-47,7$ კალ/გ, $ZnSO_4 \cdot L_2'$ -სათვის $245-295^\circ C$ ინტერვალში, მაქსიმუმით $265^\circ C$ -ზე, კუთრი სითბო ტოლია $-53,5$ კალ/გ.



დამლის მეორე ეტაპზე $ZnSO_4 \cdot L_2$ -სათვის $340-385^\circ C$ ინტერვალში, მაქსიმუმით $360^\circ C$, კუთრი სითბო შეადგენს $-12,6$ კალ/გ, $ZnSO_4 \cdot L_2$ -სათვის $350-365^\circ C$ ინტერვალში, მაქსიმუმით $360^\circ C$ -ზე კუთრი სითბო ტოლია $-16,2$ კალ/გ. ორივე კომპლექსის თერმოგრამაზე $825-945^\circ C$ ინტერვალში მაქსიმუმით $900^\circ C$ შეიმჩნევა ენდოთერმული ეფექტი, რაც დაკავშირებულია თერმოლიზის პროდუქტების დაშლასთან.

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის 1997 წლის გრანტით დაფინანსების ფარგლებში.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
აკადემიკოს რ. აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 18.05.1998

G. TSINTSADZE, T. MACHALADZE, M. KERESLIDZE,
L. SKHIRTADZE, R. KURTANIDZE, V. VARAZASHVILI,
T. PAVLENISHVILI, M. TSARAKHOV

**COORDINATION COMPOUNDS OF ZINC SULFATE WITH
ORTO-AMINE-4 AND 5-METHYLPYRIDINE**

S u m m a r y

The coordination compounds of zinc sulfate with orto-amino-4 (L) and 5-methylpyridine (L') - $ZnSO_4 \cdot Am_2 \cdot H_2O)_2$ (where Am is L or L'), have been synthesized. The investigation of these complexes was carried out by X-ray, IR absorption spectra thermogravimetry and DSC calorimetry techniques. The individuality of compounds, the ways of coordination of organic ligands and sulfate groups with zinc, the location of water molecules in the outer sphere of complexes, have been established.



Г.В. ЦИНЦАДЗЕ, Т.Е. МАЧАЛАДЗЕ, М.К. КЕРЕСЕЛИДЗЕ,
 Р.Ш. КУРТАНИДЗЕ, Л.И. СХИРТЛАДЗЕ, В.С. ВАРАЗАШВИЛИ,
 Т.А. ПАВЛЕНИШВИЛИ, М.С. ЦАРАХОВ

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФАТА ЦИНКА
 С ОРТО-АМИНО-4 И 5-МЕТИЛПИРИДИНАМИ**

Резюме

Синтезированы координационные соединения сульфата цинка с орто-амино-4 и 5-метилпиридинами (L и L' соответственно) состава $ZnSO_4Am_2(H_2O)_2$, где $Am=L$ и L' . Исследование полученных комплексов проведено методами рентгенографии, ИК спектров поглощения, термogrавиметрии и калориметрии. Установлены индивидуальность соединений, способы координирования органических лигандов и сульфатогруппы с цинком и нахождение молекул воды во внешней сфере комплексов.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Цинцадзе Г. В., Харитонов Ю. А., Джашиашвили Т. К., Схиртладзе Л. И. Коорд. химия. 1982, т. 8, 11.
2. Цинцадзе Г. В., Джашиашвили Т. К., Схиртладзе Л. И., Мгалоблишвили Ц. П. Сообщ. АН Груз. ССР, 1982, т. 108, 3, с. 545.
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир 536 с.
4. Gatlhouse V. M., Livingstone S. E., Nuholm R. S. J. Chem. Soc., 19587 V. 8, P. 75.
5. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949, 570 с.
6. Харитонов Ю. Я., Розанов Н. А., Тананаев И. В. Изв. АН СССР, отд. Хим. наук, 1963, 4, с. 396.
7. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Talanta Review, 13, 1966.
8. Берг Л. Г., Бурмистрова Н. П., Озерова М. Н., Цуринов Г. Г. Практическое руководство по термографии. Изд. Казанского университета, 1967.
9. Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
10. Логвиненко В. А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск: Наука, 1982, 125 с.

შპს 538.245:539.261

თ. მაჩალაძე, ი. სამაღლაშვილი

მაგნიუმ-თუთიისა და სპილენძ-თუთიის ფერიტებისა და ფერიტფარმოქმნელი კაზმების თერმოგრაფიული კვლევა

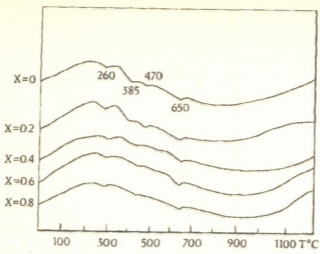
სპილენძისა და მაგნიუმის ფერიტები თუთიის ფერიტთან წარმოქმნიან მყარ ხსნარებს ნებისმიერი თანაფარდობით [1]. სხვადასხვა მეთოდებით სპილენძის ფერიტის წარმოქმნის მექანიზმი და კინეტიკა შესწავლილია [2,3], მაგნიუმის ფერიტისა - [4-6]. მაგნიუმ-თუთიისა და სპილენძ-თუთიის ფერიტების მყარ ხსნარების წარმოქმნის რეაქციები მყარ ფაზაში შესწავლილი არაა.

მაგნიუმ-თუთიისა და სპილენძ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარების წარმოქმნის პროცესი შევისწავლეთ თერმოგრაფიული მეთოდით უნგრული წარმოების Paulik, Paulik, Erdely-ის ტიპის დერივატოგრაფ Q-15000 D-ზე, რომელიც საშუალებას იძლევა ერთდროულად, ერთი და იმავე ნიმუშებისათვის ჩაიწეროს ოთხი მრუდი: ტემპერატურის ცვლილება (T), მასის ცვლილება (TG), აგრეთვე, შესაბამისი დიფერენციალური მრუდები DTG და DTA. კვლევები ტარდებოდა ნიმუშების 1500°C-მდე გახურებით, 7,5⁰/წთ სიჩქარით, სასწორის მგრძნობიარობა 100 მკ/250 მმ-ზე, DTA გალვანომეტრის მგრძნობიარობა - 250 μV, DTG - 500 μV, ეტალონური ნივთიერება იყო α - Al₂O₃.

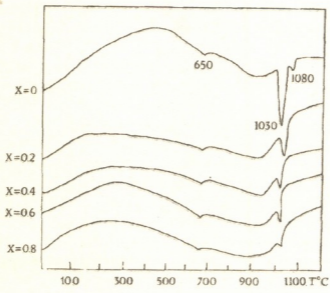
მაგნიუმ-თუთიისა და სპილენძ-თუთიის ფერიტები დამზადდა ЧДА მარკის შესაბამისი ოქსიდებიდან. შემადგენლობა გაითვლებოდა საერთო ფორმულით Me_{1-x}Zn_xFe₂O₄, სადაც Me=Mg, Cu და x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8. ინფორმაცია ფერიტების დამზადების პირობებისა და ანალიზის შესახებ მოცემულია [7, 8]. ანალიზდებოდა ყოველი საკვლევი ნიმუშის სტექიომეტრიის შესაბამისად დამზადებული ოქსიდების ნარევი.

მაგნიუმ-თუთიისა და სპილენძ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარების კაზმების გახურების თერმოგრაფიულ მასის მცირე კლება 700°C-ზე შეესაბამება აღსორბირებული წყლის მოცილებას.

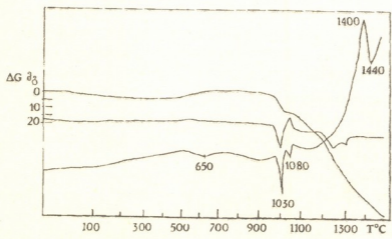
ნახ.1 და ნახ.2 მოცემულია მაგნიუმ-თუთიის და სპილენძ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარების კაზმების გახურების თერმოგრაფიული DTA მრუდები. DTA მრუდებზე აისახება ნარევის შემადგენლობაში შემავალი ყოველი ინდივიდუალური კომპონენტებისათვის დამახასიათებელი ეფექტები. მაგნიუმის ოქსიდი ჰაერიდან შთანთქავს ტენს და CO₂-ის და გვაძლევს მაგნიუმის ფუძე-კარბონატს, რომელიც 200°C-დან იწყებს დაშლას და 500°C-ზე მთლიანად გადადის MgO-ში [9, 10]. მაღალ ტემპერატურაზე გახურებული MgO-ს სიმტკიცე ძლიერ მატულობს და კარგავს ტენის და CO₂-ის მიერთების უნარს. 1500°C-მდე გახურებული ნიმუშის ხელშეორედ გახურების თერმოგრაფიული ჩანს, რომ ეს პროცესი შეუქცევადია. 200-500°C ტემპერატურის ფარგლებში მაგნიუმის ოქსიდში მინარევის სახით არსებული ფუძეკარბონატი საფეხურებრივად იშლება. კაზმში თუთიის ოქსიდის შემცველობის ზრდასთან ერთად მცირდება ამ ეფექტის ინტენსივობაც. ენდოთერმული ეფექტი 650°C-



ნახ.1. $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ -ის კაზმების DTA მრუდები



ნახ.2. $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ -ის კაზმების DTA მრუდები



ნახ.3. CuO და Fe_2O_3 -ის (1:1)ნარევის გახურების თერმოგრამა

ზე, ორივე სისტემისათვის შეესაბამება Fe_2O_3 -ის ანტიფერომაგნიტური მდგომარეობიდან პარამაგნიტურ მდგომარეობაში გადასვლას.

ნახ.3-ზე მოცემულია CuO და Fe_2O_3 -ის ნარევის (1:1) გახურების თერმოგრამა. მასის მატება $400^{\circ}C-800^{\circ}C$ ტემპერატურულ ინტერვალში შეესაბამება CuO -ში მინარევის სახით არსებული Cu_2O -ს დაჟანგვას. ანალოგიური სურათია სპილენძ-თუთიის ფერიტების კაზმების TG მრუდებზეც და იგი დაკავშირებულია სპილენძის (II) ოქსიდში მიმდინარე პროცესებთან.

CuO და Fe_2O_3 -ის ნარევის შემდგომი გახურებით $980^{\circ}C$ -დან იწყება ინტენსიური ენდოთერმული პროცესი მაქსიმუმით $1030^{\circ}C$ -ზე და შესაბამისი მასის კლებით. ამ ტემპერატურულ ინტერვალში $Cu(II)$ აღდგება $Cu(I)$, რასაც თან ახლავს ჟანგბადის გამოყოფა. ანალოგიური პროცესი $1000-1300^{\circ}C$ ინტერვალში აღწერილია [3]. ნარევის გახურების პროცესში მიმდინარეობს $CuFe_2O_4$ -ის წარმოქმნა, ამიტომაც $1080^{\circ}C$ -მდე გახურებულ ნარევი საწყისი ოქსიდების გარდა გვაქვს ორვალენტიანი სპილენძის ფერიტიც. შესაძლებელია ვივარაუდოთ, რომ თერმოგრამაზე არსებული ენდოთერმული ეფექტი $1080^{\circ}C$ -ზე ასახავს ამ ფერიტის გადასვლას რომბოედრული სტრუქტურის მქონე $CuFeO_2$ -ში [11]. ტემპერატურის შემდგომი მატებისას ნარევი $1440^{\circ}C$ -ზე ლღვება.

როგორც ნახ. 2-ზე ნაჩვენებია სპილენძ-თუთიის ფერიტების კაზმების DTA მრუდებიდან ჩანს, სპილენძის ფერიტის კაზმზე თუთიის ოქსიდის დამატება იწვევს $1080^{\circ}C$ -ზე არსებულ ეფექტის გაქრობას და $1030^{\circ}C$ -ზე CuO -თვის დამახასიათებელი ენდოთერმული ეფექტების ინტენსივობის შემცირებას, გამომდინარე ნარევი მისი რაოდენობის თანდათანობითი კლებიდან.

ამრიგად, საკვლევად შერჩეული ორივე სისტემის კაზმების თერმოგრამაზე აისახება არა მხოლოდ ნარევის შემადგენლობაში შემავალი ინდივიდუალური კომპონენტისათვის დამახასიათებელი ეფექტები, არამედ გახურების პროცესში ამ კომპონენტების ურთიერთქმედებით წარმოქმნილი პროდუქტების ეფექტები. ეს კი საშუალებას იძლევა ვივარაუდოთ, რომ შპინელის ფაზის ჩამოყალიბება ფერიტებში საკმაოდ რთული პროცესია და იწყება $900^{\circ}C$ -ზე მაღალ ტემპერატურაზე.

მაგნიუმ-თუთიისა და სპილენძ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარების $1000^{\circ}C$ -მდე გახურების თერმოგრამების TG მრუდებზე მასის ცვლილებას აღვილი არა აქვს, ხოლო DTA მრუდებზე არ აღინიშნება შესაბამისი კაზმებისათვის დამახასიათებელი თერმული ეფექტები. ყოველივე ეს მიუთითებს საკვლევ ნიმუშებში ფერიტიზაციის პროცესის დასრულებასა და მათ ერთგვაროვნებაზე, რასაც ადასტურებს რენტგენოგრაფიული კვლევის მონაცემები.

$CuFe_2O_4$ -ის თერმოგრამის DTA მრუდზე აღინიშნება ორი მცირე ეფექტი 390 და $490^{\circ}C$ ტემპერატურებზე. პირველი ეფექტი მიეკუთვნება პოლიმორფულ გარდაქმნას დაბალტემპერატურული ტეტრაგონალური მოდიფიკაციისა მაღალტემპერატურულ კუბურში [12]. ენდოთერმული ეფექტი $490^{\circ}C$ -ზე შეესაბამება სპილენძის ფერიტის კიურის ტემპერატურას [13].

სპილენძის ინდივიდუალურ ფერიტზე თუთიის ფერიტის მცირე რაოდენობით დამატება იწვევს ტეტრაგონალური დეფორმაციის გაქრობას [14], ამიტომ სპილენძ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარებს აღნიშნულ ტემპერატურულ ინტერვალში არ გააჩნიათ სხვა გარდაქმნა გარდა ფერომაგნიტურისა. ჩვენს შემთხვევაში ეს გარდაქმნა ჩანს მხოლოდ $Cu_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ -ის თერმოგრამის DTA მრუდზე მცირე გადახრის სახით.

მაგნიუმ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარების 1000°C-მდე გახურების თერმოგრამებზე ფერომაგნიტური გარდაქმნის ამსახველი ეფექტები აღინიშნება მხოლოდ $MgFe_2O_4$ -ისა და $Mg_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ -ის DTA მრუდებზე მცირე გადახრის სახით, რაც, ისევე როგორც სპილენძ-თუთიის ფერიტების შემთხვევაში, სავარაუდოა, გამოწვეულია თერმოგრაფიკული მეთოდის არასაკმარისი მგრძობიარობით ძალზე მცირე თბური ეფექტების დასაფიქსირებლად, როგორცაა ხასიათდებიან სუსტი მაგნიტური მომენტის მქონე მაგნიუმ-თუთიისა და სპილენძ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარები.

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

შემოსულია 09.03.1999

Т.МАЧАЛАДЗЕ, И.САМАДАШВИЛИ

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИЙЦИНКОВЫХ И МЕДНОЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ И ИХ ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ ШИХТ

Резюме

Термогравиметрическим методом исследованы магнийцинковые и медноцинковые ферриты и их ферритообразующие шихты, изготовленные по стехиометрической формуле $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, где $Me=Mg, Cu$, а $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Установлено, что образование ферритной фазы начинается выше 900°C. У синтезированных ферритов эффект, соответствующий магнитному превращению, обнаружен только на кривых ДТА образцов с $x=0; 0.2$ ввиду их малых значений для магнийцинковых и медноцинковых ферритов вообще.



THERMOGRAVIMETRIC INVESTIGATION OF MAGNESIUM-ZINC AND COOPER-ZINC FERRITES AND FERRITE-FORMED MIXTURES

Summary

Magnezium-zinc and cooper-zinc ferrites and ferrite-formed mixtures ($Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, where $Me=Mg, Cu, x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) have been studied by thermogravimetric method. It was found that formation of the ferrite phase occurs above $900^\circ C$. The effects characterizing magnetic transition were marked only on DTA curves of $x=0; 0.2$ samples due to their low magnesity.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Ситидзе Ю. Сато Х., Ферриты. Мир, 1964, с.152.
2. Saull R.C., Pointon A.J., Nixon P., Batho C. Proc. Brit. Ceram. Soc., 1970, 18, 139.
3. Maxmain J. Ann. Chim (France), 1071, 6, 5, 5, 297.
4. Олейников Н.Н., Савранская Е.С., Третьяков Ю.Д., Фадеева В.И. Физика и химия ферритов. МГУ, 1973, с.234.
5. Патрушева В.А., Белехов В.Б., Левин В.А., Цаилингольц А.Л., Елисеев А.А. ЖНХ 1974, 19, 11, 3125.
6. Carter R. J. Am. Ceram. Soc., 1961, 44, 3, 116.
7. სამადაშვილი ი., მაჩალაძე თ. საქ. მეცნ. აკადემიის მოამბე, 1998, 3, 157, 3, 413.
8. მაჩალაძე თ., სამადაშვილი ი., საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1998, 24, 1-4, 185.
9. Позин М.Е. Технология минеральных солей, 4-е изд., ч1, Л.: Химия, 1974. с. 267.
10. Карбонаты. Минералогия и химия. Пер. с англ. М.: Мир. 1987.
11. Bergstain A., Gervinka H. J. Phys. Chem. Solids, 1961, 18, 264.
12. Такеи Такеси. Ферриты. М.: Металлургия, 1974.
13. Резницкий Л.А. Химическая термодинамика и равновесия. т.4, М.: МГУ, 1978, с.43.
14. Андриевский А.И., Мочарнюк Г.Ф., Юскевич Ю.Г. Физика металлов и металловедение, 1965, т.20, 2, с. 216.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.641.2

С.Г. ИГНАТАШВИЛИ, Р.Г. ТУШУРАШВИЛИ,
С.Е. НАЦВЛИШВИЛИ, Н.Н. ЦОМАЯ

ПРОДУКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОМОЧЕВИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

В работе [1] рассмотрено окислительное превращение тиомочевины при озонировании ее водных растворов. В настоящей работе представлены результаты по идентификации продуктов окислительного превращения тиомочевины.

Озонирование проводилось с применением озонатора лабораторного типа при различном токе разряда (0,8 и 0,6 А в первичной цепи) с максимальной производительностью 2г/час. Интенсивность потока озона соответствовала $0,57 \cdot 10^{-5}$ и $2,04 \cdot 10^{-5}$ М/мин.

Водные растворы тиомочевины исследовались в пределах концентрации 0,001-0,05 М; исследуемые образцы содержали по 40 мл раствора тиомочевины. Экспериментальные данные, приведенные в работе, соответствуют указанному объему.

Количество поглощенного озона и образующихся сульфидов, сульфатов, персульфатов и элементарной серы определяли по известной методике [2-4]. Осиды серы, уносимые из образца потоком озона, поглощались ампулой-ловушкой с 0,025 М раствором щелочи.

Формамидинсульфид определяли потенциометрическим методом с использованием платинового электрода [5-6].

На рис.1 представлены данные по накоплению формамидинсульфида ($\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{S}$)₂ в пересчете на серу в 0,05 М системе при различной интенсивности потока озона. Из данных следует, что накопление формамидиндисульфида достигает максимума $2,0 \cdot 10^{-3}$ М/л - при поглощении $8 \cdot 10^{-4}$ М озона, что соизмеримо с количеством превращенной тиомочевины. При дальнейшем озонировании образцов количество дисульфида уменьшается, особенно интенсивно после полного превращения тиомочевины [$\text{O}_3 \approx 13 \cdot 10^{-4}$ М]. Полученные данные позволяют заключить, что формамидинсульфид не является конечным продуктом окисления тиомочевины. Его дальнейшее превращение приводит к образованию продуктов с более высокой степенью окисления серы - S(IV) и S(VI). Двуокись серы S(IV) частично накапливается в исследуемом образце и частично уносится газовым потоком в ловуш-

ку. Общее содержание S(IV) в системе колеблется в пределах $0,1 \cdot 10^{-3}$ М/л - $0,44 \cdot 10^{-3}$ М/л и окисляется далее в S(VI) (табл. 1).

Таблица 1

Данные по озонированию 0,05М водного раствора тиомочевины, интенсивность потока озона $2,04 \cdot 10^{-5}$ М/мин

Количество поглощенного озона, 10^4 М/л	Количество превращенной тиомочевины, 10^3 М/л	Количество S(IV), 10^3 М/л	Количество S(VI), 10^3 М/л	Количество элементарной серы, 10^4 М/л
1.02	4.5	0.44	0.21	0.98
2.04	9.1	0.22	1.25	1.9
3.00	11.7	0.14	1.34	2.0
4.08	13.1	0.28	2.00	1.9
6.12	28.5	0.18	2.25	—
8.01	30.3	0.04	3.31	2.8
10.63	44.3	0.10	3.10	—
18.4	47.1	—	3.25	0
35.0	47.1	0	3.75	0

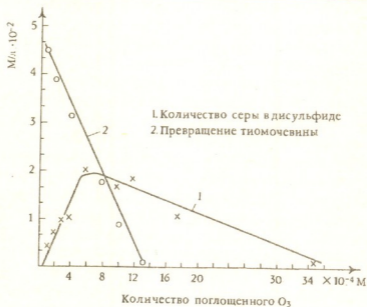


Рис.1. Превращение 0,05 М водного раствора тиомочевины при озонировании: 1 — количество образовавшегося дисульфида (в пересчете на серу), 2 — превращение тиомочевины, X — интенсивность потока озона $2,04 \cdot 10^{-5}$ М/мин, Δ — интенсивность потока озона $0,57 \cdot 10^{-5}$ М/мин.

При малых количествах поглощенного озона - до $[O_3] = 8 \cdot 10^{-4}$ М наблюдается образование незначительного количества элементарной серы - S(O) $2,8 \cdot 10^{-4}$ М/л, которая находится в коллоидном состоянии и окисляется при дальнейшем озонировании. Исследования показали, что элементарная сера выделяется в большом количестве при малой интенсивности потока озона; при поглощении озона $1,0 \cdot 10^{-4}$ М (интенсивность потока озона - $5,0 \cdot 10^{-6}$ М/мин) элементарная сера выделяется в 2,5 раза больше,

чем при таком же количестве поглощенного озона, но с меньшей интенсивностью потока - $2,04 \cdot 10^{-5}$ М/мин. Это позволяет заключить, что оптимальным условием окисления серы до высших окислов являются более высокие значения интенсивности потока озона.

Следует отметить, что при малых количествах поглощенного озона также наблюдаются следы сероводорода (фиксируется по характерному запаху), однако его количественному определению мешает наличие в системе O_3 .

Баланс по сере $\Sigma = S(0)S(IV)S(VI)$ и дисульфиду сходится с количеством превращенной тиомочевины до значения поглощенного озона $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ М.

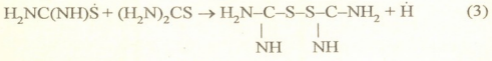
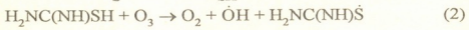
Как и следовало ожидать, озонирование системы приводит к подкислению среды - значение рН меняется от 5 до 3,7.

В случае 0,01 М раствора тиомочевины основными продуктами окислительного разложения тиомочевины является формамидинсульфид и сульфаты. Дисульфид вначале накапливается в системе, а затем полностью превращается в другие продукты. В данной системе не обнаружено образование ни сероводорода, ни элементарной серы, что дает возможность предположить, что элементарная сера является продуктом превращения сероводорода, а сульфитная и сульфатная сера являются продуктами превращения дисульфидов. Что же касается более разбавленных растворов (0,001 М), то количество сульфатов достигает максимума при поглощении $5,8 \cdot 10^{-3}$ М озона. В сульфаты превращается $\sim 50\%$ исходного вещества, после чего их количество уменьшается. При озонировании 0,005 М водного раствора тиомочевины установлено также образование персульфатов.

Таким образом, при озонировании водных растворов тиомочевины вначале образуется дисульфид, дальнейшее окисление которого приводит, как было отмечено выше, к накоплению сульфатов и персульфатов.

При сравнительно высоких концентрациях тиомочевины (0,05 М) в растворе выделяется сероводород, что способствует образованию элементарной серы и позволяет предложить возможный механизм окислительного превращения тиомочевины под действием озона.

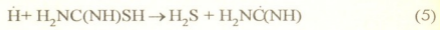
Как известно, в водном растворе тиомочевина находится в двух таутомерных формах: тионной и тиольной:



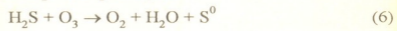
Образование дисульфида может протекать и по реакции:



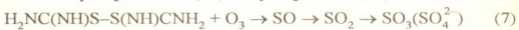
При озонировании концентрированных растворов (0,05 М) возможно образование сероводорода по реакции:



Дальнейшее превращение сероводорода приводит к образованию элементарной серы по реакции:



Окисление же формамидинсульфида является причиной образования сульфитов - S(IV) и сульфатов S(VI) по схеме:



дальнейшее превращение которых приводит к образованию персульфатов:



Обобщая полученные экспериментальные результаты, можно заключить, что используемый в настоящей работе метод варьирования интенсивности потока озона позволяет проследить за механизмом окислительного превращения тиомочевины и идентифицировать практически все промежуточные продукты.

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

Поступило 27.07.1998

ბ. იბანტაშვილი, რ. თუშურაშვილი, ს. ნაცვლიშვილი, ნ. ცომაია

**ოზონის მოქმედებით თიოზარდოვანას წყალხსნარების
შანვითი ბარდაქმნის პროდუქტები**

რ ე ზ ი უ მ ე

გამოკვლეულია თიოზარდოვანას წყალხსნარებზე ოზონის მოქმედების შედეგად მიღებული ჟანგვითი გარჟექმნის პროდუქტები.

დადგენილია, რომ 0.05 მოლ/ლ ხსნარის შემთხვევაში შთანქმული ოზონის რაოდენობისაგან დამოკიდებულებით ადგილი აქვს გოგირდწყალბადის, ელემენტარული გოგირდის, ფორამაშიდინდისულფიდის, S(IV) და S(VI) შემცველი პროდუქტების წარმოქმნას.

თიოზარდოვანას დაბალი კონცენტრაციის ხსნარების შემთხვევაში (C_ჰ 0.01 მოლი/ლ) ადგილი აქვს ფორამაშიდინდისულფიდის და სულფატების წარმოქმნას.



S.IGNATASHVILI, R.TUSHURASHVILI, S.NATSVLISHVILI,
N.TSOMAIA

THE PRODUCTS OF THE EXIDATIVE TRANSFORMATION OF THIOUREA AQUEOUS SOLUTIONS UNDER OZONE ACTION

Summary

The products of the exidative transformation of thiourea aqueous solutions formed by ozone action have been investigated.

It is established that in the case of 0.05M solution hydrogen sulfide, elementary sulfur, formamidinedisulfide and S(IV) and S(VI) containing products are formed depending on the quantity of adsorbed ozone. At low concentrations of thiourea ($C \leq 0.01M$) formamidinedisulfide and sulfates are formed.

Based on the obtained data the probable mechanism of the oxidative transformation of thiourea aqueous solutions and of the formation of its products is proposed.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *С. Е. Нацвлишвили, С. Г. Игнаташвили.* Изв. АН Грузии, серия химич. 1997, т. 24, 1-4,84-98.
2. *Е. М. Нанобашвили, С. Е. Гвилава.* Радиационная химия сульфгидрильных соединений, ч. II, Тбилиси: Мецниереба, 1980, 152.
3. *Г. Шарло.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений М.-Л.: Химия, 1966, 975с.
4. *А. И. Бусев, Л. И. Симонов.* Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975, 269.
5. *Т. В. Крамерова, В. А. Шульман.* Изв. Сибирского отделения АН СССР, 1961, 7,55.
6. *Т. В. Крамерова, В. А. Шульман.* Изв. Сибирского Отделения АН СССР, 1961, 8, 67.

შპს 541.124:541.124.7:542

ი. ყუბანეიშვილი, ლ. ხანანაშვილი, ნ. ცოგაია,
 ე. მარტარაშვილი, ც. ვარდოსანიძე, ღ. ბვირბვილიანი,
 ბ. ბუცხრიციძე

**სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ორგანული
 რადიოკალის გავლენა თიენილშემცველი
 ორგანოციკლოტრისილოქსანების ანიონური
 პოლიმერიზაციის რეაქციის უნარიანობაზე**

ლიტერატურაში პრაქტიკულად არ არის ცნობები, რომლებიც თიენილ-შემცველი პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზისა და კინეტიკური კანონზომიერების შესწავლისადმი მიძღვნილი. ამდენად, თიენილშემცველი ორგანოციკლოსილოქსანების ანიონურ პოლიმერიზაციის შესწავლა მეცნიერულ და პრაქტიკულ ინტერესს იმსახურებს, რადგანაც მათი პოლიმერიზაციის შედეგად სპეციფიკური თვისებების მქონე პოლიორგანოსილოქსანური ელასტომერები მიიღება.

საწყისი თიენილშემცველი ორგანოციკლოსილოქსანები მიღებულია მეთოდით [1]. იზოთერმული კალორიმეტრიის მეთოდით ჩვენს მიერ შესწავლილია 1.3.5-ტრიმეთილ-1.3-დიფენილ-5-თიენილ(A_2D^{Th})-, 1.3.5-ტრიმეთილ-1.3-დითიენილ-5-ფენილ($D_2^{Th}A$)- და 1.3.-დიმეთილ-1.3-დითიენილ-5.5-დიფენილციკლოტრისილოქსანის($D_2^{Th}D^{Ph_2}$) პოლიმერიზაციის რეაქციის კინეტიკა ინიციატორის-ტეტრაამეთილამონიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას.

თიენილორგანოციკლოტრისილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის შესასწავლად გამოყენებულ იქნა იზოთერმული დიფერენციალური კალორიმეტრი $\Delta AK-1-1$, რომლის კონსტანტებია: $P/g = 6.3 \cdot 10^{-2} - 6.8 \cdot 10^{-2}$ ჯ/მოლი.წმ.
 $\mu/g = 9.4 - 11.3$ ჯ/მოლი.

რეაქციის სითბოგამოყოფას ვანგარიშობდით ტიანის ფორმულით:

$$W = BA + Cd\Delta/dt.$$

მინის სინჯარაში, რომლის ზომებია $50 \times 8 \times 6$ მმ, ვათავსებდით მონომერისა და გამხსნელის ნარევს. სპეციალურ კალორიმეტრიულ შპრიცთან ცალკე ვამაგრებდით თხელკედლიან მინის ბურთულას კაპალიზატორის ხსნარით. შპრიცს ვათავსებდით მონომერიან ამპულაში. შპრიცის კონსტრუქცია საშუალებას გვაძლევს სისტემაში ტემპერატურული რეჟიმის დამყარებისა და კალორიმეტრის სამუშაო რეჟიმზე გავსვლის შემდეგ ბურთულას გატევისას ზუსტად დავაფიქსიროთ პოლიმერიზაციის საწყისი მომენტი.

პოლიმერიზაციის პროცესის დროს გამოყოფილი სითბოს რაოდენობა წარმოქმნილ პოლიმერთან ხაზოვანი დამოკიდებულებითაა დაკავშირებული:

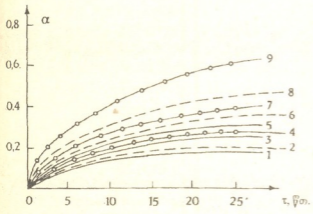
$$Q = q_1(n) + q_2(n),$$

სადაც: Q - ექსპერიმენტალურად მიღებული სითბოს რაოდენობა, $q_1(n)$ -

პოლიმერიზაციის სითბური ეფექტია, n - წარმოქმნილი პოლიმერის რაოდენობაა, ხოლო $q_2(n)$ - შესაძლო თანამდე რეაქციის სითბური ეფექტია. საკვლევი თიენილშემცველი ორგანოციკლოტრისილოქსანებისათვის $q_1(n)$ -ს სიდიდის საპოვნელად კალორიმეტრიული გაზომვების პარალელურად ვსაზღვრავდით წარმოქმნილი პოლიმერის გამოსავალს.

პოლიმერიზაციის კინეტიკური მრუდები ციკლებისათვის: A_2D^{Th} , $D_2^{Th}A$, $D_2^{Th}D^{Ph_2}$ კატალიზატორის სხვადასხვა კონცენტრაციის შემთხვევაში ნახ.1-ზეა მოტანილი. მიღებული შედეგების მიხედვით შეიძლება დავასკვნათ, რომ თიენილორგანოციკლოტრისილოქსანების დაძაბულობა იზრდება შემდეგ რიგში:

$$A_2D^{Th} < D_2^{Th}A < D_2^{Th}D^{Ph_2}$$



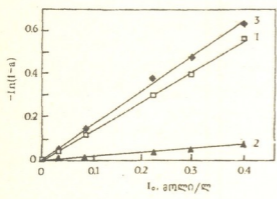
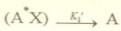
ნახ.1. ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის კინეტიკური მრუდები კატალიზატორის სხვადასხვა კონცენტრაციის ცვლილებისას. A_2D^{Th} (მრ. 1,2,3); $D_2^{Th}A$ (მრ. 4,5,6); $D_2^{Th}D^{Ph_2}$ (მრ. 7,8,9); I_0 , მოლი/ლ: 0,08; 0,22; 0,38 $M_0 = 1,34$ მოლი/ლ: $t = 60^{\circ}C$

როგორც ნახ.1-დან ჩანს, საწყისი თიენილორგანოციკლოტრისილოქსანების გარდაქმნის სიღრმე არ არის დამოკიდებული ჩამნაცვლებლის ბუნებაზე. მონომერის საწყისი კონცენტრაციის გადიდებას მიყვავართ პოლიმერიზაციის საწყისი და მიმდინარე რეაქციის სიჩქარის გაზრდამდე. ამავე დროს იზრდება გარდაქმნის სიღრმე.

ყველა საკვლევი ციკლის პოლიმერიზაციის საწყისი სიჩქარე მაქსიმალურია. ეს კი მიგვითითებს იმაზე, რომ მიმდინარეობს ან მყისიერი ინიცირება, ან წელი ინიცირება პოლიმერიზაციის მზარდი ცენტრების სწრაფი მოხლეჩვით. აქტიური ცენტრების

ვდრომაზე მიუთითებს აგრეთვე გარდაქმნის ზღვრული სიღრმის დამოკიდებულება კატალიზატორის საწყის კონცენტრაციაზე. კატალიზატორის საწყისი კონცენტრაციის ცვლილებისას გარდაქმნის სიღრმე იცვლება 0.2-დან 0.7-მდე. ამრიგად, მოცემული კინეტიკური კანონზომიერებიდან გამომდინარე, თიენილშემცველი ორგანოციკლოტრისილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის საერთო კინეტიკური სქემა შეგვიძლია შემდეგნაირად ჩავწეროთ:





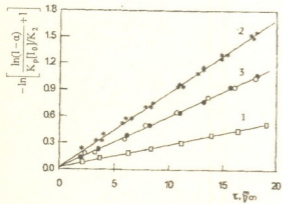
ნახ. 2. ანიონური პოლიმერიზაციისას $-\ln(1-\alpha)$ -ს დამოკიდებულება ინიციატორის რაოდენობაზე (განტოლება 8) A_2D^{Th} (მრ. 1), $D_2^{Th}A$ (მრ. 2), $D_2^{Th}D^{Ph_2}$ (მრ. 3).

სადაც I – ინიციატორია, M – მონომერი, A^* – აქტიური ცენტრი, X – მიწარევები (მაგ., წყალი), A – არააქტიური მაკრომოლეკულა.

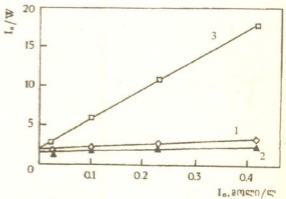
აქ აუცილებლად უნდა აღინიშნოს, რომ რეაქცია (3) ორი სტადიისაგან შედგება, იგი მოიცავს საწყისი ინიციატორის აღდგენის მონომოლეკულურ რეაქციასა და საბოლოო სილანოლურ რეაქციას. (1) და (4) კინეტიკურ სქემებში თუ შემოვიტანთ აღნიშვნას $X = \beta I_0$, სადაც β მიწარევი (წყალი) ინიციატორთან ერთად შედის სარეაქციო არეში, მაშინ პოლიმერიზაციის საწყისი სიჩქარე და გარდაქმნის სიღრმე შეგვიძლია გამოვსახოთ შემდეგნაირად:

$$-\ln(1 - \alpha_{np}) = \frac{K_p K_{P_2}}{K_2} I_0 \quad (8)$$

$$\frac{I_0}{W_0} = \frac{K_1 K_{P_2} \beta I_0}{(1 + K_p K_{P_2} M_0) K_i} + \frac{K_2}{(1 + K_p K_{P_2} M_0) K_i} \quad (9)$$



ნახ. 3. ანიონური პოლიმერიზაციისას $-\ln\left\{\frac{\ln(1-\alpha)}{K_p I_0 / K_2} + 1\right\}$ -ის დამოკიდებულება რეაქციის ხანგრძლივობაზე A_2D^{Th} (მრ. 1), $D_2^{Th}A$ (მრ. 2), $D_2^{Th}D^{Ph_2}$ (მრ. 3).



ნახ. 4. ანიონური პოლიმერიზაციისას I_0/W_0 -ს დამოკიდებულება ინიციატორის კონცენტრაციაზე A_2D^{Th} (მრ. 1), $D_2^{Th}A$ (მრ. 2), $D_2^{Th}D^{Ph_2}$ (მრ. 3).

$$-\ln \left(\frac{\ln(1-\alpha)}{I_0 \cdot \frac{K_p K_{p_2}}{K_2}} + 1 \right) = \frac{K_2 K_f K_{p_1} M_0}{K_1 K_{p_3} \beta I_0 + K_2} \cdot t \quad (10)$$

აქ α_{np} - გარდაქმნის ზღვრული ხარისხია, W_0 - პოლიმერიზაციის საწყისი სიჩქარე, I_0, M_0 - კატალიზატორისა და მონომერის საწყისი კონცენტრაციებია, α - გარდაქმნის ხარისხი, t - დრო.

როგორც ნახ.1 და 3-დან ჩანს, ყველა მონომერისათვის გარდაქმნის ზღვრული ხარისხისა და პოლიმერიზაციის საწყისი სიჩქარის დამოკიდებულებას კატალიზატორის კონცენტრაციაზე კარგად აღწერს გამოსახულებები (8) და (9). დამოკიდებულების $K_p K_{p_2} / K_2$ მნიშვნელობის გამოყენება საშუალებას ვაძლევს ყველა მონომერის პოლიმერიზაციის კინეტიკური მრუდები, რომელთა საწყისი პირობები განსხვავებულია, დაუკავშიროთ (10) გამოსახულებას. პილებული სწორი ხაზების დახარის კუთხისა და ორდინატთა ღერძზე მოკვეთილი მონაკვეთის სიდიდის მიხედვით (ნახ. 4) განსაზღვრულია მიმდინარე რეაქციათა კინეტიკური კონსტანტები, რომლებიც მოტანილია ცხრ. 2-ში.

ცხრილი 1

პოლიმერიზაციის საწყისი პირობების გავლენა გამოყოფილი სითბოს სიდიდეზე, საწყისი სიჩქარესა და პოლიმერის გამოსავალზე

თიენილორ-განოციკლო-სილოქსანი	კატალიზატორის კონცენტრაცია, მოლი/ლ	საწყისი სიჩქარე, მოლი/ლ·წთ	პოლიმერის გამოსავალი $\cdot 10^3$ მოლი	Q (კალ) $\cdot 10^3$	პოლიმერიზაციის სითბური ეფექტი, კალ/მოლი
A_2D^{Th}	0,32	0,84	1,45	6,9	4700±500
	0,22	0,64	1,16	5,5	
	0,08	0,36	0,62	3,1	
	0,022	0,13	0,2	0,8	
$D_2^{Th}A$	0,38	0,02	0,25	0,35	6300±500
	0,22	0,018	0,195	0,58	
	0,08	0,012	0,095	0,28	
	0,022	0,007	0,04	0,15	
$D_2^{Th}D^{Ph_2}$	0,38	0,12	1,0	8,0	8100±500
	0,22	0,10	0,82	7,5	
	0,08	0,08	0,51	5,5	
	0,022	0,06	0,25	2,1	

ცხრილი 2

თიენილორგანოციკლოტრისილოქსანების რეაქციის სიჩქარის კინეტიკური კონსტანტების მნიშვნელობები

თიენილორგანოციკლოტრისილოქსანი	$K_f K_{p_1}$	$K_p K_{p_2}$	$K_1 K_{p_3}$	K_2
A_2D^{Th}	0.026	0.6	0.074	0.37
$D_2^{Th}A$	0.065	0.75	0.06	4.3
$D_2^{Th}D^{Ph_2}$	0.073	0.091	0.19	0.049

სხვადასხვა თიენილშემცველი ორგანოციკლოტრისილოქსანების პოლიმერისაციის რეაქციის სიჩქარის კონსტანტების მნიშვნელობების შედარება გვიჩვენა, რომ მათ ერთმანეთისაგან განსხვავებული მნიშვნელობები აქვთ. ჩაკვის ზრდის სტადიაზე უფრო მეტი აქტივობით ხასიათდება A_2D^{Th} , შედარებით ნაკლები აქტივობა ახასიათებთ $D_2^{Th}A$ და $D_2^{Th}D^{Ph_2}$.

ამრიგად, ტეტრამეთილამონიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას თიენილორგანოციკლოტრისილოქსანების ანიონური პოლიმერისაციის რეაქციის შესწავლისას დადგენილია, რომ თიენილორგანოციკლოტრისილოქსანების რეაქციის უნარიანობა იზრდება შემდეგ რიგში:



თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 29.01.1998

И.Б. КУБАНЕЙШВИЛИ, Л.М. ХАНАНАШВИЛИ, Н.И. ЦОМАЯ,
Э.Г. МАРКАРАШВИЛИ, Ц.Н. ВАРДОСАНИДЗЕ,
Д.А. ГИРГВЛИАНИ, Б.А. БУЦХРИКИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАДИКАЛА, СВЯЗАННОГО С АТОМОМ КРЕМНИЯ, НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ТИЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОВ В РЕАКЦИИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Резюме

Методом изотермической калориметрии изучена кинетика анионной полимеризации органоциклотрисилоксанов 1,3,5-триметил-1,3-дифенил-5-тиенил(A_2D^{Th})-, 1,3,5-триметил-1,3-дигиенил-5-фенил(AD_2^{Th})- и 1,3-диметил-1,3-дигиенил-5,5-дифенил($D_2^{Th}D^{Ph_2}$)циклотрисилоксанов в присутствии инициатора полимеризации - гидроксида тетраметиламмония. Изучено влияние концентрации катализатора на скорость реакции полимеризации, установлены значения кинетических констант. Показано, что реакционная способность тиенилорганоциклотрисилоксанов возрастает в ряду



I. KUBANEISHVILI, L. KHANANASHVILI, N. TSOMAIA,
E. MARKARASHVILI, TS. VARDOSANIDZE,
D. GIRGVLIANI, B. BUTSKHRIKIDZE

**DEPENDENCE OF THE THIENYLCONTAINING
ORGANOCYCLOTTRISILOXANES ACTIVITY ON ORGANIC
RADICALS IN ANIONIC POLYMERIZATION**

Summary

The kinetics of anionic polymerization of thienylorganotrisiloxanes, initiated by tetramethylammonium hydroxide has been studied. The reaction mechanism is presented. It is shown, that the kinetic curves of the reaction are well described in terms of the considered mechanism.

The values of the polymerization reaction constants for different stages of polymerization are determined.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Хананашвили Л.М., Чернышев Е.А., Вардосанидзе Ц.Н. ЖОХ, 1983, т. 53, вып. 7, с. 1575.
2. Хананашвили Л.М., Вардосанидзе Ц.Н., Маркарашвили Э.Г. Тез. Докл. III Всесоюз. конференции "Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений", Иркутск, 1985, с. 11.

UDC 541,64:547,1:128

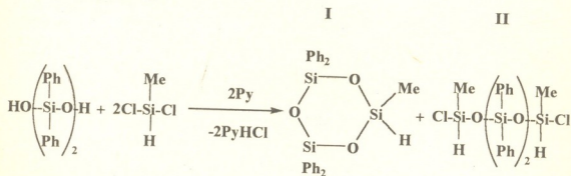
O.MUKBANIANI, U.SCHERF, M.MATSABERIDZE,
 M. KARCHKHADZE, L.KHANANASHVILI

SYNTHESIS OF SILARYLEN-CYCLOHEXASILOXANE CO-POLYMERS

It is known that the synthesis of cycloliner oligomers and polymers is mostly based on the reactions of heterofunctional condensation (HFC) of difunctional (Cl,OH) organosiloxanes with difunctional (HO, Cl, NMe₂) linear polydimethylsiloxanes [1-3]. Employing these reactions it is possible to obtain the oligomers and copolymers with regular arrangement of cyclic structures in macromolecular chain. The reaction of catalytic dehydrocondensation of dihydridorganocyclosiloxanes with dihydroxyorganocyclosiloxanes in the presence of powder-like caustic potassium as a nucleophilic catalysts or platinumchlorohydric acid [4] proceeds similarly without break of SiOSi bonds. In these transformations the reaction capacity of the ≡Si-H bonds is determined by the nature and concentration of catalyst, temperature, reactant concentration, solvent character, etc. [5,6].

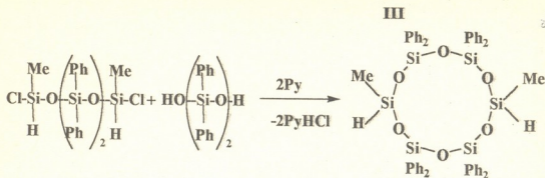
In the present work the silarylencyclohexasiloxane copolymers have been synthesized by means of catalytic dehydrocondensation of 1,7-dihydrid-1,7-dimethyloctaphenylcyclohexasiloxane with 1,4-bis(hydriddimethylsilyl)benzene. We obtained the polyorganosiloxanes of a similar structure earlier by the reaction of HFC of ≡SiCl and ≡Si-OH containing compounds [7].

The initial 1,7-dihydrid-1,7-dimethyloctaphenylcyclohexasiloxane was obtained by two stage HFC. On the first stage the HFC of 1,3-dihydroxytetraphenyldisiloxane with methylchlorosilane with a 1:2 ratio of the initial compounds in the presence of pyridine at -5÷-10°C was carried out according to the following scheme:



The yield of compound II in this reaction is about ~ 83%. On the second stage the HFC of compound II with 1,3-dihydroxytetraphenyldisiloxane in the presence of pyridine with a 1:1 ratio of the initial compounds at

$-5+10^{\circ}\text{C}$ was carried out according to the following scheme:



In this case the yield of compound III is about 85%. In the NMR ^1H spectra of compound III one can observe two singlet signals for the Si-Me groups with chemical shifts at $\delta \approx 0.26$ and $\delta \approx 0.30$ ppm, which is characteristic of cis and trans isomers. In the spectrum a singlet signal for Si-H bond with chemical shift $\delta \approx 2,76$ ppm is also observed.

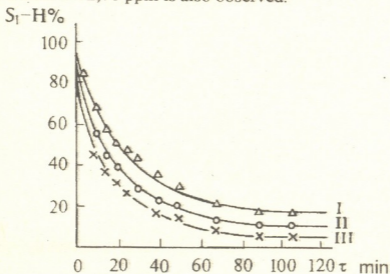
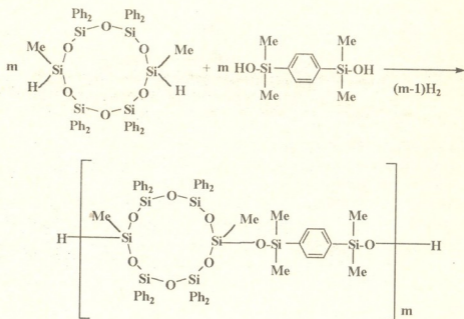


Fig. 1. Hydrogen conversion in dehydrocondensation of 1,7-dihydrid-1,7-dimethylcyclohexaphenylcyclohexasiloxanes with 1,4-bis(hydroxydimethylsilyl)benzene: curve 1 corresponds to a reaction temperature at 50°C , curve 2- 40°C , and curve 3- 30°C .

To synthesize silarylen-cyclohexasiloxane copolymers the reaction of catalytic dehydrocondensation of compound III with 1,4-bis(hydroxydimethylsilyl)benzene, at different temperatures ($30, 40$ and 50°C) in the solution of anhydrous toluene ($C = 0,4686$ mole/L) in the presence of powder-like caustic potassium has been investigated. Early we showed that during catalytic dehydrocondensation of linear α, ω -dihydridiorganosiloxanes with α, ω -dihydroxydiorganosiloxane in the presence of caustic potassium, depending on the length of the siloxane fragments, both individual organocyclosiloxanes and linear copolymers were synthesized [8]. Besides, it was shown that during catalytic dehydrocondensation of dihydroorganocyclosiloxanes with dihydroxyorganocyclosiloxanes in the presence of nucleophilic anhydrous potassium hydroxide the break of cyclosiloxane rings does not take place [4]. Figure 1 shows the time dependence of the Si-H % concen-

tration decrease. As is seen, with a temperature rise in the reaction of catalytic dehydrocondensation, the hydrogen conversion increases from 85% (at 30°C) to 96% (50°C). Dehydrocondensation proceeds according to the following scheme:



Where: IV'(30°C), IV''(40°C), IV'''(50°C)

During the catalytic dehydrocondensation of 1,7-dihydridoorganocyclohexasiloxane with 1,4-bis(hydroxydimethylsilyl)benzene in the presence of potassium hydroxide the reaction order, rate constants and activation energy were determined. It was observed that the catalytic dehydrocondensation reaction was of the second order. Figure 2 shows a direct time dependence of the reverse concentration of the reactants.

The reaction rate constants were calculated at various temperatures: $k_{30^\circ\text{C}} = 0,9823 \times 10^{-1}$, $k_{40^\circ\text{C}} = 1,5550 \times 10^{-1}$, $k_{50^\circ\text{C}} = 2,1435 \times 10^{-1}$. It was shown that the temperature coefficient of this dehydrocondensation reaction is about $\gamma \approx 1,5$. From the dependence of the reaction rate constants logarithm on the reverse temperature the activation energy of the reaction was calculated which is $\Sigma \approx 32.55$ KJ/mol (Figure 3). This value of the activation energy is close to the activation energy of catalytic dehydrocondensation of dihydridoorganocyclohexasiloxane with dihydroxyorganocyclohexasiloxane [4]. For the copolymer the quantitative value of Mn, Mw, Mz and Mw/Mn was determined on the gel permeation chromatograph "Bruker", (solvent toluene, calibration standard—etalone polystyrole, IR-detection). The data of measurements are presented in the Table. The integral and differential molecular weight distribution of copolymer IV''' is presented in Figure 4. The polydispersity of copolymer IV''' $D = 1,22$. In the ¹H NMR spectra of the copolymer in the range 0+0.3 ppm one can observe various resonance strips for various Si-Me groups. The correlation integral intensity of Si-Ph and Si-Me groups is suitable for elementary fragments. In the copolymer IR spectra one can observe absorption bands characteristic of asymmetric valence oscillations of the Si-O-Si

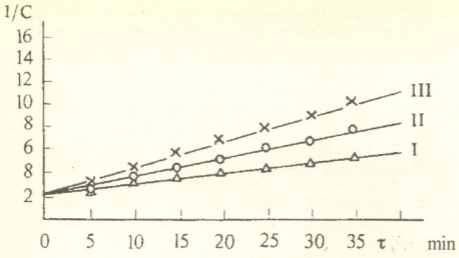


Fig.2. Time dependence of the reverse concentration. Curve 1 is obtained at 30°C, curve 2 - at 40°C and curve 3 - at 50°C.

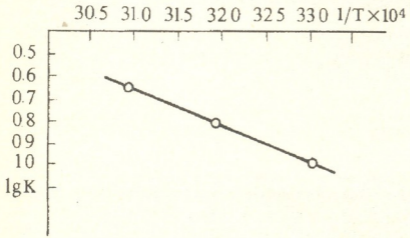


Fig.3. Dependence of the reverse temperature on the logarithm of the rate constants of catalytic dehydrocondensation.

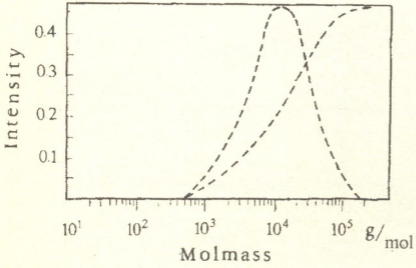


Fig.4. Integral and differential molecular-weight distributions of copolymer IV''.



bonds at $1070-1080\text{ cm}^{-1}$ characteristic of cyclohexasiloxane rings. In the region 1000 and 1435 cm^{-1} one can observe absorption bands for Si-Ph bonds. One can also see absorption bands for deformation oscillations of the C-H bonds in the benzene ring at 700 and 725 cm^{-1} . The absorption bands in the range of $1600-1610\text{ cm}^{-1}$ are typical for valence oscillations for C=C bonds in the benzene ring and for Si-Me groups they are observed at 1275 cm^{-1} . The synthesized copolymers were characterized by the X-ray method. As is seen from the diffractogram data (Table 1) for the amorphous copolymer the interchain distance of the copolymer is about $d_1=10,06\text{Å}$.

Table 1

Some physical and chemical properties and yields of α,ω -dihydroxysilarylcyclohexasiloxanes

Copolymer	Yield, %	[η] [*]	T _{soft} , °C	d ₁ , Å	M _w ×10 ⁴	M _n ×10 ⁴	M _z ×10 ⁴	D _{polydisp.}	Elementary composition, %		
									C	H	Si
IV ^I	93	0,08	61-65	10,04	1,69	1,05	0,97	1,46	55,40	6,16	28,06
									55,67	6,70	28,86
IV ^{II}	93	0,09	64-66	10,04	-	-	-	-	50,46	6,27	28,15
									55,67	6,70	28,86
IV ^{III}	95	0,09	67-71	10,08	1,98	1,62	1,28	1,22	55,45	6,30	28,51
									55,67	6,70	28,86

*In toluene at 25°C

*The denominator involves calculated values, the numerator-experimental values

The thermogravimetric investigation of the copolymer was carried out. As is seen from the Table the copolymer is characterized by higher thermal-oxidative stability and 5% mass losses. It was observed at 300°C. The main destruction process proceeds over the range of 400÷800°C and above 850°C the curve of mass losses does not change.

I.Djavakhishvili Tbilisi State University
Sukhumi State University
Branch of Tbilisi State University

Received 22.02.1998

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИЛАРИЛЕНЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Резюме

Исследована реакция гетерофункциональной конденсации 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана с метилдихлорсиланом при соотношении исходных компонентов 1:2, в присутствии акцептора-пиридина и синтезирован 1,7-дихлор-1,7-дигидрид-1,7-диметилтетрафенилдисилоксан, гетерофункциональной конденсацией которого с 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном в присутствии пиридина был синтезирован 1,7-дигидрид-1,7-диметилоктафенилциклогексасилоксан.

Исследована реакция каталитической дегидроконденсации 1,7-дигидрид-1,7-диметилоктафенилциклогексасилоксана с 1,4-бис(гидроксидиметилсилил)-бензолом при соотношении исходных компонентов 1:1 при разных температурах в присутствии 0,1% безводного едкого калия. Определены порядок реакции, константы скорости реакции и энергия активации.

Синтезированные сополимеры были охарактеризованы термогравиметрическими, рентгенографическими и гелпроникающим и хроматографическими методами.

ო. მუკბანიანი, უ. შერფი, მ. მაცაბერიძე, მ. კარჩხაძე,
ლ. ხანანაშვილი

**სილარილენციკლოგექსასილოქსანური თანაპოლიმერების
თვისებები და კვლევის მეთოდები**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილ იქნა 1,3-დიჰიდროქსიტეტრაფენილდისილოქსანის ჰეტერო-ფუნქციური კონდენსაციის რეაქციები მეთილდიქლორსილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:2 თანაფარდობისას, პირიდინის თანაობისას და სინთეზირებულ იქნა 1,7-დიქლორ-1,7-დიჰიდრიდ-1,7-დიმეთილტეტრაფენილტეტრასილოქსანი, რომლის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციით 1,3-დიჰიდროქსიტეტრაფენილდისილოქსანთან მიღებულ იქნა 1,7-დიჰიდრიდ-1,7-დიმეთილოქტაფენილციკლოგექსასილოქსანი.

შესწავლილია 1,7-დიჰიდრიდ-1,7-დიმეთილოქტაფენილციკლოპექსანი-ლოქსანის კატალიზური დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციები 1,4-ბის(ჰიდროქსიდიმეთილსილილ)ბენზოლთან მორეაგირე კომპონენტების 1:1 თანაფარდობით სხვადასხვა ტემპერატურაზე 0,1% უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას. განსაზღვრულია რეაქციის რიგი, სიჩქარის კონსტანტები და აქტივაციის ენერგია. სინთეზირებული თანაპოლიმერები დახასიათებულია თერმოგრაფიკული, რენტგენოგრაფიული და გელშელწვეადი ქრომატოგრაფიული მეთოდებით.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Мукбანიани О.В., Инаридзе И.А., Ачелашвили В.А., Хананашвили Л.М.* Сообщ. АНГ, т.149, №3, с.76-79, 1994.
2. *Мукбანიани О.В., Ачелашвили В.А., Меладзе С.М., Хананашвили Л.М.* Сообщ. АНГ, т.149, №1, с.89-94, 1994.
3. *Mukbaniani O.V., Meladze S.M., Esartia I.G., Tkeshelashvili R.Sh., Kvelashvili N.G., Khananashvili L.M.* Intern J.Polym.Mater. N4, 1997, p.65-77.
4. *Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Inaridze I.A., Porchkhidze G.V., Koberidze Kh.E.* Eur.Polym.J. v.34, 3/4, 1998, p.581-584.
5. *Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Inaridze I.A., Porchkhidze G.V., Koberidze Kh.E.* Intern J.Polym.Mater., 1994 v.24, p.111-121.
6. *Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Esartia I.G., Khaduri S.D.* Intern. Journal of Polym. Mater., 1994, v.24, 1-4, p.131-199.
7. *Mukbaniani O.V., Karchkhadze M.G., Matsaberidze M.G., Achelashvili V.A., Khananashvili L.M., Kvelashvili N.G.* Intern. Journal of Polym. Mater. v.41, 1998, p.103-112.
8. *Мукбანიани О.В., Ногайдели А.И., Ткешелашвили Р.Ш., Накаидзе Л.И.* Труды Тбилисского Гос. Университета., т.167, 1976, ст.69-72.

ს. ჩიშვილასძე, ი. ელილაშვილი, ი. ლიტვინცევი. ნ. ხეცურიანი,
ლ. თოფურიძე, ბ. ბახტურიძე

1,2 ციკლოპექსანდოლის მიღება ციკლოპექსენის პროქსიდირებით

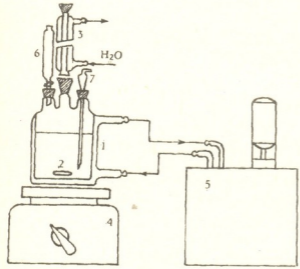
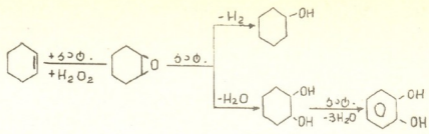
ციკლოლენფინური ნახშირწყალბადები ხასიათდებიან მაღალი რეაქციის უნარიანობით ქანგვით რეაქციებში, რაც საშუალებას იძლევა მათ საფუძველზე მიღებულ იქნეს მრავალი ქანგბადშემცველი ნაერთი: ოქსიდები, სპირტები, ალდეჰიდები, ფენოლები და სხვ. ერთ-ერთ ასეთ პროდუქტს მიეკუთვნება პიროკატეხინი, რომელიც ფართოდ გამოიყენება ეფექტური ინჰიბიტორების, პარფიუმერული და კვების მრეწველობაში გამოყენებული სურნელოვანი ნივთიერებების, ფარმაცევტული პრეპარატების მისაღებად.

პიროკატეხინის მიღების კლასიკური „ქლორჰიდრინული“ ხერხი, როგორც მოძველებული და ეკოლოგიურად მიუღებელი, პრაქტიკულად აღარ გამოიყენება. მოწოდებულია მისი მიღების ახალი მეთოდები, რომელთა შორის სამრეწველო პირობებში განხორციელებისათვის ერთ-ერთ პერსპექტიულად თვლიან ციკლოპექსენის ეპოქსიდირების კატალიზურ მეთოდს [1-3].

პიროკატეხინის მიღების ორიგინალური მეთოდი მოწოდებულ იქნა აშშ ფირმა "Halcon"-ის მიერ ციკლოპექსენის კატალიზური ეპოქსიდირების გზით. პროცესი ხორციელდება ორგანული ჰიდროპეროქსიდების და ცვალებადი ვალენტობის ლითონების (M_0 , V, W და სხვ.) შემცველი კატალიზატორების გამოყენებით [4]. შემდგომში ეს პრობლემა ფართო და მრავალმხრივი კვლევის ობიექტად იქცა [5,6].

აღნიშნული მიმართულებით კვლევების ჩატარებას და მით უმეტეს შედეგების წარმოებაში ჩანერგვას მნიშვნელოვნად ამუხრუჭებს გამოსავალი ნედლეულის - ციკლოპექსენის დეფიციტურობა და მაღალი ფასი. ამ თვალსაზრისით ყურადღებას იპყრობს მნიშვნელოვნად იაფი და ხელმისაწვდომი მეორადი პროდუქტის გამოყენების შესაძლებლობა. რუსთავის სბ „აზოტი“ ყოველწლიურად კაპროლაქტამის წარმოების კუბური ნარჩენების სახით ღებულობს 750-800 ტ ნარეგს, რომელიც სხვა პროდუქტებთან ერთად შეიცავს 18-20% ციკლოპექსენს. წინასწარი გაანგარიშებით აღნიშნული ნარევიდან ციკლოპექსენის გამოყოფა და გამოიყენება პიროკატეხინის მისაღებად პერსპექტიულია და მნიშვნელოვან ეკონომიკურ მოგებასთან იქნება დაკავშირებული.

ლაბორატორიულ პირობებში ჩატარებული კვლევის შედეგად რექტიფიციის ეფექტური მეთოდის და გამაუწყლოებელი აგენტების (Na_2SO_4 და NaA მარკის ცელოით) გამოყენებით ჩვენ შევძელით ამ ნარევიდან 99% სისუფთავის ციკლოპექსენის მიღება, რომელიც გამოყენებულ იქნა შემდგომი კვლევებისათვის.



სურ.1. კატალიზური ქანგვის დანადგარი

პიროკატენინის კატალიზური ეპოქსიდირების ხერხით მიღების ერთ-ერთ შუალედურ პროდუქტს მოყვანილი სქემის შესაბამისად წარმოადგენს 1,2-ციკლოპექსანდიოლი. ჩვენ მიზნად დავისახეთ აღნიშნული პროდუქტის მარტივი და სამრეწველო პირობებში განსახორციელებლად მისაღები მეთოდის დამუშავება ხელმისაწვდომი ნედლეულის და რეაგენტების გამოყენებით. ქვემოთ მოყვანილია ჩატარებული კვლევის შედეგები.

ციკლოპექსენის ეპოქსიდირებას ვაწარმოებდით რეაქტორში (სურ.1), რომელიც აღქურვილი იყო

საწვეთური ძაბრით, დეფლემატორით და ნიმუშის ასაღები პიპეტით. მორევა ხორციელდებოდა მაგნიტური სარეველის გამოყენებით. სარეაქციო ნარევი მუდმივი ტემპერატურის დასამყარებლად რეაქტორის ორმაგ კედლებს შორის ცირკულირებდა გამათბობელი წყალი თერმოსტატიდან. ტემპერატურა -75°C შერჩეული იყო ციკლოპექსენის დუდილის ტემპერატურის (83°C) გათვალისწინებით. გამხსნელად ვიყენებდით ეთილაცეტატს ან აცეტონიტრილს (სარეაქციო ნარევის 40%-ის მოცულობით), კატალიზატორად მოლიბდენის მჟავას $\text{-H}_2\text{MoO}_4$ ან მოლიბდენის აცეტილაცეტონატს $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, მაეპოქსიდირებელ აგენტად - ხელმისაწვდომ და იაფ წყალბადის ზეჟანგს. ჩატარებულ კვლევებში ციკლოპექსენის და წყალბადის ზეჟანგის თანაფარდობას ცვლიდით 3:1 - 10:1 ფარგლებში.

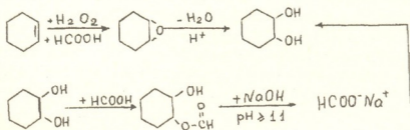
ცდის ჩასატარებლად რეაქტორს ვათავსებდით მაგნიტურ სარეველაზე, ვუერთებდით თერმოსტატს და ტემპერატურული რეჟიმის დამყარების შემდეგ რეაქტორში თანმიმდევრობით ვასხამდით წინასწარ გათვლილი რაოდენობით გამხსნელს, ციკლოპექსენს და კატალიზატორს. ვრთავდით სარეველას და ვაყენებდით ნარევის ინტენსიური მორევის პირობებში 20-25 წუთის განმავლობაში. ამის შემდეგ საწვეთური ძაბრიდან 30 წუთის განმავლობაში ვუმატებდით განსაზღვრული რაოდენობის 30%-იან H_2O_2 -ს. ცდის ხანგრძლივობას ცვლიდით 1-2 საათის ფარგლებში. წყალბადის ზეჟანგის კონცენტრაციის ცვლილებას ნარევი ვსაზღვრავდით იოდმეტრული მეთოდის გამოყენებით. რეაქციის პროდუქტების ანალიზს ვაწარმოებდით AXM-80 მარკის ქრომატოგრაფზე 120°C -ზე. სვეტის სიგრძე 2მ, დიამეტრი 3მმ, 15% პოლიეთილენგლიკოლი 2000 დაფენილი ქრომოსორბ W.



ჩატარებული ცდების შედეგად დადგინდა, რომ ციკლოჰექსენის სიჭარბე დადებითად მოქმედებს მიზნობრივი პროდუქტის - 1,2 - ეპოქსიციკლოჰექსანის გამოსავალზე. მაგალითად, ციკლოჰექსენის და H_2O_2 -ს შეფარდებისას 10:1 (კატალიზატორის კონცენტრაცია 0,06 მოლი, 1 მოლ H_2O_2 -თან) წყალბადის ზეჟანგის გარდაქმნის ხარისხი 1 საათის შემდეგ აღწევდა 80-85 %-ს, სელექტურობა მიზნობრივი პროდუქტის მიმართ - 80%-ს. ციკლოჰექსენის და წყალბადის ზეჟანგის კონცენტრაციების შეფარდების შედარებით დაბალი მნიშვნელობისას მცირდებოდა პროცესის სიჩქარე, ასევე შედარებით დაბალი იყო სელექტურობა. დადგენილ იქნა, რომ რეაქციის გამოსავლიანობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს გამოყენებული კატალიზატორის ბუნება და კონცენტრაცია.

ეპოქსიდირების პროცესის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევი გადაგვკონდა კოლბაში, ვუმატებდით 20-25 გ უწყლო Na_2SO_4 -ს და წყლის ფენას ვაცილებდით ორგანულ ნაწილს. წყლის ფენას 2-ჯერ ვრეცხავდით ეთილის ეთერით და გამონაწილოდ ვაერთებდით ორგანულ ნაწილთან. ნარევის ვეილტრავდით კატალიზატორის მოსაცილებლად, რის შემდეგაც ატმოსფერულ წნევაზე გადადენით მიმდევრობით ვაცილებდით ეთილის ეთერს და წყალს. დარჩენილი მასიდან დაბალი წნევის პირობებში (150 მმ Hg) გადადენით ვღებულობდით მიზნობრივ პროდუქტს. 1,2-ციკლოჰექსანდიოლის გამოსავალი აღწევდა 55-60%-ს, რაც ჩვენის აზრით შესაძლებელია გაზრდილ იქნას მიზნობრივი პროდუქტის გამოყოფის ხერხის სრულყოფით.

შესწავლილი იყო აგრეთვე 1,2 - ციკლოჰექსანდიოლის მიღების პროცესში კატალიზატორად ჭიანჭველმჟავის გამოყენების მიზანშეწონილობა. კვლევებს ვაწარმოებდით შემდეგ პირობებში: 2ლ მოცულობის ოთხეულიან კოლბაში, რომელიც აღჭურვილი იყო სარეველით, უკუშაბრით, თერმომეტრით, საწვეითი ძაბრით, ვასხავდით 400 მლ ჭიანჭველმჟავას და 200 მლ ციკლოჰექსენს. ეფექტური მორევის პირობებში ვიწყებდით წყალბადის ზეჟანგის დამატებას ისეთი სიჩქარით, რომ ტემპერატურა კოლბაში არ გაზრდილიყო $40-45^{\circ}C$ -ზე მეტად. კოლბის გადახურებას ვარეგულირებდით ყინულიანი აბაზანის გამოყენებით. სულ ვუმატებდით 300 მლ H_2O_2 -ს 2-2,5 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო მასის ინტენსიური მორევის პირობებში $45^{\circ}C$ -ზე წყალბადის ზეჟანგი სრულად იხარჯებოდა 4-5 სთ-ის განმავლობაში. წყლის და ჭიანჭველმჟავას მოცილებას სარეაქციო მასიდან ვახდენდით შემცირებული წნევის ქვეშ (50 მმ Hg). დარჩენილ მასას მორევის პირობებში ვუმატებდით 30%-იან Na-ის ჰიდროქსიდის ხსნარს სარეაქციო არეში $pH \geq 11$ შესაქმნელად, წარმოქმნილი ფორმიატების ჰიდროლიზის მიზნით ნარევს ვახურებდით $80-95^{\circ}C$ -ზე 1 სთ-ის განმავლობაში. ცდის ბოლოს ხსნარს ვაცივებდით და ქარბ ტუტეს ვანეიტრალვდით მარილმჟავის დამატებით. ზემოაღნიშნულ პირობებში 1,2 - ციკლოჰექსანდიოლის მიღება ხორციელდება შემდეგი გზით:



მიზნობრივი პროდუქტის გამოყოფას ვახდენდით ექსტრაქციით, ეთილაცეტატის გამოყენებით. სარეაქციო კოლბაში ვამატებდით 400 მლ ეთილაცეტატს და 10 წთ-ის განმავლობაში ვახდენდით ინტენსიურ მორევას 35-45°C-ზე. შემდგომ ნარევი გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში. გაყოფის შემდეგ წყლის ფენას ვაბრუნებდით რეაქტორში და ამ ოპერაციას ვიმეორებდით 3-5-ჯერ (სულ ვიყენებდით 1,5-2,0 ლ ეთილაცეტატს). მიღებულ ყველა ორგანულ ექსტრაქტებს ვაერთებდით და ვაორთქლებდით 300-400 მლ მოცულობამდე. 0-5°C-მდე გაცივების შემდეგ წარმოქმნილ კრისტალებს ვფილტრავდით. დედა-ხსნარს ვაორთქლებდით 100-200 მლ-მდე და მისი შემდგომი გაცივებით ვიღებდით მიზნობრივ პროდუქტს. პროდუქტს ვაშრობდით ჰაერზე. ასეთი გზით 1,2 -ციკლოპექსანდიოლის გამოსავალმა შეადგინა 170-180 გ (თეორიული 75-80%).

ამგვარად, გამოვლენილია და შესწავლილი სამრეწველო კუბური ნარჩენებიდან ციკლოპექსენის მიღების შესაძლებლობა. შემუშავებულია ციკლოპექსენის კატალიზური ეპოქსიდირებით 1,2 -ციკლოპექსანდიოლის მიღების პირობები.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ.მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და
ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 24.11.1997

С. А. ЧИКВИНИДЗЕ, И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ,
И. Ю. ЛИТВИНЦЕВ, Н. Т. ХЕЦУРИАНИ, Л. Ф. ТОПУРИДЗЕ,
Г.Ш. БАХТУРИДЗЕ

ПОЛУЧЕНИЕ 1,2-ЦИКЛОГЕКСАНДИОЛА ЭПОКСИДИРОВАНИЕМ ЦИКЛОГЕКСЕНА

Р е з ю м е

Выявлена возможность получения циклогексена из отходов производства капролактама ПО "Азот" (г. Рустави). С использованием четкой ректификации и обезвоживания (Na_2SO_4 , цеолит марки NaA) получен циклогексен 99,0% чистоты. Разработан метод получения 1,2-циклогександиола каталитическим окислением циклогексена.

OBTAINING OF 1,2-CYCLOHEXENENDIOLES THROUGH EPOXIDATION OF CYCLOHEXENE

Summary

The possibility of receipt of cyclohexene from the wastes of production of capolactame at Production Association "Azot" (Rustavi, Georgia) is shown. Cyclonexene of 99.0% purity was obtained by the use of accurate rectification and dewatering (over Na_2SO_4 , zeolite NaA). Method of obtaining of 1,2-cyclohexenediole is elaborated through catalytic oxidation of cyclohexene.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Глазырина И. И., Кошель Г. Н., Фаберов М. И. Сб. Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 1, Изд. Казанского хим.-технол. ин-та, 1972, стр. 82.
2. Паушкин Я. М., Низова С. А., Щербаненко Б. Т. ДАН БССР, 1970, 16, 45.
3. Паушкин Я. М., Низова С. А., Щербаненко Б. Т. Нефтехимия, 1970, 10, 698.
4. Патент США 3452055 (1966), РЖХим, 12Н263(П), 1970.
5. Толстикова Г. А. Реакции гидроперекисного окисления, М.: Наука, 1976.
6. Баевский М. Ю., Егоренков А. А., Литвинцев И. Ю., Сапунов В. Н. А. С. 1110779, 1981, Б. И. 32, 1984.

УДК 668 . 811

Г.Г. ЧИРАКАДZE, Э.Н. ЭЛИЗБАРАШВИЛИ,
 А.Н. ШУБИТИДZE

**АЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ МАЛОАКТИВНЫХ
 АЗОСОСТАВЛЯЮЩИХ**

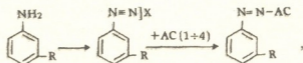
В тонком органическом синтезе реакции diazотирования и азосочетания занимают важнейшее место, так как, кроме имеющих известное, устойчивое и постоянно расширяющееся применение конечных продуктов – синтетических красителей, охватывают широкий ассортимент полупродуктов, включающих практически весь арсенал реакций ароматических соединений [1,2].

Тем не менее, широко используемый и фактически единственный классический метод получения азокрасителей – метод Грисса имеет существенные недостатки, в основном связанные с низкой активностью многих потенциальных азосоставляющих, а также с низкой растворимостью в воде большинства исходных реагентов, что существенно ограничивает ассортимент азокрасителей и, соответственно, сферу их применения.

В настоящем исследовании с целью расширения ассортимента синтетических красителей их синтез осуществлен в условиях нетрадиционного азосочетания в неполярных органических растворителях в присутствии межфазных катализаторов (МФК) с использованием азосоставляющих сильной или слабой активности, с которыми реакция азосочетания в классических условиях не протекает или протекает с низкими выходами.

Для сопоставительного анализа полученных результатов реакция азосочетания была проведена в условиях Грисса.

Общая схема синтеза представлена ниже:



где R=NO₂(I), CH₃(II); X=Cl⁻, BF₄⁻; AC= 2-гидроксинафталин(1), N, N-диметиланилин(2), 1-бром-2-метоксинафталин(3), хризен(4). Азосочетание проводится в неводных и водных средах. Диазокомпоненты (DC) сильной (I) и слабой (II) активности. Азокомпоненты (AC) сильной (1,2) и слабой (3,4) активности.

Диазокомпоненты получены по методу Грисса и Барта; азосочетание в неполярных органических растворителях (1,2-дихлорэтан, хлороформ) проводилось в присутствии МФК хлорида бензилтриметиламмония (ДТМАС), бромида n-додецилтриметил-

аммония (ВТМАВ), 4-н-додецилбензолсульфоната натрия (DBSNa) [4-6].



За ходом реакции следили методом ТСХ. Синтезированные красители очищались методом колоночной хроматографии на силикагеле L 100-250 с использованием в качестве элюента бензола и этилацетата (10:1). Строение красителей подтверждено спектрофотометрическими методами (УФ, ИК), а также элементным и функциональным анализами.

Результаты и их обсуждение

Реакции азосочетания диазосоставляющих I и II в классических условиях (водный раствор нитрита натрия, соляная кислота, 0-5⁰С) протекают исключительно с азосоставляющими сильной активности (1) и (2); выход образующихся красителей (Кр.), как правило, превышает 80% (Кр. 1,5,12,16^{*}); реакция чувствительна к нарушению температурного режима, рН реакционной среды, четкой последовательности добавления реагентов.

При использовании азосоставляющей слабой активности (3) выход красителя при азосочетании с диазосоставляющей I снижается до 4%, а при использовании II - азосоединение практически не образуется (Кр. 8, 17). Реакция азосочетания с хризенном не протекает во всех описанных случаях (Кр. 12, 19).

При использовании МФК четвертичных аммонийных оснований реакция азосочетания между диазо- и азосоставляющими сильной активности протекает быстро и в водных растворах, и азокрасители в обоих случаях образуются со сравнимыми выходами (Кр. 2,3 и 6). Следует учитывать, что выход красителей в данном случае зависит от активности азосоставляющих. Так, снижение выхода Кр.2, по сравнению с Кр.1, связано с тем, что 2-гидрокси-нафталин в растворе хлороформа участвует в реакции сочетания в молекулярной, а не характерной для традиционно используемых водно-щелочных растворов более активной ионной форме (нафтолят-ион).

Наибольший интерес при использовании МФК представляет возможность синтеза азокрасителей с использованием азосоставляющих слабой активности - 3,4. Так, краситель I → 4, как это видно из рис.1, не образующийся в водных растворах, в данном случае синтезируется с выходом 35%. Следует отметить, что в растворе хлороформа диазосоставляющая используется исключительно в виде нерастворимых тетрафторборатов 3-нитрофенилдиазония и 3-метилфенилдиазония, и реакции обмена с хлоридом бензилтриметиламмония обеспечивают их полное растворение в хлороформе, что, в свою очередь, значительно повышает активность реагента и, соответственно, способствует успешному протеканию реакции азосочетания с азосоставляющими слабой активности. И в данном случае, выход синтезиро-

* Номера красителей приведены в таблице 1

Условия синтеза и свойства азокрасителей, полученных в водных растворах (без катализатора) и органических растворителях

№	Краситель	Катализатор	t, ч	Выход, %	λ_{max} , нм/ε	R _f
1	I → 1	-	2	85.8	480/9608	0.644
2	I → 1	BTMAC	2	68.3	480/9608	0.644
3	I → 1	DTMAB	2	68.0	480/9608	0.644
4	I → 1	DBSNa	2	71.7	480/9608	0.644
5	I → 2	-	2	83.3	445/10111	0.778
6	I → 2	DTMAB	2	85.2	445/10111	0.778
7	I → 2	DBSNa	2	89.0	445/10111	0.778
8	I → 3	-	24	4.0	580/9700	0.630
9	I → 3	BTMAC	4	49.5	580/9700	0.630
10	I → 3	DTMAB	4	49.0	580/9700	0.630
11	I → 3	DBSNa	3	50.9	580/9700	0.630
12	I → 4	-	48	-	-	-
13	I → 4	DTMAB	8	35.5	525/8300	0.560
14	I → 4	DBSNa	6	37.3	525/8300	0.560
15	II → 1	-	3	79.4	475/9400	0.630
16	II → 2	-	3	80.5	435/8500	0.718
17	II → 3	-	24	-	-	-
18	II → 3	DTMAB	4	46.8	460/6240	0.550
19	II → 4	-	24	-	-	-
20	II → 4	BTMAC	9	30.0	438/6620	0.510

Наиболее интересные результаты в условиях эксперимента получены при использовании МФК типа арилсульфонатов. В данном случае реакцию азосочетания можно проводить как в органических растворителях, так и в водно-органических системах. В последнем случае появляется возможность использовать

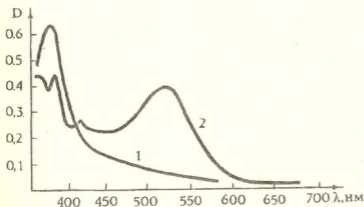


Рис. 1. Электронный спектр азокрасителя 3-нитрофенилазохризена, синтезируемого в водном растворе (1) и в растворе хлороформа (2) в присутствии бромистого н-додецилтриметиламмония

дiazосоставляющие не только в виде тетрафторборатов, но и в более доступной форме хлоридов. Благодаря реакции ионного обмена между н-додецилбензолсульфонатом натрия с diazosоставляющей образуется ионная пара, которая переходит в органическую фазу. Значительно более слабая полярность 1,2-дихлорэтана

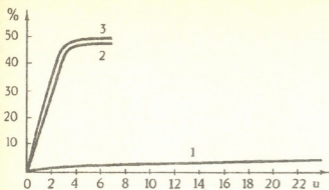
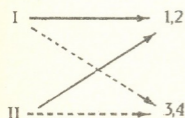


Рис.2. Весовой выход азокрасителя 4-(3-нитрофенилазо)-1-бром-2-метоксинафталина в водной (1) и неводных средах в присутствии DTMAВ (2) и DBSNa (3)

проводить и при повышенной температуре, вплоть до 25°C , что, вероятно, связано с относительно высокой стойкостью иона диазония, связанного с анионом арилсульфоната, содержащего относительно высокомолекулярный радикал додецила. Реакция азосочетания между диазо- и азосоставляющими сильной активности, как и в описанных выше случаях, протекают быстро и с высокими практическими выходами. Представляет значительный практический интерес возможность осуществления синтеза азокрасителей с использованием азоконпонент слабой активности (рис.2). Как и в случае четвертичных аммонийных оснований, выход азокрасителей высок, но продолжительность синтеза сокращается до 20-25%.



ДС и АС (I→1,2) и слабой (II→3,4) активностей

Проведение реакции азосочетания в двухфазных системах (вода-хлороформ, вода-1,2-дихлорэтан) в присутствии межфазных катализаторов хлорида бензилтриметиламмония (BTMAC), бромида *n*-додецилтриметиламмония (DTMAВ), 4-*n*-додецилбензолсульфоната натрия (DBSNa) позволяет использовать трудно сочетаемые азосоставляющие (1-бром-2-метоксинафталин и хризен, что приводит к образованию новых азокрасителей, технические свойства которых отвечают требованиям государственных стандартов.

Пунктирные линии на схеме указывают новые направления реакций азосочетания с применением азосоставляющих слабой активности, которые проводятся в неводных средах и в присутствии BTMAC, DTMAВ и DBSNa

по сравнению с водой способствует распаду ионной пары, и освобождающийся ион диазония легко вступает в реакцию сочетания с находящимися в органической фазе 1-бром-2-метоксинафталином или хризеном. Следует отметить, что реакцию азосочетания в данном случае, в отличие от традиционно используемого охлаждения до $-0-5^{\circ}\text{C}$, возможно

აზოსაღებრები სუსტი აქტიურობის აზოკომპონენტებისაგან

რეზიუმე

შესწავლილია არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელებში დიაზოკომპონენტების სუსტი აქტიურობის აზოკომპონენტებთან (1-ბრომ-2-მეთოქსინაფთალინი, ქრიზენი) აზოშეუღლების რეაქციის ახალი მიმართულება.

აზოსაღებრები სინთეზირებულია კარგი გამოსავლიანობით ფაზათაშორისი კატალიზატორების (ბენზილტრიმეთილამონიუმის ქლორიდი (BTMAC), ნ-დოდეცილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდი (DTMAB), ნატრიუმის 4-ნ-დოდეცილბენზოლსულფონატი (DBSNa)) თანაობისას.

G. CHIRAKADZE, E. ELIZBARASHVILI,
A. SHUBITIDZE

AZO DYES FROM THE LOW ACTIVE AZO COMPONENTS

Summary

The new direction of azo coupling of diazocomponents with low-active azo components (1-bromo-2-methoxynaphthalene and chrysene) in non-polar solvents (chloroform, 1,2-dichloroethane) has been studied.

High yield of azo dyes is observed in the presence of phase transfer catalysts: benzyltrimethylammonium chloride (BTMAC), n-dodecyltrimethylammonium bromide (DTMAB) and sodium 4-n-dodecylbenzenesulphonate (DBSNa).

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Ayyanger N. R. Srinivasn K. V.* Colourage, 1989, 39, 300-304.
2. *Степанов Б. И.*, Введение в химию и технологию органических красителей. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984, 304-438.
3. *Стовповой П. А., Багал И. Л., Ельцов А. В.*, Ж. орган. химии., 1991, 4, 61, 985-991.
4. *Родионов В. М., Богословский Б. М., Федорова А. М.* Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей. М-Л.: ГНТИХЛ, 1948, 108-148.
5. *Juri P. N., Bartch R. A.*, J. Org. Chem., 1979, 44, 1, 143-145.
6. *Ellwood M., Griffiths J. J. C. S.* Chem. Comm., 1980, 181-183.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Т.Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, В.Г. ЦИЦИШВИЛИ,
А.Г. ЭПРИКАШВИЛИ, Н. М. ДОЛАБЕРИДЗЕ,
М.Г. ЗАУТАШВИЛИ,

**ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТОГО
АДСОРБЕНТА СЕМЕЙСТВА M41S В ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

В практике газо-адсорбционной хроматографии в последнее время находят широкое применение синтетические и природные цеолиты, которые характеризуются наличием молекулярно-ситовых свойств [1,2].

Обычно это цеолиты типа А, X и мордениты, для которых размер входного окна, ведущего в поры, изменяется в диапазоне 3–9Å. Поэтому в большинстве случаев они могут быть использованы для разделения смесей таких соединений, молекулы которых в состоянии проникнуть в поры вышеуказанных адсорбентов.

Разработка новых мезопористых материалов делает возможным их использование для разделения смесей, состоящих из более крупных молекул, характеризующихся наличием больших, кинетических диаметров, в частности полиядерных ароматических соединений. Осуществление хроматографического разделения вышеуказанных смесей в настоящее время является сложной, трудноразрешимой аналитической задачей [3].

В настоящей работе предпринята первая попытка использования синтезированного нами мезопористого адсорбента для хроматографического разделения смесей, состоящих из некоторых моно- и бициклических ароматических соединений.

Согласно методикам, разработанным и предложенным в работах [4-7], нами был синтезирован мезопористый сорбент из семейства M41S. Исходным материалом служили: силикат натрия, свежеприготовленный алюминат натрия, 96,1%-ная серная кислота и дистиллированная вода. В результате смешивания этих соединений получали гель, в который для его целенаправленной структуризации был добавлен бромид цетиламиния (шаблон).

Структуризация геля (кристаллизация) осуществлялась в сосуде из тефлона при температуре 98–100⁰С в течение 6-7 дней.

После окончания процесса кристаллизации осадок отмывался от маточного раствора декантацией при комнатной температуре,

а затем промывался на воронке Бюхнера с целью удаления остаточного геля.

Удаление шаблона осуществлялось нагреванием до температуры $\sim 540^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа в потоке азота и шести часов – в потоке гелия. В результате был получен мезопористый материал с диаметром каналов приблизительно $\sim 40\text{Å}$, т.е. новый адсорбент, обладающий молекулярно-ситовыми свойствами.

Хроматографический эксперимент осуществлялся на хроматографе марки ЛХМ 8МД, мод. 3. Длина колонки 1м, диаметр - 3мм. Температура колонки менялась в диапазоне $200-250^{\circ}\text{C}$. Температура испарителя 350°C . Детектор – пламенно-ионизационный. В качестве газа-носителя были использованы азот и двуокись углерода, расход которых менялся в диапазоне $10-50\text{ мл/мин}$.

Мезопористый материал был использован в варианте поверхностно-слоистого адсорбента, т.е. наносился в виде пудры на поверхность твердого носителя – Целит-545 (зернение 50/60 меш) по методике, указанной в работе [8]. Режим активации: 300°C в течение одного часа в токе инертного газа-азота. В качестве модельных смесей были использованы моноциклические (бензол, пиридин, изомеры пиколина) и бициклические (нафталин, хинолин, изохинолин и 8-метилхинолин) ароматические соединения.

Следует отметить, что компоненты анализируемой смеси элюируются в последовательности, соответствующей их температурам кипения, за исключением пары нафталин-пиридин. По-видимому, наличие азота в структуре пиридина приводит к определенным взаимодействиям с поверхностью адсорбента и вследствие этого росту времен удерживания этого соединения.

Близкие времена удерживания α , β , γ пиколинов, а также хинолина-изохинолина, указывают на то, что их разделение на этом сорбенте не осуществимо.

Использование такого газа-носителя, как двуокись углерода, который также выполняет, по-видимому, роль вытеснителя, приводит к значительному уменьшению времен удерживания всех исследованных соединений по сравнению с азотом.

Выявлено влияние скорости газа-носителя на асимметричность пиков отдельных соединений. Показано, что в диапазоне $10-50\text{ мл/мин}$, при температуре колонки 200°C , наиболее оптимальной скоростью является 20 мл/мин .

Как показали исследования, использование двуокиси углерода в качестве газа-носителя способствует получению более симметричных пиков элюирования ($K_{ac} \sim 0,67-0,78$), по сравнению с использованием газа-азота ($K_{ac} \sim 0,60-0,67$).

Расчет коэффициентов разделения отдельных пар соединений показал, что повышение температуры нагрева колонки от 200°C до 250°C способствует улучшению степени их разделения, причем природа газа-носителя оказывает значительное влияние на ха-

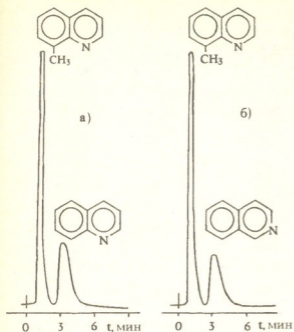


Рис. 1. Хроматограммы разделения некоторых пар изомеров хинолина на исследованном сорбенте семейства M41S.
 а) 8-метилхинолин-хинолин;
 б) 8-метилхинолин-изохинолин

раक्टर разделения. В большинстве случаев применение газа-носителя — двуокиси углерода — улучшает степень их разделения. Такая близкая по своей природе бинарная смесь, как 8-метилхинолин-хинолин, полностью разделяется при температуре колонки 200⁰С, при использовании в качестве газа-носителя двуокиси углерода (расход газа-носителя 20 мл/мин) (рис. 1).

Расчет критерия равномерности Δ для многокомпонентной смеси [8] показывает (табл. 1), что повышение температуры нагрева колонки от 200⁰ до 250⁰С не только способствует улучшению разделения смеси, но также позволяет разделить большее количество компонентов. Природа газа-носителя оказывает

Т а б л и ц а 1

Сравнение критериев равномерности (Δ) разделения многокомпонентных модельных смесей на исследованном сорбенте (модельная смесь-девятикомпонентная система, в скобках приведены соединения, которые не разделяются и вымываются единым пиком)

Модельная смесь	Температура колонки, °С	Критерий равномерности	
		Газ-носитель	
		азот	двуокись углерода
(бензол + нафталин)-пиридин-(α -пиколин + β -пиколин + γ -пиколин)-8-метилхинолин-(хинолин + изохинолин)	200	0,012	0,017
бензол-нафталин-пиридин-(α -пиколин + β -пиколин + γ -пиколин)-8-метилхинолин-(хинолин+изохинолин)	230	0,028	0,088
бензол-нафталин-пиридин-(α -пиколин + β -пиколин + γ -пиколин)-8-метилхинолин-(хинолин+изохинолин)	250	0,073	0,16



значительное влияние на величину критерия равномерности (Δ).
 В данном случае использование газа-носителя двуокиси углерода почти в два раза увеличивает величину критерия равномерности.

Таким образом, предварительное исследование показало большую перспективность применения мезопористых материалов в хроматографии.

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

Поступило 25.10.1998

თ. ანდრონიკაშვილი, ვ. ციციშვილი, ლ. მკრიკაშვილი,
 ნ. დოლაბერიძე, მ. ზაუტაშვილი

**მეზოფორული ადსორბენტის M41S გამოყენების
 შესაძლებლობა აირად ქრომატოგრაფიაში**

რეზიუმე

პირველად იქნა შესწავლილი მეზოფორული (შესასვლელი ფანჯრების ზომა 40Å) მოლეკულურ-საცრული მასალების ადსორბციულ-დაყოფითი თვისებები.

მოდელურ სისტემად გამოყენებული იყო მონო- და ბიციკლური არომატული ნაერთები.

ნაჩვენებია, რომ ამ სისტემების დაყოფითი თვისებები მნიშვნელოვანწილად დამოკიდებულია ქრომატოგრაფიული სვეტის ტემპერატურაზე, აირ-მატარებლის ბუნებასა და სიჩქარეზე.

THE USE OF MESOPOROUS M41S ADSORBENT IN GAS CHROMATOGRAPHY

Summary

The adsorptive and separative properties of mesoporous (aperture $\sim 40\text{\AA}$) molecular-sieve materials are first studied.

Mono- and bicyclic aromatic substances are used as test systems.

It is shown that separative properties of the system depend significantly on the chromatographic column temperature as well as on the carrier gas nature and flow-rate.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *A. Dyer*, Separation Science and Technology, 1976, 13, 6, 501-506.
2. *T. G. Andronikashvili, G. V. Tsitsishvili*, Journal of Chromatography, 1984, 292, 3-8.
3. *G. N. Sanini, B. Shaikh, W. L. Zielinki, Jr.* Journal of Chromatography, 1977, 132,1, 136-139.
4. *C. T. Kresge, M. E. Leonowisz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. B. Beck*, Nature, 1992, 359, 710-712.
5. *J. S. Beck, J. C. Vartuli, M. E. Leonowisz, C. T. Kresge, K. D. Schmidt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker*. J. Amer. Chem. Soc., 1992, 114, 10834-10843.
6. *J. S. Beck*, US Patent No. 5057296 (1991); *C. T. Kresge, M. E. Leonowisz, W. J. Roth, J. C. Vartuli*, US Patent No. 5098684 (1992), 5102643 (1992); *J. S. Beck, C. T. W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowisz, W. J. Roth, J. C. Vartuli*, US Patent No. 5108725 (1992).
7. *O. Franke, J. Rathonsky, G. Schulz-Ekloff, J. Starek, A. Zukal*. New mesoporous titanosilicate molecular sieve. Zeolites and Related Microporous Materials: Study of the Art, 1994. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 84, 77-84.
8. *T. G. Andronikashvili, L. G. Eprikashvili, Z. G. Eprikashvili*. Chromatographia, 1997, 46, 3/9, 156-160.

T. ANDRONIKASHVILI, L. EPRIKASHVILI, M. DZAGANIA,
M. ZAUTASHVILI, N. PIRTSKALAVA

SEPARATION OF CLOSELY RELATED SYSTEMS BY GAS-CHROMATOGRAPHY

One of most complex tasks of modern analytical chemistry is the separation of isomeric organic compounds, which often hardly and in some cases cannot at all be separated by different physicochemical methods [1].

In gas-chromatography this is performed only by means of selection of stationary phases and chromatographic column temperature. Availability of efficient separation of different groups of isomers is achieved by correct selection of stationary phases, and respectively by the various forms of intramolecular interactions of the system: adsorbate-stationary phase.

According to it not only accuracy of separation but also the order of elution of separate components can be changed [2, 3]. As seen from these papers by means of gas-liquid chromatography simultaneous separation of comparatively simple mixtures consisting of three-six components can be accomplished.

Earlier, we offered a method of separation of more complex mixtures of isomers, based on the use of chromatographic columns combined in series and packed respectively with stationary phases (GLC) and molecular sieves [4, 5]. The latter reveal definite selectivity to para-isomers and thus increase resolution capacity of chromatographic columns.

But it is also known that in the High Performance Liquid Chromatography the character and accuracy of separation of the mixtures to be analyzed, are in principle conditioned by the nature of the mobile phase [6, 7].

In gas-chromatography the effect of the influence of the nature of a carrier-gas is comparatively scarcely studied, although there are single works confirming the effect of the nature of a carrier-gas on the value of the retention volumes of some compounds and on the symmetry of separation curves [8, 9].

In the present paper the influence of the nature of carrier-gas, and namely the nature of He, N₂, Ar and CO₂ on the character of separation of benzene derivatives is studied.

Experiments were conducted on the Chromatograph "Chrom-4" (Laboratori Pristroje, Brno, Czechoslovakia). Two consecutively combined columns, filled with an adsorbent characterized by molecular-sieve indices and with stationary liquid phase, correspondingly, formed a working column. The first column - 0,1 m length, 4 mm diameter, was packed with the surface layer sorbent [9] (powdered Silicalite-1 was packed on the solid carrier Celite-545 grains of 50/60 mesh), and the second 3,0 m length column was filled

with the 10% stationary phase 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy) propane (TCEP) packed on the solid carrier Celite-545. Silicalite-1 is a microporous crystal line molecular sieve with remarkable hydrophobic properties, the input windows of this adsorbent are in the range of 0,60-0,65nm [10]. This sorbent is characterized by definite selectivity towards para-isomeric organic compounds. To compare resolution capacities of columns the experiment was carried out on 0,5 m and 3,0 m chromatographic columns filled with Silicalite-1 packed on Celite-545 (surface layer sorbent) and stationary phase TCEP, packed on Celite-545 accordingly. The chromatographic column temperature was 160-200°C. The experiment was carried out in the isothermal regime. The carrier gas flow rate was 20 ml/min.

In Table 1 retention times of 16 compounds, including 15 isomers of benzene derivatives are given when helium and carbon dioxide were used as carrier gases.

The experiments performed on the columns filled with Silicalite-1 showed their clearly expressed selectivity to p-isomer compounds compared with that of o- and m-isomers, which practically are not adsorbed over this sorbent. Somewhat exception to the rule are retention times of m- and o-cresols and m-, o-dibromobenzenes, which, apparently, due to configuration of their molecules and certain activity can be adsorbed on the external surface of the silicalite, which leads to the increase in retention times compared with those of o- and m-isomers of xylene, chlortoluene and dichlorbenzene. The fact of adsorption in the pores of silicalite of p-isomers of benzene derivatives is proved by high asymmetry of the corresponding peaks (Table 2) compared with that of o- and m-isomers. A definite role in the process of chromatography is played by the nature of a carrier gas. As seen from Table 1, the retention times are smaller on the columns where CO₂ is used instead of He as a carrier gas. But we can see from Table 2 that with the increase in molecular mass of the carrier gas He-N₂-Ar-CO₂ the symmetry of peaks increases. Apparently heavy molecules of the carrier-gas act not only as an eluent but also as a displacer, which leads to greater symmetry of separation curves.

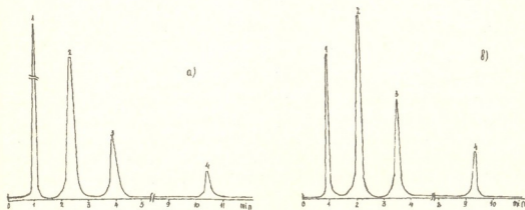


Fig. 1. Chromatographic separation of para isomers on 0.5 m column packed with Silicalite-1 on Celite 545. $T_b = 200^\circ\text{C}$; 1-p-xylene; 2. p-chlorotoluene; 3. p-dichlorobenzene+p-cresol; 4. p- dibromobenzene
Carrier gas flow rate is 20ml/min: a) carrier gas - He; b) carrier gas - Ar

Retention times of isomeric benzene derivatives (sec.)

No	Analyte	Column packing Silicalite-1		Analyte	Column packing Stationary phase TCEP		Analyte	Column packing Silicalite 1 + TCEP	
		Carrier gas			Carrier gas			Carrier gas	
		He	CO ₂		He	CO ₂		He	CO ₂
1	Benzene	15	11	Benzene	54	48	Benzene	89	42
2	m-xylene	15	12	p-xylene	64	56	m-xylene	94	76
3	o-xylene	15	12	m-xylene	66	58	o-xylene	105	87
4	m-dichlorobenzene	15	12	o-xylene	72	63	p-xylene	116	98
5	m-chlorotoluene	16	13	o-chlorotoluene	86	75	o-chlorotoluene	128	103
6	o-chlorotoluene	17	14	p-chlorotoluene	86	75	m-chlorotoluene	132	108
7	o-dichlorobenzene	26	23	m-chlorotoluene	87	77	m-dichlorobenzene	159	134
8	p-xylene	57	50	m-dichlorobenzene	99	86	p-chlorotoluene	193	134
9	p-chlorotoluene	148	133	p-dichlorobenzene	107	94	o-dichlorobenzene	200	159
10	o-cresol	165	149	o-dichlorobenzene	125	110	p-dibromobenzene	308	262
11	m-cresol	165	149	p-dibromobenzene	231	203	o-dibromobenzene	500	444
12	o-dibromobenzene	195	178	o-cresol	596	528	p-dichlorobenzene	861	680
13	m-dibromobenzene	225	204	o-dibromobenzene	637	564	m-dibromobenzene	1047	954
14	p-cresol	230	208	p-cresol	795	705	o-cresol	1431	1295
15	p-dichlorobenzene	231	208	m-cresol	822	729	m-cresol	1477	1317
16	p-dibromobenzene	620	562	m-dibromobenzene	841	745	p-cresol	1508	1322

Figure 1 shows a chromatogram of separation of a mixture of p-xylene, p-chlorotoluene, p-dichlorobenzene, p-cresol, p-dibromobenzene. Due to identity of retention times of p-cresol and p-dichlorobenzene these two components can not be separated. Peaks on the chromatogram are more symmetric for the case when Ar is used as a carrier gas. P-isomers from the column packed with Silicalite-1 are eluted in the order corresponding to their boiling temperature.

Experiments carried out on the column filled with the stationary phase (TCEP) that is by the GLC, showed absolute alternation of elution order of some components: p-isomers are eluted earlier than the respective o- and

Components	Silicalite - 1				TCEP				Silicalite-1+TCEP			
	Column packing Column T=200°C				Column packing Column T=200°C				Column packing Column T=200°C			
	He	N ₂	Ar	CO ₂	He	N ₂	Ar	CO ₂	He	N ₂	Ar	CO ₂
o-xylene	0.70	0.75	0.8	0.85	0.58	0.60	0.64	0.67	0.60	0.65	0.68	0.73
m-xylene	0.70	0.75	0.8	0.85	0.60	0.64	0.67	0.70	0.64	0.67	0.70	0.75
p-xylene	0.64	0.70	0.75	0.78	0.64	0.67	0.73	0.73	0.58	0.64	0.67	0.70
o-dichlorobenzene	0.65	0.71	0.78	0.80	0.53	0.55	0.57	0.60	0.54	0.58	0.63	0.65
m-dichlorobenzene	0.70	0.75	0.8	0.85	0.57	0.58	0.63	0.64	0.55	0.60	0.65	0.67
p-dichlorobenzene	0.43	0.45	0.50	0.55	0.55	0.57	0.60	0.63	0.53	0.57	0.60	0.63
o-dibromobenzene	0.53	0.58	0.64	0.67	0.43	0.45	0.50	0.55	0.50	0.55	0.60	0.63
m-dibromobenzene	0.50	0.55	0.60	0.64	0.33	0.40	0.43	0.45	0.43	0.45	0.50	0.55
p-dibromobenzene	0.34	0.41	0.50	0.55	0.50	0.53	0.55	0.57	0.48	0.50	0.55	0.60
o-cresol	0.54	0.60	0.65	0.70	0.48	0.45	0.50	0.55	0.40	0.45	0.50	0.55
m-cresol	0.54	0.60	0.65	0.70	0.34	0.41	0.45	0.48	0.34	0.41	0.48	0.50
p-cresol	0.48	0.50	0.55	0.60	0.40	0.43	0.48	0.50	0.33	0.40	0.45	0.50

m-isomers, taking place over majority of stationary phases most frequently used in gas chromatography [1-3, 11]. Close values of the retention times of the studied compounds do not enable us to achieve complete separation of multicomponent mixture. We had incomplete separation of only eleven component systems of mixtures of ortho- and meta-isomeric compounds of benzene derivatives. While using heavier carrier gases more symmetric separation curves are obtained (Fig. 2) and values of criterion of uniformity are slightly increased. The term "criterion of uniformity" characterizes the distribution of peaks in the chromatogram and is analogous to the selectivity coefficient in the case of multicomponent mixture [5].

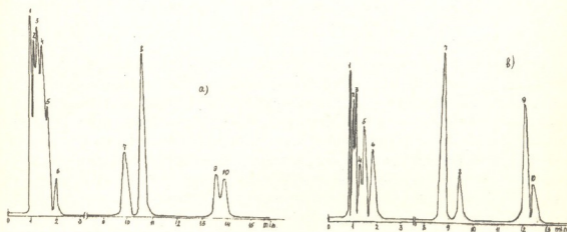


Fig. 2. Chromatographic separation of 11-component system of o- and m-isomers of benzene derivatives on 3 m column packed with 10% TCEP on Celite 545. $T_b = 160^\circ\text{C}$; carrier gas flow rate 20 ml/min: a) carrier gas - He; b) carrier gas - CO₂. 1. benzene; 2. m-xylene; 3. o-xylene; 4. o+m-chlorotoluene; 5. m-dichlorobenzene; 6. o-dichlorobenzene; 7. o-cresol; 8. o-dibromobenzene; 9. m-cresol; 10. m-dibromobenzene.

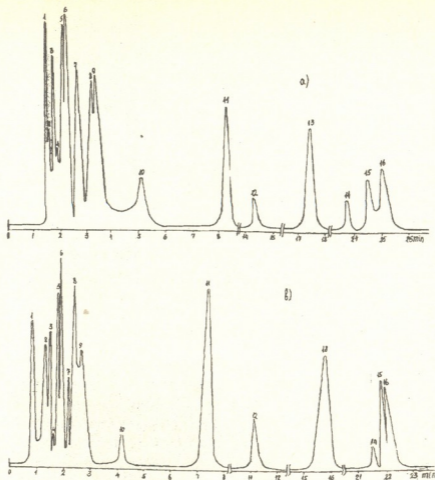


Fig. 3. Chromatographic separation of 16-component system of benzene derivatives on 3.1m column packed with Silicalite-1 on Celite 545 (0.1m) and 10% TCEP on Celite 545 (3.0m) $T_b = 160^\circ\text{C}$, carrier gas flow rate - 20 ml/min.
 1. benzene; 2. m-xylene; 3. o-xylene; 4. p-xylene; 5. o-chlorotoluene; 6. m-chlorotoluene; 7. m-dichlorobenzene; 8. p-chlorotoluene; 9. o-dichlorobenzene; 10. p-dichlorobenzene; 11. o-dibromobenzene; 12. p-dibromobenzene; 13. m-dibromobenzene; 14. o-cresol; 15. m-cresol; 16. p-cresol. Carrier gas flow rate - 20 ml/min: a) carrier gas - He; b) carrier gas - CO_2 .

Application of the combined columns acting on the principle of gas-liquid chromatography and molecular-sieve effect of a sorbent-Silicalite - I enable us to some degree to improve separation of similar mixtures. In the given case, unlike the column working according to the version of GLC, the sequence of elution of components was changed. In most cases o- and m-isomers are eluted earlier than corresponding p-isomers. Exception is the order of elution of isomers of dibromobenzene: ortho-para-meta. Apparently, in this case the influence of the stationary phase nature is prevailing over the molecular-sieve effect of Silicalite-I.

Thus a 16 component mixture can be separated. The application of CO_2 as a carrier gas leads to more accurate separation with the formation of symmetric peak on the chromatogram (Table 2), decreases the time of analysis (Fig. 3) and thus results in higher values of the criterion of uniformity (Table 3).

Criterion of Uniformity ($\bar{\Delta}$) for multicomponent mixtures

Column packing	Components under separation				
	Criterion of uniformity				
		He	N ₂	Ar	CO ₂
Silicalite-1	p-xylene-p-chlorobenzene- p-dichlorobenzene+p-cresol- p-dibromobenzene	0.42	0.50	0.53	0.55
Stationary liquid phase 1,2,3,-tris(2cyano- ethoxy)-propane (TCEP) 10%(mass)-Celite-545	Benzene-m-xylene-o-xyle- ne-o-chlorotoluene-m-chlo- rotoluene-m-dichlorobenze- ne-o-dichlorobenzene-o-cre- sol-o-dibromobenzene-m- cresol-m-dibromobenzene	0.13	0.14	0.15	0.16
Combined column Silicalite-1+stationary liquid phase (TCEP) -1,2,3,-tris(2cyano- ethoxy) propane	Benzene-m-xylene-o-xyle- ne-p-xylene-o-chlorotolue- ne-m-chlorotoluene-m-di- chlorotoluene-p-chlorotolue- ne-o-dichlorobenzene-p- dichlorobenzene-o-dibromo- benzene-p-dibromobenzene- m-dibromobenzene-o-cre- sol-m-cresol-p-cresol	0.28	0.30	0.34	0.37

Thus, application of a combined column, filled with Silicalite-1 and the stationary phase TCEP allow us to separate simultaneously the 16-component system consisting of isomers of benzene derivatives and the application of carbon dioxide as a carrier gas improves to some degree the accuracy of separation of the above-mentioned system.

ГАЗ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ БЛИЗКОКИПЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Резюме

Показано, что использование последовательно соединенных хроматографических колонок, заполненных соответственно Силикалитом-1 (адсорбентом, обладающим молекулярно-ситовым эффектом и проявляющим селективность по отношению к п-изомерам) и неподвижной фазой (НФ) 1,2,3-трис (2-цианэтокси)-пропан, позволяет одновременно разделить многокомпонентную смесь, состоящую из изомеров производных бензола.

Найдено, что природа газа-носителя оказывает определенное влияние на характер и четкость разделения исследованных систем, которое возрастает с утяжелением молекулярного веса используемого газа-носителя в последовательности: He-N₂-Ar-CO₂.

Колонка, заполненная поверхностно-слоиным сорбентом (Силикалит-1; Целит - 545), с успехом может быть использована для разделения смеси п-изомеров производных бензола.

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ეპრიკაშვილი, მ. ძაგანია, მ. ზაუტაშვილი,
ნ. ვირცხალავა

ახლომდებარე ნაერთების ნარევი გაზ-ქრომატოგრაფული დაყოფა

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ მიმდევრობით შეერთებული ქრომატოგრაფიული სექციების გამოყენება, რომელიც შეესებულება შესაბამისად სილიკალიტ-1-ით (ადსორბენტით, რომელიც ამჟღავნებს მოლეკულურ-საცრულ თვისებებს და სელექტიურობას ავლენს პ-იზომერების მიმართ) და ფაზით - 1, 2, 3-ტრის (2-ციანეტოქსი) პროპანი, საშუალებით იძლევა დაყოს ბენზოლწარმოებული იზომერებისაგან შემდგარი მრავალკომპონენტიანი ნარევი.

ნაპოვნია, რომ აირ-მატარებლის ბუნება გარკვეულ გავლენას ახდენს გამოკვლეული სისტემების დაყოფის ხასიათსა და სიზუსტეზე, რომელიც მატულობს გამოყენებული აირ-მატარებლის მოლეკულური მასის ზრდასთან ერთად შემდეგი მიმდევრობით $\text{He-N}_2\text{-Ar-CO}_2$.

სვეტი, რომელიც შევსებულია ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტით (სილიკალიტ-1-ცელიტი-545) შეიძლება წარმატებით გამოვიყენოთ ბენზოლწარმოებულების პ-იზომერების ნარევის დასაყოფად.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *M.S.Vigdergauz, E.I.Petrova*. Proceedings of High Schools. Chemistry and Chemical Technology (In Russian), v.36, No 12, 3-11, 1993.
2. *E.Albertine, E.Habboush, R.O.C.Norman*. J.Chromatogr., v.7, 438-446, 1962.
3. *N.A.Gerschtein, G.A.Berezovsky, G.G.Jacobson*. Proceedings of Siberia Branch of the Academy of Sciences of the USSR, series of Chemical Sciences, v.7, part 2, 110-116, 1964.
4. *T.Andronikashvili, L.Eprikashvili, N.Pirtskhalava, Z.Witkiewicz*. Chem. Anal. (Warsaw) 39, 509-513, 1994.
5. *T.G.Andronikashvili, L.G.Eprikashvili, N.V.Pirtskhalava, G.G.Kirov, V.P.Valtchev*. Chromatographia, v.38, 613-616, 1994.
6. *R.W.Yost, L.S. Ettre, R.D.Conlon*. Practical Liquid Chromatography. An Introduction. Perkin-Elmer, 255, 1980.
7. *K.I.Sakodinsky et al*. Analytical Chromatography, Ed. "Nauka", M., 464, 3, 1993 (In Russian).
8. *S.D.Nogare, R.S.Juvet, Jr*. Gas-Liquid Chromatography. Interscience Published John Wiley&Sons, New York-London, 471, 1962.
9. *T.G.Andronikashvili, V.G.Berezkin, N.A.Nadiradze, L.Ya.Laperashvili*. J.Chromatogr., 365, 269-277, 1986.
10. *S.P.Zhdanov, S.S.Khvoshchev, N.N.Samulevich*. Synthetic Zeolites. M., Ed. "Khimiya", p.261, 1981 (In Russian).
11. *A.N.Korol*. Stationary Phases in Gas-Liquid Chromatography, M., Ed. "Khimiya", p.240, 1985 (In Russian).

УДК 541.11

Д.Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Г.Г. ГВЕЛЕСИАНИ,
К.А. НАДИРАДЗЕ, И.Б. БАРАТАШВИЛИ, А.А. НАДИРАДЗЕ

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Возникновение новых практических задач, выдвигавшихся требованиями современной техники, в частности создание материалов с заданными свойствами, а также усовершенствование существующих технологий в области металлургии с использованием термодинамического моделирования металлургических процессов с помощью ПЭВМ, привело в течение последних десятилетий к быстрому развитию термодинамики сплавов. Дальнейшее расширение исследований в этом направлении требует надежных опытных данных по термодинамическим свойствам металлических сплавов и, естественно, таких компонентов сплавообразования, как интерметаллические соединения. Основным источником информации в этой области является эксперимент — калориметрические измерения и метод ЭДС. Однако из-за сложности и трудоемкости термохимического эксперимента сведения о термодинамических функциях интерметаллидов, в частности, их стандартных энтальпиях образования из простых веществ (ΔH_{298}^0), накопленные опытным путем, весьма ограничены. Поэтому заметно возросло значение исследований, проводимых с целью получения эмпирических или полуэмпирических уравнений, позволяющих с удовлетворительной точностью оценить величины ΔH_{298}^0 бинарных интерметаллических соединений. При этом в буквальном смысле в термин "бинарные интерметаллиды" укладываются только соединения, образованные из двух истинных металлов; однако к ним можно отнести также соединения, которые образуются при взаимодействии металла и полуметалла (As, Sb, Sn), или же металла и неметалла (Si, Ge), так как по свойствам они стоят явно ближе к интерметаллидам, чем к обычным соединениям этих исходных компонентов.

Для интерметаллидов характерны все основные виды химических связей. Относительная доля того или иного типа связи в разных интерметаллидах меняется в широких пределах. В связи с этим получение универсальной формулы, позволяющей с высокой степенью точности рассчитать величину ΔH_{298}^0 интерметаллидов любого типа и класса, наталкивается на большие трудности. Поэтому к настоящему времени сделаны лишь попытки



разработки способов расчета величин ΔH_{298}^0 интерметаллидов, основанные, главным образом, на простых представлениях об изменении межатомных расстояний, координации или сил химической связи между атомами при образовании соединения.

Анализ современных методов [1-13] расчета ΔH_{298}^0 интерметаллидов позволяет сделать определенные заключения. В частности, расчетные методы, основанные на учете изменения энергетики d-зоны, ограничиваются эквиатомными составами [7-9,11,12]. Методы О. Кубашевского [1] и А.П. Боянова [6] не имеют физического обоснования, вследствие чего на их основании величины ΔH_{298}^0 интерметаллидов не всегда могут быть определены с удовлетворительной точностью.

Существенным преимуществом метода Миедемы с сотрудниками [2-4] является то, что с его помощью можно рассчитать величины ΔH_{298}^0 интерметаллидов различного состава с приемлемой для термодинамических расчетов точностью, не располагая при этом дополнительными данными о диаграммах состояния и свойствах расплавов. Главный недостаток предложенной в [2-4] формулы заключается в том, что если в ней отрицательные и положительные члены близки, то она дает возможность найти лишь порядок искомой величины ΔH_{298}^0 сплава [14]. Наиболее высокой степенью точности из рассмотренных методов расчета ΔH_{298}^0 интерметаллидов, по-видимому, обладает метод, предложенный в работе [13]. Последовательный квантовомеханический расчет ΔH_{298}^0 интерметаллидов, например по описанному в [10] методу, требует проведения большого объема вычислений.

В настоящей работе предпринята попытка разработать инкрементный (аддитивный) метод расчета ΔH_{298}^0 интерметаллидов с использованием следующего приближения: аддитивные составляющие энтальпии H_A и H_B компонентов А и В интерметаллида $A_n B_m$ принимают различные значения в разных соединениях в зависимости от электронной конфигурации компонента-партнера (т.е. от его принадлежности *s*, *p*, *d* или *f* элементам), разностей между электроотрицательностями компонентов (ΔX) и их номерами групп (ΔN) по периодической системе элементов. Это приближение можно записать в следующей математической формуле:

$$-\Delta H_{298}^0 = nH_A + mH_B = n\varepsilon_A^k \cdot f_1^A(\Delta X) \cdot f_2^A(\Delta N) + m\varepsilon_B^k \cdot f_1^B(\Delta X) \cdot f_2^B(\Delta N) \dots \quad (1),$$

где ΔH_{298}^0 - энтальпия образования интерметаллида из простых веществ (в ккал/моль), ε_A^k и ε_B^k - инкременты энтальпии компонентов А и В, значения которых зависят только от электронной конфигурации компонента - партнера; под индексом *k* подразумеваются *s*, *p*, *d*, *f* элементы.



Соотношение (1) значительно упрощается, если воспользоваться приближениями:

$$f_1^A(\Delta X) = f_1^B(\Delta X) = f_1(\Delta X) \dots \quad (2),$$

$$f_1^A(\Delta N) = f_2^B(\Delta N) = f_1(\Delta N) \dots \quad (3),$$

Комбинируя выражения (1), (2) и (3), будем иметь

$$-\Delta H_{298}^0 = (n\varepsilon_A^k + m\varepsilon_B^k) f_1^B(\Delta X) f_2^B(\Delta N) \dots \quad (4).$$

Для подбора и табулирования значений инкрементов ε_A^k и ε_B^k , а также для установления конкретного вида функций $f_1(\Delta X)$ и $f_2(\Delta N)$ нами использованы надежные экспериментальные данные по ΔH_{298}^0 интерметаллидов, приведенные в [15-17]. Анализ этих данных показал, что значения аддитивных составляющих H_A и H_B являются прямо пропорциональными разности электроотрицательностей $\Delta X = |X_A - X_B|$ компонентов А и В. В качестве величины X брались значения электроотрицательностей атомов по шкале Л. Полинга [18], которые представлены в табл. 1. При этом для Ti, Ni и Si в этой таблице даны отличные от рекомендованных в [18] значения X, с помощью которых достигается лучшее

Т а б л и ц а 1

Электроотрицательность (X) и номер группы (N) некоторых элементов

Элемент	X	N	Элемент	X	N	Элемент	X	N
Li	1.0	1 ^a	Er	1.2	3 ^a	Co	1.9	8 ^A
Na	0.9	1 ^a	Tm	1.2	3 ^A	Rh	2.2	8 ^A
K	0.8	1 ^a	Yb	1.2	3 ^A	Ir	2.2	8 ^A
Rb	0.8	1 ^a	Lu	1.2	3 ^A	Ni	2.0	8 ^A
Cs	0.7	1 ^a	Th	1.3	3 ^A	Pd	2.2	8 ^A
Be	1.5	2 ^a	U	1.4	3 ^A	Pt	2.2	8 ^A
Mg	1.2	2 ^a	Pu	1.4	3 ^A	Cu	1.9	1 ^b
Ca	1.0	2 ^a	Ti	1.6	4 ^A	Ag	1.9	1 ^b
Sr	1.0	2 ^a	Zr	1.4	4 ^A	Au	2.4	1 ^b
Ba	0.9	2 ^a	Hf	1.3	4 ^A	Zn	1.6	2 ^b
Sc	1.3	3 ^a	V	1.6	5 ^A	Cd	1.7	2 ^b
Y	1.2	3 ^a	Nb	1.6	5 ^A	Al	1.5	3 ^b
La	1.0	3 ^a	Ta	1.5	5 ^A	Ga	1.6	3 ^b
Ce	1.2	3 ^a	Cr	1.6	6 ^A	In	1.7	3 ^b
Pr	1.2	3 ^a	Mo	1.8	6 ^A	Tl	1.8	3 ^b
Nd	1.2	3 ^a	W	1.7	6 ^A	Si	2.1	4 ^b
Sm	1.2	3 ^a	Mn	1.5	7 ^A	Gc	1.8	4 ^b
Eu	1.2	3 ^a	Tc	1.9	7 ^A	Sn	1.8	4 ^b
Gd	1.2	3 ^a	Re	1.9	7 ^A	Pb	1.9	4 ^b
Tb	1.2	3 ^a	Fe	1.8	8 ^A	As	2.0	5 ^b
Dy	1.2	3 ^a	Ru	2.2	8 ^A	Sb	1.9	5 ^b
Ho	1.2	3 ^a	Os	2.2	8 ^A	Bi	1.9	5 ^b



согласие между расчетными и экспериментальными величинами ΔH_{298}^0 интерметаллидов. Значения функции $f_1(\Delta X)$ приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Значения функций $f_1(\Delta X)$ и $f_2(\Delta N)$

ΔX	$f_1(\Delta X)$	ΔX	$f_1(\Delta X)$	ΔN	$f_2(\Delta N)$
0	0.30	0.7	0.83	0	0.25
0.1	0.63	0.8	0.87	1	0.75
0.2	0.67	0.9	0.90	2	0.80
0.3	0.70	1.0	0.93	3	0.85
0.4	0.73	1.1	0.97	4	0.90
0.5	0.77	1.2	1.00	5	0.95
0.6	0.80	>1.2	1.00	f_6	1.00

В основу функции $f_2(\Delta N)$ положено распределение элементов на подгруппы с индексами a и b по развернутой форме периодической системы [19] (табл. 1). Эмпирическим путем было установлено, что если индексы подгрупп i и j компонентов A и B не совпадают, т.е. если $i = a$ и $j = b$ или $i = b$ и $j = a$, то значение функции $f_2(\Delta N) = f_2(|N_A^i - N_B^j|) = 1$. Если индексы i и j совпадают, т.е. если $i = a$ и $j = a$ или $i = b$ и $j = b$, то значения этой функции подбираются из табл. 2.

Из уравнения (4) вытекает, что функция $\phi = -\Delta H_{298}^0 / f_1(\Delta X)f_2(\Delta N)$ обладает свойством аддитивности. Следовательно, если значение инкремента ϵ_B^k компонента B известно, то величину ϵ_A^k для компонента-партнера A можно определить из выражения

$$\epsilon_A^k = (\phi - m\epsilon_B^k) / n \dots \quad (5)$$

Значения инкрементов ϵ^k для различных элементов подбирались в следующей последовательности. В качестве исходных соединений были выбраны интерметаллиды системы $Cs - Sb$: $CsSb$, $CsSb_2$, Cs_2Sb , Cs_3Sb , Cs_3Sb_7 и Cs_5Sb_4 , для которой функции $f_1(\Delta X)=1$ и $f_2(\Delta N) = 1$, вследствие чего $\phi = -\Delta H_{298}$. Далее необходимо было установить значение инкремента или для $Cs(\epsilon_{Cs}^p)$ или для $Sb(\epsilon_{Sb}^s)$. Целесообразно найти величину этой константы для Sb , так как число интерметаллидов, содержащих Cs , весьма ограничено. С этой целью представим значение функции ϕ интерметаллидов системы $Cs - Sb$ на g -атом Cs : $CsSb$ (19.7), $CsSb_2$ (22.1), $CsSb_{0.5}$ (18.2), $CsSb_{0.33}$ (15.8), $CsSb_{2.33}$ (22.1) и $CsSb_{0.8}$ (19.5), где в скобках даны значения функции ϕ в единицах ккал/ g -атом Cs . Экспериментальные значения функции $\phi = -\Delta H_{298}$ брались из [16]. Для приведенного семейства интерметаллидов образуем все их сочетания по двум интерметаллидам p и q , с помощью которых

Результаты расчетов значений инкремента ϵ_{Sb}^s из (6) с помощью различных сочетаний интерметаллидов p и q системы Cs - Sb: CsSb₂ - I, CsSb_{0.5} - II, CsSb_{0.33} - III, CsSb_{0.233} - IV и CsSb_{0.8} - VI

Интерметаллиды p, q	$m_p - m_q$	$\varphi_p - \varphi_q$	ϵ_{Sb}^s	Интерметаллиды p, q	$m_p - m_q$	$\varphi_p - \varphi_q$	ϵ_{Sb}^s
		ккал/г-атом				ккал/г-атом	
I, II	-1	-2.4	2.4	II, VI	+1.2	+2.6	2.2
I, III	+0.5	+1.5	3.0	III, IV	+0.17	+2.4	14.1
I, IV	+0.67	+3.9	5.8	III, V	-1.83	-3.9	2.1
I, V	-1.33	-2.4	1.8	III, VI	-0.3	-1.3	4.3
I, VI	+0.2	+0.2	1.0	IV, V	-2.0	-6.3	3.2
II, III	+1.5	+3.9	2.6	IV, VI	-0.47	-3.7	7.9
II, IV	+1.67	+6.3	3.8	V, VI	+1.53	+2.6	1.7
II, V	-0.33	0	0	-	-	-	-

для данного сочетания определяем значения инкремента ϵ_{Sb}^s из уравнения

$$\epsilon_{\text{Sb}}^s = (f_p - f_q) / (m_p - m_q) \dots, \quad (6)$$

где m_p и m_q - число атомов Sb в интерметаллидах p и q соответственно. Результаты расчетов из выражения (6) значений инкрементов ϵ_{Sb}^s для данного сочетания (p, q) представлены в табл. 3. Как видно из этой таблицы, величины ϵ_{Sb}^s , найденные из различных сочетаний, колеблются в значительных пределах. Согласно математической статистике [20], при сильно разбросанных значениях функции арифметическое среднее плохо представляет ряд ее определений, особенно при малом объеме выборки. При этом разумное среднее значение величины ϵ_{Sb}^s следует найти по наименьшим и наибольшим его значениям из соотношения

$$\epsilon_{\text{Sb}}^s = [\epsilon_{\text{Sb}}^s(\text{min}) + \epsilon_{\text{Sb}}^s(\text{max})] / 2 \dots \quad (7)$$

Из приведенных в табл. 3 значений ϵ_{Sb}^s в качестве $\epsilon_{\text{Sb}}^s(\text{max})$ следует использовать величину 14.1 ккал/г-атом Sb; величины ϵ_{Sb}^s , равные 0 и 1.0 ккал/г-атом Sb, целесообразно отбросить, так как они характеризуются невысокой точностью из-за малого значения разности $\varphi_p - \varphi_q$ и в качестве $\epsilon_{\text{Sb}}^s(\text{min})$ брать величину, равную 1.8 ккал/г-атом Sb. Тогда из (7) находим, что $\epsilon_{\text{Sb}}^s = 8.0$ ккал/г-атом Sb; это значение инкремента ϵ_{Sb}^s использовано нами как базисная величина для построения шкалы инкрементов энтальпии элементов. Величину инкремента цезия - (ϵ_{Cs}^p) определяли далее с помощью соотношения (5) по вышеприведенным интерметаллидам системы Cs - Sb, и полученные значения ϵ_{Cs}^p усреднялись так, чтобы расхождения между вычисленными из (4) и экспериментальными величинами ΔH_{298}^0 были бы минимальными. В табл. 4 приведены окончательные значения инкрементов энтальпии

Значения инкрементов энтальпии ε^k (в ккал/г-атом) для некоторых элементов

Элемент	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	Элемент	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Li	-	13.5	10.8	-	Hf	-	25	-	-
Na	-	10.7	9.2	-	V	8	14	12	-
K	-	13	-	-	Nb	13	26	5	-
Rb	-	13.4	-	-	Ta	-	20	12	-
Cs	-	12	9	-	Cr	-	6	2.5	-
Be	-	-	4.5	3.5	Mo	-	11	-	-
Mg	3	12	6	5	W	-	3	-	-
Ca	35	45	26	-	Mn	-	3	2	-
Sr	15	43	-	-	Re	-	5	4	3
Ba	14	47	-	-	Fe	-	8	7	-
Sc	-	29	-	-	Co	-	16	8	-
Y	23	38	36	-	Ni	6	16	13	-
La	4	46	-	-	Pd	-	36	-	-
Ce	13	55	-	-	Pt	-	-	4.5	-
Pr	-	58	50	-	Cu	2	5	2.5	-
Nd	-	60	-	-	Ag	1.8	2.5	2	-
Sm	-	58	48	-	Au	4	12	10	-
Eu	45	55	-	-	Zn	1.7	2	1.8	1.5
Gd	-	50	-	-	Cd	1.2	3.5	3	1.5
Tb	-	52	-	-	Al	1.5	8.2	6.2	2
Dy	-	50	-	-	Ga	1.3	2.3	-	-
Ho	-	49	-	-	In	0.1	0.7	0.5	0.3
Er	-	48	-	-	Tl	0.5	1.1	0.6	0.3
Tm	-	45	-	-	Si	1	-	12	1
Yb	-	43	-	-	Ge	5	-	7.5	1.5
Lu	-	42	-	-	Sn	1.1	-	1.5	1
Th	8	40	38	-	Pb	0.6	1.7	0.8	0.4
U	15	25	1.5	-	As	14	30	6	35
Pu	30	55	-	-	Sb	8	12	10.4	7
Ti	-	15.5	10	-	Bi	2	2.3	2.1	1
Zr	-	28	25	-					

ε^k для некоторых элементов, найденные нами по описанной методике.

Данные табл. 4 показывают, что наблюдаются определенные закономерности в изменении значений ε^k по периодам и группам периодической таблицы элементов; наблюдается также явная связь величин ε^k с электронной конфигурацией компонента-партнера, в частности $\varepsilon^p > \varepsilon^d > \varepsilon^f$, а $\varepsilon^s \approx \varepsilon^f$. Выявленные закономерности дают возможность предсказать еще не установленные значения инкрементов ε^k некоторых элементов и тем самым расширить возможности использования уравнения (4).

Для численной оценки точности рассчитанных из уравнения (4) величин ΔH_{298}^0 образования интерметаллидов из простых веществ были использованы методы математической статистики [20, 21]. С этой целью для 518 интерметаллидов были определены значения отклонений (Δ) рассчитанных из уравнения (4) величин ΔH_{298}^0 от экспериментальных. В табл. 5 приведены результаты расчетов Δ для некоторых интерметаллидов. Как видно из этой таблицы, Δ колеблются в значительных пределах и сильно зависят от числа атомов ($n + m$) в интерметаллиде; поэтому величины Δ не могут служить мерой точности вычисленных из (4) значений ΔH_{298}^0 . Для этой цели более оправдано использовать нормированные на γ -атом интерметаллида величины $\Delta^{AT} = \Delta / (n + m)$, которые колеблются в значительной более узких пределах, нежели Δ .

Значения средней квадратичной ошибки выборки находили из соотношения [20]:

Т а б л и ц а 5

Сопоставление вычисленных из уравнения (4) и экспериментальных величин ΔH_{298}^0 для некоторых интерметаллидов

Интерметал- лид	ϵ_A^k	ϵ_B^k	$f_j(\Delta X)$	$f_j(\Delta X)$	ΔH_{298}^0		Δ	Δ^{AT}
	ккал	γ -атом			ккал/моль	расч.		
CsSb	12	8	1	1	20.0	19.7	+0.3	+0.1
GaSb	2.3	12	0.7	0.8	8.0	10.6	-2.6	-1.3
CsGa ₆	12	1.3	0.9	1	17.8	16.8	+1.0	+0.2
Rb ₅ Bi ₄	13.4	2	0.97	1	72.8	76.5	+3.7	+0.4
NaSn	10.7	1.1	0.9	1	10.6	12.0	-1.4	-0.7
InSb	0.7	12	0.67	0.8	6.8	7.3	-0.5	-0.3
LiCd	10.8	1.2	0.83	1	10.0	10.2	-0.2	-0.1
Cr ₂ Al	6	6.2	0.63	1	11.5	7.8	+3.7	+1.2
Ag ₅ Cd ₈	2	3	0.67	0.75	17.1	25.9	-8.8	-0.7
Ti ₂ Ni	10	13	0.73	0.9	21.7	19.2	+2.5	+0.8
AuCd ₃	10	3	0.83	0.75	11.8	14.6	-2.8	-0.7
Cu ₃ Sn	5	1.5	0.63	0.85	8.8	7.6	+1.2	+0.3
Au ₃ Cu	2.5	10	0.77	0.25	6.3	4.2	+2.1	+0.5
AgZn ₃	2	1.8	0.7	0.75	3.9	4.8	-0.9	-0.2
PrTl ₃	58	0.3	0.8	1	47.1	43.8	+3.3	+0.8
U ₃ Bi ₄	25	1	0.77	1	60.8	63.7	-2.9	-0.4
PuAl ₂	55	2	0.63	1	37.2	34.0	+3.2	+1.1
Nb ₂ Be ₁₇	13	4.5	0.63	0.85	54.9	43.3	+11.6	+0.6
MgCe	5	13	0.3	0.75	4.1	3.9	+0.2	+0.1
CaMg ₂	35	3	0.67	0.25	6.9	9.5	-3.0	-1.0
K ₅ As ₄	13	14	1	1	117.0	116.4	+0.6	+0.1
ZnCu ₄	25	2.5	0.77	1	27.0	24	+3.0	+0.6
Mn ₃ Si	3	12	0.8	1	16.8	19.0	-2.2	-0.5
TaFe ₂	12	7	0.7	0.85	15.5	14.1	+1.4	+0.5

$$S_0 = \left[\sum_1^Z (\Delta_i^{aT})^2 / (Z-2) \right]^{1/2} \dots,$$

где Z - число рассмотренных интерметаллидов ($Z = 518$), а Δ_i^{aT} - значение величины Δ^{aT} для i -го интерметаллида выборки.

Для расчета доверительного интервала $\Delta\psi$ вычисленных из (4) величин ΔH_{298}^0 использовали выражение [20, 21]:

$$\Delta\psi = \pm t(p, f) S_0 \left[(z\psi^2 - 2\psi\Sigma\psi_i + \Sigma\psi_i^2) / (z\Sigma\psi_i^2 - (\Sigma\psi_i)^2) \right]^{1/2} \dots, \quad (9)$$

где $\psi = -\Delta H_{298}^{aT}$ (рассч.) = $-\Delta H_{298} / (n + m)$, а ψ_i - значение функции ψ для i -го интерметаллида выборки; $t(p, f) = 1.8$ - двусторонний критерий Стьюдента для уровня значимости $1-p = 0.05$ и числа степеней свободы $f = Z - 2 = 516$ [20]. С использованием величины Δ_i^{aT} и ψ_i было найдено, что $S_0 = 3,3$ ккал/г-атом, $\Sigma\psi_i = 5128$ и $\Sigma\psi_i^2 = 76826$. Следовательно, уравнение (9) принимает вид

$$\Delta\psi \text{ (в ккал/г-атом) } = \pm 0,0406 (\psi^2 - 19,8\psi + 148,3)^{1/2} \dots \quad (10)$$

Из (10) вытекает, что доверительный интервал $\Delta\psi$ является функцией величины ΔH_{298}^{aT} (рассч.). Для большинства рассмотренных интерметаллидов величины их ΔH_{298}^{aT} (рассч.) колеблются в пределах 2-25 ккал/г-атом. Следовательно, на основании (10) можно заключить, что предложенный в данной работе метод расчета стандартной энтальпии образования интерметаллидов характеризуется удовлетворительной для термодинамических расчетов точностью, равной $\pm(0.3 \div 0.6)$ ккал/г-атом или $\pm(0.3 \div 0.6) \cdot (n + m)$ ккал/моль.

Институт металлургии им. Ф. Тавадзе
АН Грузии

Поступило 20.07.1998

დ. ცაგარეიშვილი, ბ. გველესიანი, ბ. ნადირაძე, ი. ბარათაშვილი,
ა. ნადირაძე

**ინტერმეტალური ნაერთების წარმოქმნის სტანდარტული
ენტალპიის გათვლის ახალი მეთოდი**

რ ე ზ ი უ მ ე

მიღებულია $A_n B_m$ ინტერმეტალური ნაერთის წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის (ΔH_{298}^0) სიდიდის საანგარიშო ახალი განტოლება

$$-\Delta H_{298}^0 = (n\varepsilon_A^k + m\varepsilon_B^k) f_1^B(\Delta X) f_2^B(\Delta N) \dots, \quad (1)$$

სადაც n და m - სტექიომეტრული კოეფიციენტებია, ϵ_A^k და ϵ_B^k - A და B კომპონენტების ენთალპიის ინკრემენტების ტაბულირებული სიდიდეები რომელთა მნიშვნელობები დამოკიდებულია კომპონენტი-პარტნიორის ელექტრონულ კონფიგურაციაზე (k ინდექსის ქვეშ იგულისხმება s, p, d და f ელემენტები), ΔX - კომპონენტების ელექტროუარყოფითობათა (პოლინგის მიხედვით) შორის სხვაობაა, ხოლო ΔN - ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში კომპონენტების ქვეჯგუფების ნომრებს შორის სხვაობაა. შედგენილია $f_1(\Delta X)$ და $f_2(\Delta N)$ ფუნქციების მნიშვნელობათა ცხრილები. (1) ფორმულა საშუალებას გვაძლევს გავითვალოთ ინტერმეტალური ნაერთების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის სიდიდეების უცნობი მნიშვნელობები $\pm (0.3 \div 0.6) \cdot (n + m)$ კკალ/მოლი სიზუსტით.

D. TSAGAREISHVILI, G. GVELESIANI, K. NADIRADZE,
I. BARATASHVILI, A. NADIRADZE

NEW METHOD FOR CALCULATION OF THE STANDARD ENTHALPY FORMATION OF INTERMETALLIC COMPOUNDS

Summary

A new equation has been derived for calculation of the standard enthalpy of formation (ΔH_{298}^0) of $A_n B_m$ intermetallic compounds

$$-\Delta H_{298}^0 = (n\epsilon_A^k + m\epsilon_B^k) f_1^B(\Delta X) f_2^B(\Delta N) \dots, \quad (1)$$

where n and m are the stoichiometric coefficients; ϵ_A^k and ϵ_B^k are the tabular values of increments of enthalpy of the components A and B whose magnitudes depend on electronic configuration of the component-partner (under the index k the s, p, d and f elements are meant), ΔX is the difference between the values L . Pauling electronegativity of components, ΔN is the difference between the numbers of the subgroup of components according to the periodic system of elements. The table of the magnitudes of $f_1(\Delta X)$ and $f_2(\Delta N)$ functions is compiled. Formula (1) allows to calculate unknown values of standard enthalpy of formation of intermetallic compounds with an accuracy of $\pm(0.3 \div 0.6) (n + m)$ kcal/mole.



1. *Kubaschewski O.* Metal Chemistry, NPL Symposium, №9, 1958, HMSO, 1959, Paper 3C.
2. *Miedema A. R., F.R. de Boer, P.F. de Chatel.* J. Phys: F, Met. Phys., v.3, 1973, p. 1558-1576.
3. *Miedema A. R.* J. Less-Common Metals, v.32, 1973, p. 117-136.
4. *Miedema A. R., Boom R., F.R. de Boer.* J. Less-Common Metals, v.41, 1975, p. 283-298.
5. *Загряжкин В. П., Панов А. С.* ЖФХ, 1974, т.48, №6, с. 1519-1521.
6. *Боянов А. П., ЖФХ,* 1978, 52, 12, с. 3135-3139.
7. *Pettifor D. G.* Solid State Common., 1978, v.28, №8, p. 621-623.
8. *Pettifor D. G.* Phys. Rev. Lett., 1979, v.42, №13, p. 846-850.
9. *Varma C. M.* Solid State Common., 1979, v.31, №5, p. 295-297.
10. *Williams A. R., Kiibler J., Gelatt C.D.* Phys. Rev., 1979, V.198, №12, p. 6094-6118.
11. *Watson R. E., Bennett L.H.* Calphad, 1981, v.5, №1, p. 25-40.
12. *Pasturel A., Colinet C., Hicter P.* Acta Metall., 1984 v.32, №7, p. 1061-1067.
13. *Hisham M.W.M., Benson S.W.* J. Phys. Chem., 1985, v.89, p. 3417-3425.
14. *Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика сплавов железа, М.: Металлургия, 1984.
15. *Кубашевский О., Олкоск С.Б.* Металлургическая термохимия, М.: Металлургия, 1982.
16. Термические константы веществ (под ред. Глушко В.П.) вып. 1-10, М.: ВИНТИ, 1965-1981.
17. *Самсонов Г.В., Веницкий И.М.* Тугоплавкие соединения (справочник). М.: Металлургия, 1976.
18. *Полинг Л., Полинг П.* Химия. М.: Мир, 1978.
19. *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
20. *Дюерфель К.* Статистика в аналитической химии, М.: Мир, 1969.
21. *Линник Ю.В.* Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М.: Физматгиз, 1962.

შპს 541.183.1:549.67

6. ღოლაბერიძე, ვ. ციციშვილი, მ. ალელიშვილი, ნ. ხაზარაძე,
 ი. წიკლაური

საქართველოს ფილიფსიტების მოდიფიცირებული ფორმები

ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები განსაზღვრავენ მათ ტიპურ დანიშნულებას, რაც მნიშვნელოვანწილად დამოკიდებულია კათიონების ბუნებასა და შიგაკრისტალურ პოზიციებზე მათ განლაგებაზე. ეს გარემოება იძლევა ცეოლითების კათიონმოდიფიცირების შესაძლებლობას მათი სელექტიურობის შეცვლის მიზნით, მიზანდასახული პრაქტიკული გამოყენებისათვის. კათიონმოდიფიცირება ითვალისწინებს ამ პროცესისათვის რეაგენტების შერჩევას, იონმიმოცვლის პროცესისათვის მისაღები პირობების დადგენას, რეაქციის თანამიმდევრობას, ჭერადობას და კათიონების რაოდენობრივი თანაფარდობების გამოვლენას მოდიფიცირებულ ნიმუშში.

საკვლევ ობიექტებად გამოვიყენეთ ბუნებრივი ფილიფსიტები, რომელთა კრისტალური სტრუქტურის თავისებური აგებულება განაპირობებს შიგაკრისტალური არის ღია ბუნებას კათიონების თანდათანობით ჩანაცვლებისათვის. ცეოლითური მინერალის ეს სახეობა გამოვლენილია და დიდ სამრეწველო საბადოს ქმნის საქართველოს ტერიტორიაზე [1].

ფილიფსიტის ალუმინსილიკატური კარკასი აგებულია SiO_4 და AlO_4 ტეტრაედრებისაგან შემდგარი 4 და 8 წვერიანი რგოლებისაგან. კარკასი დაქსაქსულია a, b, c დერძების პარალელური არხების 3-განზომილებიანი სისტემით [2]. არხების ზომებია (Å-ში) შესაბამისად:

$$[100]8, 3,6; [010]8, 3,0 \times 4,3; [001]8, 3,2 \times 3,3;$$

ფილიფსიტის ორთორომბული ელემენტარული უჯრედის შედგენილობა და პარამეტრებია:



ექსპერიმენტში გამოყენებულია საქართველოს ახალციხის საბადოს ზედა (PAU) და ქვედა (PAL) წინაუბნის დანალექი წარმოშობის ფილიფსიტების შემცველი ქანები დაწვრილმანებული სახით. ჩატარებული კვლევების საფუძველზე ისინი მიეკუთვნება ფილიფსიტების II ჯგუფს, $Si/Al = 2,3 - 2,8$ თანაფარდობით. ამ ჯგუფის ფილიფსიტები გამოირჩევა ტუტე მეტალების მაღალი შემცველობით და ნატრიუმის სიჭარბით კალიუმთან შედარებით [3].

რენტგენოდიფრაქციული ანალიზის თანახმად ქანში ძირითადი მინერალის შემცველობა 67-70%-ია. მინარევები - თიხა, მინდვრის შპატი, ქარსი.

ჩატარებული ქიმიური ანალიზის საფუძველზე გამოთვლილია ფილიფსიტების კრისტალოქიმიური ფორმულები (ცხრ. 1, სადაც შედარების მიზნით ასევე მოყვანილია მონაცემები ბუნებრივი ფილიფსიტისათვის ა.შ.შ.-დან (P_{USA})).

ექსპერიმენტის ყველა სერიაში გამოყენებული იყო ბუნებრივი ნიმუშები ფრაქცია 0,25-1,00 მმ, გარეცხილი თბილი გამობდილი წყლით.



ცხრილი 1

ფილიფსიტების ქიმიური შედგენილობა

ფილიფსიტი	ელემენტარული უჯრედის შედგენილობა	Si/Al
PAL	(Na _{0,68} K _{0,35} Ca _{0,70} Mg _{0,32})[Al _{2,10} Si _{5,75} O ₁₆]5,6H ₂ O	2,7
PAU	(Na _{0,66} K _{0,34} Ca _{0,40} Mg _{0,22})[Al _{2,17} Si _{5,65} O ₁₆]5,0H ₂ O	2,6
P _{USA}	(Na _{1,50} K _{0,40} Ca _{0,06} Mg _{0,01})[Al _{2,12} Si _{5,93} O ₁₆]6,04H ₂ O	2,8

ფილიფსიტების ამონიუმის ფორმების მიღება (NH₄PAI, NH₄PAU) მიმდინარეობდა სტატიკურ პირობებში 1 გ NH₄Cl მოქმედებით, მულტივი მორევის პირობებში, წყლის აბაზანაზე 3 სთ განმავლობაში. თანაფარდობა მყარი ფაზა:ხსნარი, 1:10. თითოეული დამუშავების შემდეგ ნიმუში ირეცხებოდა ქარბი მარილის მოცილებამდე და შემდეგ კვლავ მუშავდებოდა ახალი ულუფა 1 გ NH₄Cl ხსნარით. იონმიმოცვლითი კათიონები ისაზღვრებოდა ალური ფოტომეტრიის მეთოდით. მყარი ფაზის ქიმიური ანალიზის საფუძველზე შეიძლება ითქვას, რომ ნატრიუმისა და კალიუმის კათიონების ძირითადი ნაწილი მყარი ფაზიდან გამოდის 2-3-ჯერადი დამუშავების შემდეგ უფრო სწრაფად, ვიდრე კალციუმი და მაგნიუმი, რაც განპირობებულია კათიონების ზომიერ და ჰიდრატაციის ხარისხით (ნახ. 1).

ამავე მეთოდით მიღებულია PAL და PAU ნიმუშების Na- და K-მოლიფიკაციები. წონასწორობა სისტემებში PAL-, PAU-NaCl და PAL-, PAU-KCl მყარდება შედარებით ნელა, მყარ ფაზაში მიმოცვლითი კათიონების (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) არსებობის გამო, რომელთაც იონმიმოცვლის კინეტიკური მახასიათებლების სხვადასხვა აბსოლუტური მნიშვნელობები და შესაბამისად სხვადასხვა ძვრადობა გააჩნიათ.

ჩატარებული ექსპერიმენტის საფუძველზე შეფასებულია მიღებული ნიმუშების სრული და დიფერენცირებული მიმოცვლის ტევადობები. ცხრილ 2-ში მოყვანილია საწყისი და მიღებული ფორმების მიმოცვლის საერთო ტევადობა (მგ-ეკვ/გ) და კათიონების რაოდენობა (მმოლი/გ) მიმოცვლის შემდეგ; კათიონების შემცველობა მიმოცვლამდე შემდეგია: Na⁺ - 0,9 მმოლი/გ; K⁺ - 0,5 მმოლი/გ; Ca²⁺ - 0,5 მმოლი/გ; Mg²⁺ - 0,5 მმოლი/გ.

ცხრილი 2

ფილიფსიტების სრული და ცალკეული კათიონების ძვრადობის მიხედვით დიფერენცირებული მიმოცვლითი ტევადობა

ცეოლითი	მიმოცვლის ტევადობა, მგ-ეკვ/გ	კათიონების რაოდენობა მიმოცვლის შემდეგ, მმოლი/გ				
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
NaPAu	1,5	2,2	0	0,2	0,3	0
KPAu	1,9	0	1,7	0,2	0,3	0
NH ₄ PAu	2,2	0	0	0,3	0,3	1,8
NaPAI	1,7	2,7	0	0,2	0,4	0
KPAI	1,7	0	2,1	0,2	0,4	0
NH ₄ PAI	2,6	0	0	0,2	0,4	2,14

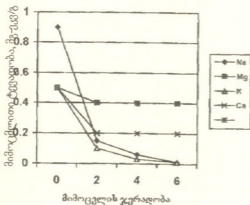


ცხრილი 2-დან ნათლად ჩანს, რომ ფილიფსიტებს გააჩნიათ დიდი მიმოცვლის ტევადობა ამონიუმის კათიონების მიმართ. ახალციხის სახალოს წინაუბნის ფილიფსიტის მიმოცვლითი ტევადობა $E_{PAL} = 2,6$ მგ-მკვ/გ, რაც ორჯერ აღემატება კლინოპტილოლიტისა და მორდენიტის იონმიმოცვლით ტევადობას [4]. მიღებული მაქსიმალურჩანაცვლებული NH_4PAL ფორმა შესაძლებელია გამოვიყენოთ წყალხსნარებიდან მეტალის იონების კონცენტრირებისათვის [3,5].

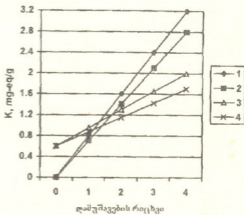
ფილიფსიტის დიდი სწრაფვა კალიუმის კათიონებისადმი განპირობებულია მისი კრისტალური სტრუქტურის თავისებურებით, რომელიც ბუნებაშიც შეინიშნება მინერალი ფილიფსიტის მიერ ზღვის წყლიდან კალიუმის კათიონების კონცენტრირების მაგალითით ნატრიუმთან შედარებით.

ფილიფსიტის შედგენილობაში შემავალი ნატრიუმისა და კალიუმის კათიონები საკმარის დერაღია ტოლმუხტიანი კათიონების მიმოცვლისას, ვიდრე კალიუმისა და მაგნიუმის. შესაძლებელია ეს გამოწვეულია კათიონების სტერიული ფაქტორით, რაც გავლენას ახდენს კათიონების დიფუზიის სიჩქარეზე ცეოლითის ფორიან სისტემაში.

ურთიერთქმედება სისტემაში ცეოლითი - კალიუმის ქლორიდის ხსარი შესწავლილია სტატისტიკურ პირობებში ცეოლითის მარცვლის ზომისა და დამუშავების რიცხვისაგან დამოკიდებულებით (ნახ. 2).



ნახ. 1. კათიონების ძვრადობის დამოკიდებულება დამუშავების ჯერადობისაგან PAL კრისტალურ სტრუქტურაში.



ნახ. 2. კალიუმის დაგროვება სინთეზურ (1,2) და ბუნებრივ (3,4) ფილიფსიტებში: ფრაქცია 0,1 მმ (1,3); ფრაქცია 1+1,5 მმ (2,4).

ნახ. 2-ზე ნაჩვენები მონაცემებიდან გამომდინარე შეიძლება ითქვას, რომ ცეოლითის მარცვლის ზომის ცვლა 0,1 მმ-დან 1-1,5 მმ-მდე მოქმედებს ფილიფსიტის იონმიმოცვლით ტევადობაზე. კათიონების დიფუზია ადსორბენტის მეტი დაწვრილმანებისას მიმდინარეობს უფრო წარმატებით, და ფორიანი სტრუქტურა უფრო მისაღწევი ხდება მათთვის. ეს შედეგი დასტურდება მიმოცვლის იზოთერმებით, მიღებული როგორც ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდით, გრანულირებულ ფორაში დაკრისტალვებულ სინთეზურ [6], ისე ბუნებრივ ფილიფსიტებზე კალიუმის იონმიმოცვლის შესწავლისას დაწვრილმანების ხარისხისგან დამოკიდებულებით.

ცეოლითები მაღალ შეფასებას იმსახურებენ როგორც სორბენტები მძიმე ლითონების გამოსაყოფად გალვანური წარმოების ჩამდინარე წყლებიდან [7].

PAL, როგორც კათიონმიმოცვლის დიდი ტევადობის მქონე, PAU-თან შედარებით გადაყვანილი იქნა ნიკელის ფორმაში ნიკელის ჩანაცვლების სხვადასხვა ხარისხით. ბუნებრივი ფილიფსიტის პირველადი კათიონების ჩანაცვლება მიმდინარეობს მასზე 1 ნ წინალიონის ქლორიდის ხსნარის მოქმედებით თანაფარდობით მყარი ფაზა : ხსნარი = 1:6, 98-100⁰C, 3 სთ-ის განმავლობაში, მორევის პირობებში. დეკანტაციისა და მყარი ფაზის გარეცხვის შემდეგ ვიმეორებდით პროცესს 1, 3, 6 და 9 ჩანაცვლების შემდეგ - შესაძლებელი ნიმუშის აღებით.

ბუნებრივი ფილიფსიტისა და მისი ნიკელჩანაცვლებული ფორმების სრული ქიმიური ანალიზის შედეგები მოყვანილია ცხრილში 3.

ც ხ რ ი ლ ი 3

ბუნებრივი ფილიფსიტისა და მისი ნიკელჩანაცვლებული მოდიფიკაციების ელემენტარული უჯრედის ქიმიური შედგენილობა

კომპონენტი	PAL	Ni ₃ PAL	Ni ₆ PAL	Ni ₉ PAL
Si	23,0	22,8	22,5	22,2
Al+Fe	8,4	8,1	8,1	8,13
Na	2,7	2,07	1,85	1,52
K	1,4	1,37	1,35	1,20
Ca	2,8	1,84	0,92	0,5
Mg	1,5	1,22	1,05	0,85
Ni	0	1,5	2,94	4,06
O	64	62,2	62	61
Si : (Al+Fe)	2,7	2,8	2,7	2,7

ფილიფსიტის შედგენილობის იდეალური ფორმულიდან უმნიშვნელო გადახრა, გამოსახული უფრო მკაფიოდ კათიონების განსაზღვრისას, გამოწვეულია გარეშე მინერალოგიური მინარევების არსებობით.

როგორც ცხრილი 3-დან ჩანს, ნიკელის იონი ადვილად მიმოიცვლება კალციუმისა და მაგნიუმის იონებთან. სორბციის პროცესი ხასიათდება ეკვივალენტურობით. კალიუმის კათიონები, ლოკალიზებულნი მ-წევრიან რგოლებში, ნაკლებად ძვრადნი აღმოჩნდნენ ნიკელის კათიონების ჩანაცვლებისათვის.

ზემოთაღნიშნულ მოდიფიკაციებზე წყლის ორთქლის ადსორბციის შესწავლის საფუძველზე გამოთვლილი იქნა ბუნებრივი ფილიფსიტისა და მისი კათიონმოდიფიკაციების მიკროფორების მოცულობა (ცხრ. 4).

ც ხ რ ი ლ ი 4

ბუნებრივი ფილიფსიტისა და კათიონმოდიფიცირებული ფორმების მიკროფორების მოცულობა

ნიმუში	მიკროფორების მოცულობა	
	სმ ³ /გ	სმ ³ /სმ ³
PAL	0,144	0,310
NaPAL	0,156	0,335
KPAL	0,127	0,273
NH ₄ PAL	0,118	0,254
NiPAL	0,083	0,178

მონაცემები ცხრილი 4-დან უჩვენებს, რომ მიკროფორების მოცულობა, როგორც ბუნებრივ, ისე კათიონმოდიფიცირებულ ფილიფსიტებში, შედარდება ერთვალენტოვანი კათიონის ზომის ზრდასთან ერთად. რაც შეეხება ნიკელის კათიონის ჩანერგვის შემთხვევაში ადსორბციული ტევადობის შემცირებას იგი შეიძლება გამოწვეული იყოს ფილიფსიტის კრისტალური სტრუქტურის თავისებურებით და მასში კათიონების განაწილებით სხვადასხვა პოზიციებზე.

ჩატარებული კვლევის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ბუნებრივი ფილიფსიტი და მისი მოდიფიცირებული ფორმები ხასიათდება დიდი კათიონ-მიმოცვლითი ტევადობით ნატრიუმის, კალიუმის, ნიკელის და განსაკუთრებით ამონიუმის კათიონების მიმართ, ასევე ხასიათდება მიკროფორების საკმაოდ დიდი მოცულობით წყლის ორთქლის მიმართ, რაც საშუალებას იძლევა ამ ცეოლითის გამოსაყენებლად ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად გარკვეული ბუნების კათიონებისაგან, ასევე მძიმე ლითონების კათიონების კონცენტრირებისათვის.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ.მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული
ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 05.10.1997

Н. ДОЛАБЕРИДЗЕ, В. ЦИЦИШВИЛИ, М. АЛЕЛИШВИЛИ,
Н. ХАЗАРАДЗЕ, И. ЦИКЛАУРИ

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФОРМЫ ФИЛЛИПСИТОВ ГРУЗИИ

Резюме

Изучены образцы природного филлипсита Ахалцихского месторождения (верхний и нижний участок Цинаубани), Грузия. Методом ионного обмена получены соответствующие натрий-, калий-, аммоний- и никельсодержащие формы.

Для каждой из полученных форм определены суммарные и дифференцированные по катионам (Na^+ , K^+ , NH_4^+) ионообменные емкости. Установлено, что изученные природные филлипситы характеризуются высокой обменной емкостью по катионам аммония (до 2,6 ммоль/г).

На основе экспериментально изученной адсорбции паров воды на полученных катионзамещенных формах определены объемы микропор и показано, что адсорбционный объем уменьшается с ростом радиуса введенных в цеолит одновалентных катионов.

MODIFIED FORMS OF PHILLIPSITES FROM GEORGIA

Summary

The samples of natural phillipsite from Akhaltsikhe deposit (Upper and Lower Tsinaubani plot), Georgia, have been studied; Na^+ , K^+ , NH_4^+ , and N^{2+} -containing forms have been prepared by the ion exchange method.

The ion exchange capacities of the prepared forms are determined both as total and (Na^+ , K^+ , NH_4^+) cation-differentiated values. It is shown that the studied natural phillipsites are characterized by a high ion exchange adsorption capacity with respect to NH_4^+ cation (up to 2.6 mmol/g).

On the basis of the experimental data on water vapor adsorption the volumes of micropores are calculated. It is shown that the adsorption volume decreases with an increase in radii of the introduced monovalent cations.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Схиртладзе Н.И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: ТГУ, 1991, 144 с.
2. *Meier W.M., Olson P.H., Baerlocher Ch.* Atlas of Zeolite Structure Types. Elsevier, London, 1996.
3. *Циციшвили Г.В., Андрионикашвили Т.Г., Киров Г.И., Филизова Л.Д.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, 223 с.
4. *Sherman I.D., Ross R.I.* Fourth International Conference on Molecular Sieves, Chicago, 1977, p.89-95.
5. *Долаберидзе Н.М.* I респ. конф. молодых ученых и аспирантов ГССР. Тбилиси: Мецниереба, 1969, с. 102-104.
6. *Циციшвили Г.В., Долаберидзе Н.М., Крупенникова А.Ю.* Авт. свид. СССР, №775049, 1978.
7. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988, с. 129.

პ.ციციშვილი, ნ.ლოლაბერიძე, მ.ნიჟარაძე, მ.ალელიშვილი,
ნ.ბიბოლაშვილი

ბუნებრივი ანალციმის მოდიფიცირება და თვისებების კვლევა.

1. შეჯერული დამუშავების გავლენა ანალციმების ქიმიურ შემაღგენლობაზე და ადსორბციულ თვისებებზე

ბუნებრივი ცეოლითების სორბციული და იონმიმოცვითი თვისებები, ამასთანავე მოპოვებისა და გამოყენებისათვის მომზადების სიმარტივე განაპირობებს მათი მოხმარების მზარდ მასშტაბებს სორბციულ ტექნიკაში, გარეგონ დაცვის საქმეში, სოფლის მეურნეობაში და სხვა დარგებში, რაც განსაზღვრავს მინერალური ნედლეულის ბაზაზე ცეოლითური და ცეოლითმაგვარი ადსორბენტებისა და სხვადასხვა დანიშნულების ფორიანი მასალების ასორტიმენტის გაფართოებას [1].

ბუნებრივი ცეოლითებიდან, რომლებიც საქართველოში გავრცელებული და დიდ სამრეწველო საბადოებს ქმნის, აღსანიშნავია მაღალი თერმოსტაბილობის და დიდი მექანიკური სიმტკიცის მქონე ანალციმი [2], რომელიც დღესდღეობით ფართო გამოყენებას ვერ პოულობს როგორც მოლეკულური საცეკრი, მისი სტრუქტურის თავისებური აგებულების გამო.

ანალციმის სტრუქტურის კვლევის შედეგები მოყვანილია შრომებში [3,4], სადაც ნაჩვენებია, რომ ანალციმი, მკვრივი, კომპაქტური, სამგანზომილებიანი კარკასული სტრუქტურის, კუბური სიმეტრიის, წვრილფორიანი ცეოლითია, რომლის ღრუებში $2,6\text{\AA}$ -ის დიამეტრის შესასვლელი ფანჯრები 6-წვერიანი რგოლებითაა შემოწერილი. 6-წვერიანი და ძლიერ დეფორმირებული 8-წვერიანი რგოლები სტრუქტურაში მიიღება ოთხწვერიანი რგოლების შეერთებით არა უშუალოდ, არამედ დამატებითი ტეტრაედრების დახმარებით. 6-წვერიანი რგოლები განლაგებულია კუბის ღერძების პარალელურად და ურთიერთშეერთებისას ქმნის წვრილ და გადაუკვეთავ ერთგანზომილებიან არხების სისტემას, რომლის მეშვეობითაც ხორციელდება ძლიერი ურთიერთქმედება მიმოცვლით კათიონებსა და კარკასის ჟანგბადის ატომებს შორის [5], მიუხედავად ამისა ანალციმს მკვეთრად გამოსახული იონმიმოცვლითი თვისებები გააჩნია [6].

ცეოლითური სტრუქტურების ბოლო გამოცემის ატლასის [7] მიხედვით ანალციმის სტრუქტურისა და შედგენილობის მახასიათებელი მონაცემებია:

იდეალიზირებული ფორმულა	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]16\text{H}_2\text{O}$
ელემენტარული უჯრედის პარამეტრი	$a = 13,7\text{\AA}$
ალუმინილიკატური კარკასის სიმკვრივე	$d_F = 18,6\text{ }^T/_{1000\text{A}}$
ძლიერ დეფორმირებული 8-წვერიანი რგოლების ზომები [110] მიმართულებით	$1,6\text{\AA} \times 4,2\text{\AA}$

როგორც ლიტერატურიდანაა ცნობილი, ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების შეჯერული დამუშავებისას მიიღება სორბენტები ფორების სხვადასხვა

ზომებით, შედგენილობით, სტრუქტურით და, აქედან გამომდინარე სხვადასხვა თვისებებით [8,9].

ჩვენი კვლევის მიზანს შეადგენდა საქართველოს ზოგიერთი ანალციმუმ ცველი ქანის (სიმარტივისათვის შემდგომში ანალციმი) ქიმიური მოდიფიცირება (რომლის შესაძლებლა აღნიშნულია შრომებში [6,8-11]) და ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ანალციმების ქიმიური შედგენილობისა და ადსორბციული აქტივობის ცვლილების გამოკვლევა მქავური აქტივაციის ხასიათისაგან დამოკიდებულებით.

საკვლევ ობიექტებად აღებული გვქონდა ანალციმები საქართველოს ორი საბადოდან: დანალექი წარმოშობის ანალციმი გელათიდან (AG) და ვულკანურ-დანალექი წარმოშობის ანალციმი თეძამის ხეობიდან - ჩაჩუბეთის საბადო (ACH). ისინი ერთმანეთისაგან განსხვავდება როგორც ქიმიური შედგენილობით, ისე გარეგნულადაც - ანალციმი გელათიდან მუქი ნაცრისფერია, ჩაჩუბეთიდან - მოყვითალო ნაცრისფერი. ქანებში, რენტგენო-დიფრაქტომეტრული ანალიზის შედეგების თანახმად, ანალციმის ფაზური შემცველობა შესაბამისად 75 და 70%-ია.

ჩატარებული იქნა საკვლევ ნიმუშების სრული ქიმიური ანალიზი, რომლის მონაცემები მოყვანილია პირველ ცხრილში. ამავე ცხრილში შესაძარებლად მოყვანილია კალიფორნიის (ა.შ.შ.) ანალციმის (ACAL) ქიმიური შედგენილობა, როგორც განსახილველი ტიპის ბუნებრივი მინერალის ეტალონური ნიმუში [11].

პირველ ცხრილში მოყვანილი SiO_2/Al_2O_3 -ის ფარდობის მიხედვით, ანალციმები ძირითადი ნივთიერების შემცველობით შემდეგი რიგით შეიძლება წარმოვადგინოთ:

$$ACAL > AG > ACH.$$

ცხრილი 1

ბუნებრივი ანალციმების ქიმიური შედგენილობა

ნიმუში კომპონენტი	ACH	AG	ACAL
SiO_2	52,70	56,30	67,68
Al_2O_3	20,99	19,49	14,10
SiO_2/Al_2O_3	3,94	4,30	8,04
Fe_2O_3	1,77	2,81	0,21
MgO	1,08	0,45	0,12
CaO	1,85	1,05	0,10
Na_2O	7,95	9,50	8,38
K_2O	2,85	2,00	0,14
H_2O-	-	-	2,24
H_2O+	9,20	8,20	6,12

ამავე ცხრილში შესამჩნევია ანალციმების სტრუქტურაში ნატრიუმის კათიონების სიჭარბე, კალიუმის, კალციუმის და მაგნიუმის კათიონებთან შედარებით. საქართველოს ანალციმებისათვის დამახასიათებელი კალიუმის კათიონების არსებობა [12] დადასტურებულია ჩვენს შემთხვევაშიც.

ფხვნილის სახემდე დაწვრილმანებული (0,063-0,1 მმ ფრაქცია) ანალციმების დამუშავება ხდებოდა მარილმჟავას 0,1N-დან 5N-მდე კონცენტრაციის

ხსნარებით, როგორც წყლის აბაზანაზე (80-90°C), ისე ოთახის ტემპერატურაზე 3 სთ-ის განმავლობაში; მყარი ფაზისა და ხსნარის შეფარდება 1:10. ხსნარის გაყოფისა და მყარი ფაზის გარეცხვის შემდეგ მიღებული ნიმუშები შრებოდა ჯერ ჰაერზე, შემდეგ თერმოსტატში 95-100°C პირობებში. დამუშავება თითოეული კონცენტრაციის მქავეთ მეორდებოდა 3-ჯერ.

ყოველი დამუშავების შემდეგ ნიმუშები შეისწავლებოდა რენტგენოდიფრაქტომეტრული, ქიმიური ანალიზის, თერმოგრაფიული და ი.წ. სპექტროსკოპიის მეთოდებით.

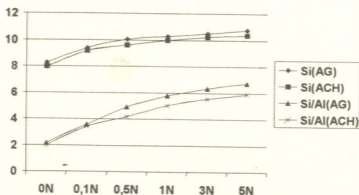
ქიმიური ანალიზის მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია მიღებული ნიმუშების ელემენტალურ უჯრედში შემაჯავალი ატომების რაოდენობა 24 ატომქანგბაღზე (ელემენტალური უჯრედის $1/4$) გადაანგარიშებით (ცხრილი 2).

ცხრილი 2

ანალიზების ელემენტარული უჯრედის შედგენილობის ცვლილება მარილმქავას სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარით დამუშავებისას

კომპონენტი	AG						ACH					
	HCl-ის კონცენტრაცია						HCl-ის კონცენტრაცია					
	0	0,1N	0,5N	1N	3N	5N	0	0,1N	0,5N	1N	3N	5N
Si	8,24	9,39	10,02	10,28	10,50	10,75	7,95	9,17	9,61	9,97	10,22	10,37
Al+Fe ³⁺	3,84	2,62	2,04	1,78	1,66	1,60	4,04	2,70	2,30	1,98	1,84	1,76
Na	2,69	1,75	1,40	1,00	0,52	0,27	2,32	1,63	1,20	1,01	0,76	0,52
K	0,38	0,28	0,20	0,18	0,13	0,04	0,55	0,43	0,35	0,22	0,15	0,13
Ca	0,16	0,14	0,13	0,10	0,07	0,04	0,31	0,27	0,24	0,23	0,19	0,18
Mg	0,10	0,08	0,06	0,07	0,05	0,05	0,24	0,23	0,21	0,21	0,18	0,16
O	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
H ₂ O	3,99	3,49	3,25	2,83	2,61	2,40	4,60	4,25	3,75	3,52	3,38	3,26
Si+Al+Fe ³⁺	12,08	12,01	12,06	12,06	12,16	12,35	11,99	11,89	11,91	11,95	12,06	12,13
Si/Al+Fe ³⁺	2,14	3,58	4,91	5,77	6,33	6,72	1,96	3,39	4,18	5,03	5,55	5,89

როგორც AG, ისე ACH სილიკატური მოდულის ზრდა (ცხრილი 2, ნახაზი 1), იდეალურ ელემენტარულ უჯრედთან შედარებით სავსებით კანონზომიერია, როგორც მქავას ქმედებით გამოწვეული დეალუმინირების შედეგი. Al+Fe³⁺ და Si ჯამი 96 ატომი ქანგბაღის ელემენტარული უჯრედისათვის უნდა იყოს 48-თან ახლოს, რასაც ჩვენს მიერ გაანგარიშებული მნიშვნელობები ეთანადება.

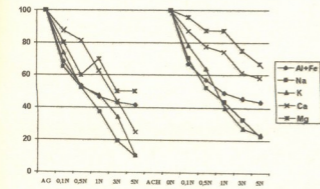


ნახ. 1. სილიციუმის ატომების რაოდენობა (ელემენტალური უჯრედის $1/4$ -ზე) და Si/Al ფარდობა მქავით დამუშავებულ ანალიციმებში

კათიონების დეფიციტი, რომელიც წარმოიშობა ანალციმის კრისტალების ნაწილობრივი დეკათიონირებასა, მჟავური დამუშავების დროს გათვალისწინებულია კათიონურ ნაწილში წყალბადის იონების ექვივალენტური რაოდენობის შეყვანით [8]:

ამავე ცხრილის და მეორე ნახაზზე ნაჩვენებია მონაცემების თანახმად მიმოცვლით პოზიციებზე მყოფი ნატრიუმის კათიონების გამოყოფა კრისტალური სტრუქტურიდან მოქმედი მჟავას კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად თანდათან მიმდინარეობს და 5N მჟავით დამუშავების შემთხვევაში მყარ ფაზაში კიდევ შეინიშნება ამ კათიონების 10% (AG) და 22% (ACH) საწყისი რაოდენობიდან, რაც შეიძლება ახსნილი იქნას ცეოლითის კარკასის ქანგბადსა და ნატრიუმის კათიონის შორის არსებული ძლიერი კავშირით. ასევე ნელა, თანდათან გამოირევენება სტრუქტურიდან დიდი ზომის კალიუმის კათიონი, რაც შეეხება კალციუმის კათიონს, როგორც ცნობილია იგი ძნელად მიმოიცივლება წყალბადის იონთან, იმ ადგილებზე ლოკალიზაციის გამო, სადაც კათიონის კავშირი ალუმინსილიკატურ კარკასთან ძლიერია. მაგნიუმის კათიონი, მისი ჰიდრატაციის მაღალი ენერჯის გამო ასევე არის ნაკლებად მოძრავი.

აღსანიშნავია ისიც, რომ 0,1N HCl-ით დამუშავება იწვევს ანალციმის მკვეთრ დეალუმინირებას, რაც ალბათ მის შემადგენლობაში ალუმინის დიდ რაოდენობასთან არის დაკავშირებული და, აქედან გამომდინარე, Si-O კავშირთან შედარებით Al-O სუსტი კავშირების არსებობითაა განპირობებული. მეორეს მხრივ, HCl-ის კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა მყარ ფაზაში დარჩენილი ალუმინის გამოდევნაზე დიდად აღარ მოქმედებს.



ნახ. 2 ანალციმების დეალუმინირება და დეკათიონირება (% საწყისთან შედარებით)

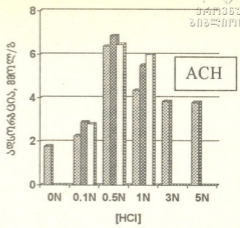
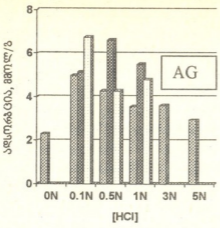
AG და ACH-ში დეკათიონირებისა და დეალუმინირების სხვადასხვაობა (ნახაზი 2) მათი გენეზისითაა გამოწვეული.

საწყისი და მჟავური დამუშავების შედეგად მიღებული მოდიფიკაციების სტრუქტურის შენარჩუნება დადასტურებულია ი.წ. სპექტრებით და ელემენტარული უჯრედის შედგენილობით, რომლებიც გამოთვლილია სრული ქიმიური ანალიზის მონაცემების მიხედვით.

ცეოლითების დეალუმინირებისა და დეკათიონირების პროცესს თან ახლავს მისი თვისებების ცვლა. მათ შორის აღსანიშნავია ადსორბციული თვისებების ცვლა წყლის ორთქლისა და ბენზოლის მიმართ.

ბუნებრივ ანალციმებზე და მათ მჟავით მოდიფიცირებულ ფორმებზე ექსიკატორული მეთოდით შევისწავლეთ წყლის ორთქლის ადსორბცია $p/p_s = 0,4$ და ბენზოლისათვის $p/p_s = 1$, $t = 20^\circ C$ პირობებში.

მესამე ცხრილში წარმოდგენილია მონაცემები ნიმუშების მაქსიმალური ადსორბციული ტევადობის შესახებ წყლის ორთქლისა და ბენზოლის მიმართ, HCl-ის კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულებით. მესამე ნახაზზე წარმოდგენილია ადსორბციული ტევადობა წყლის ორთქლის მიმართ, HCl-ის კონცენტრაციისა და დამუშავების რიცხვისაგან დამოკიდებულებით.



ნახ. 3. ანალციმების ადსორბციული ტევადობა წყლის ორთქლის მიმართ, HCl-ის კონცენტრაციისა და დამუშავების რიცხვისაგან დამოკიდებულებით

ამ მონაცემების თანახმად, ადსორბციის უდიდეს უნარს წყლის ორთქლის მიმართ ავლენს 0,5N HCl-ით 2-ორჯერ დამუშავებული ACH (ACH-2), Ag-ს ამავე პირობებში ასევე ახასიათებს ადსორბციის მაღალი უნარი. HCl-ის შემდგომი კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს ადსორბციის უნარის ცვლილებას კლებისკენ, მაგრამ 5N HCl-ით დამუშავებული ნიმუშებიც საკმაო ადსორბციული ტევადობით ხასიათდება [13].

უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ 0,1N HCl-ით 3-ჯერ დამუშავებული AG (AG-3) წყლის ორთქლის მიმართ ადსორბციული ტევადობით 2,4-ჯერ აღემატება ACH-3, რაც ალბათ სხვადასხვა საბადოს ანალციმების გენეზისითაა გამოწვეული.

საკვლევ ნიმუშებზე, როგორც წყლის ორთქლის ისე ბენზოლის მიმართ ადსორბციის ცვლა შეიძლება არხების “გაწმენდით” და ნაწილობრივ ამორფიზირებულ ფაზაში გარდამავალი ფორმების განვითარებით აიხსნას, რაც ასევე დაკავშირებულია ანალციმის შიგაქრისტალურ ცვლილებებთან.

ც ბ რ ი ლ ი 3

ანალციმების ადსორბციის უნარი წყლის და ბენზოლის მიმართ

HCl, N	AG				ACH			
	H ₂ O, p/p _s =0,4		C ₆ H ₆ , p/p _s =1		H ₂ O, p/p _s =0,4		C ₆ H ₆ , p/p _s =1	
	a, მმოლ/გ	V, სმ ³ /გ	a, მმოლ/გ	V, სმ ³ /გ	a, მმოლ/გ	V, სმ ³ /გ	a, მმოლ/გ	V, სმ ³ /გ
0	2,28	0,041	0,49	0,044	1,80	0,032	0,38	0,034
0,1	6,74	0,121	0,91	0,082	2,83	0,051	0,79	0,071
0,5	6,60	0,119	1,00	0,090	6,84	0,123	1,82	0,164
1	5,50	0,100	0,94	0,085	6,00	0,110	—	—
2	3,24	0,058	1,15	0,103	4,06	0,073	0,94	0,085
3	3,59	0,065	1,09	0,100	3,83	0,070	0,92	0,083
5	2,59	0,053	1,73	0,156	3,82	0,070	1,32	0,119



შედარებით დიდი საერთო ადსორბციული მოცულობით ბენზოლის მიმართ ხასიათდება 5N HCl-ით დამუშავებული ანალციმი ჩაჩუბეთი (AG 0,156 სმ³/გ და ACH – 0,119 სმ³/გ).

მიღებული შედეგები სრულ თანხვედრაშია თერმოგრაფიკული ანალიზის შედეგებთან, რომლებიც ი.წ. სპექტროსკოპიის მონაცემებთან ერთად დეტალურად განხილული იქნება შრომის მეორე ნაწილში.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 28.07.1998

В. ЦИЦИШВИЛИ, Н. ДОЛАБЕРИДЗЕ, М. НИЖАРАДЗЕ,
М. АЕЛИШВИЛИ, Н. ГИГОЛАШВИЛИ

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
ПРИРОДНЫХ АНАЛЬЦИМОВ**

Р е з ю м е

Изучены изменения химического состава и адсорбционных свойств по воде и бензолу аналцимов грузинских месторождений Гелати и Чачубети и их кислотно-модифицированных форм. Рассмотрены процессы деалюминирования и декатионирования аналцимов при их обработке растворами HCl различной концентрации. Установлены оптимальные режимы кислотной активации в зависимости от природы адсорбата. Полученные образцы представляют собой адсорбенты с переходными порами и сравнительно высокой адсорбционной способностью по воде и бензолу.

MODIFICATION AND STUDY OF NATURAL ANALCIMES

Summary

The changes of chemical composition, water and benzene adsorption properties of natural analcimes from Georgian deposits Gelati and Chachubeti and their acid-treated forms have been studied. The processes of extraction of the aluminum and the cations from analcimes with the use of different acid concentration are considered. The optimal conditions of the acid activation are obtained depending on the nature of the adsorbed molecules. The prepared samples are characterized as mesoporous adsorbents with comparatively high water and benzene adsorption capacity.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D.* Natural Zeolites. London, Ellis Horwood Ltd, 1992, 295.
2. *Схиртладзе Н.И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси, ТГУ, 1991, 143 с.
3. *Taylor, W.H.* Z.Kristallogr. 1930, v.74, p. 1.
4. *Ferraris, G., Jones, D.W., Yerkess, J.* Z.Kristallogr. 1972, v.135, p.240.
5. *Белицкий И.А., Голубова Г.А.* Геология и геофизика, 1968, 10, с.28-36.
6. *Челищев Н.Ф.* Ионообменные свойства минералов. М., "Наука", 1973, 202 с.
7. *Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher Ch.* Atlas of Zeolite Structure Types. London, Elsevier, 1996, 229 p.
8. *Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты, М., "Химия", 1981, 261 с.
9. *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев, "Наукова думка", 1982, 103 с.
10. *Цицишвили Г.В.* В сб.: "Клиноптилолит", Тбилиси, "Мецниереба", 1977, с. 12-20.
11. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г.* Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве. Тбилиси, "Мецниереба", 1978, 65 с.
12. სხირტლაძე ნ. საქართველოს ცეოლიტების გენეტიკური ჯგუფები, მათი მთავარი საბადოები და გამოკვლენებები. თბილისი: თსუ, 1997, 29გვ.
13. *Цицишвили В., Долаберидзе Н., Аделишвили М., Нижарадзе М.* В сб.: "Синтез, модифицирование и адсорбционные свойства цеолитов и цеолито-подобных молекулярных сит". С-Петербург, РАН, 1998, с. 30-32.



ღელაღუტაშვილი, ა. ბელოკობილსკი, ძ. სიბუა, ც. ტარყაშვილი

Ni(II) და Zn(II)-ის იონების დნმ-თან შეკავშირება და მისი პუნჯა

როგორც ცნობილია, ნუკლეინის მყავეების მიერ ბიოლოგიური ფუნქციების შესრულება მეტალთა იონების თანამონაწილეობით ხდება [1]. ბოლო წლების მონაცემებით ცინკის ზოგიერთი კომპლექსი ახალი ტიპის იდეალური რეცეპტორული მოლეკულების, რომლებიც ნეიტრალურ წყალხსნარებში შეიცნობენ, სელექტიურად იკავშირებენ და ამჟღავნებენ შექცევითობას თიმიინის ფუძესა და მისი ჰომოლოგების მიმართ. Zn(II) რიგ კომპლექსებში შეიძლება გახდეს იარაღი ზოგიერთი გენის ექსპრესიის კონტროლისა [2]. თავის მხრივ ნიკელის ნაერთები კარცეროგენული თვისებებით ხასიათდებიან. მათი აქტივობა დაკავშირებულია უანგვით პროცესთან და მიუყვართ დნმ-ის ჯაჭვის გაწყვეტამდე, დნმ-დნმ (დეზოქსირიბონუკლეინის მყავა) და დნმ-ცილა სისტემებში განივი კავშირების შექმნამდე [3,4].

მოცემულ სამუშაოში გამოთვლილია მაკრო (სტექიომეტრიული) და მიკრო მდგრადობის კონსტანტები Ni(II) და Zn(II)-ის იონების C₃H₈ თავის ლვიძლის მჯრედების ბირთვიდან და ასციტური ჰემატომა 22A-დან გამოყოფილ დნმ-თან წონასწორული დიალიზისა და ატომურ-ემისიური ანალიზის მეთოდების ერთდროული გამოყენებით.

მეთოდისა. სამუშაოში გამოყენებულია დნმ, რომელიც მიღებული იქნა C₃H₈ თავის ლვიძლის ბირთვიდან და ასციტური ჰემატომა 22A-დან ოკუპარას მეთოდით [5]. მოლარული ექსტინქციის კოეფიციენტი ტოლია 6600 მოლი⁻¹სმ⁻¹. მეტალთა ქლორიდები Ni(II), Zn(II) არის ქიმიურად სუფთა, ხოლო NaCl მარკით „განსაკუთრებული სუფთა“. იონები დამატებით იქნა გასუფთავებული კრისტალიზაციით. ყველა ხსნარი მომზადებული იქნა ორგზის დისტილირებულ წყალზე პოლიეთილენის ჰურჰელში. წონასწორული დიალიზი ხორციელდებოდა 1 მლ მოცულობის ცილინდრულ კიუვეტებში, სადაც გამყოფად გამოყენებულ იქნა ცელოფანის მემბრანა სისქით 30 მკმ „Visking“ ტიპის ფირმა „Serva“ დნმ-ის კონცენტრაციაა 10⁻⁴ მოლი ფოსფორზე. მეტალთა იონების კონცენტრაცია იცვლებოდა ინტერვალში 10⁻⁴ – 10⁻⁶ მოლი. NaCl ის კონცენტრაციაა 2 მლ მოლი.

შედეგები და მათი განხილვა. ქიმიური წონასწორობის პირობებში ატომურ-ემისიური სპექტრომეტრით განსაზღვრა Ni(II) და Zn(II)-ის იონების C₃H₈ თავის ლვიძლიდან და ასციტური ჰემატომა 22A-დან გამოყოფილ დნმ-თან შეკავშირებული და თავისუფალი მეტალთა იონების კონცენტრაცია. ნახ.1-ზე წარმოდგენილია Ni(II) და Zn(II) ის იონების შთანთქმის იზოთერმები ასციტური ჰემატომა 22A-დან გამოყოფილ დნმ-თან 2 მლ მოლი NaCl კონცენტრაციისა და t = 20⁰C ტემპერატურის პირობებში სკეტჩარდის კოორდინატებში (r/m დამოკიდებულება r-ზე). აბსცისთა ღერძზე გადაზომილია r

შეკავშირებული მეტალის მოლარული კონცენტრაციის შეფარდება დნმ-ის ფოსფატური ჯგუფების მოლარულ კონცენტრაციასთან, ხოლო ორდინატთა ღერძზე შეფარდება r/m , სადაც m თავისუფალი იონების რიცხვია (მოლი/ლ). (შთანთქმის იზოთერმები Ni(II) და Zn(II)-ის იონების C3HA თავის ღვიძლიდან დნმ-თან ანალოგიური ხასიათისა).

მათემატიკური მოდელის გამოყენებამ გვიჩვენა, რომ ზემოთ აღნიშნულ პირობებში Ni(II) და Zn(II)-ის იონების ურთიერთქმედება ნორმალური და სიმსივნური უჯრედებიდან გამოყოფილ დნმ-თან ხასიათდება ორი ტიპის შეკავშირების უნარით. ასეთ შემთხვევაში სკეტჩარდის მრუდი შეიძლება დავშალოთ [6]. გატარებული მხებების გადაკვეთით აბსცისთა და ორდინატთა ღერძებთან [2] განტოლებათა სისტემის დახმარებით (იხ. ნახ. 1) განისაზღვრება შეკავშირების n_1, n_2 ცენტრების შესაბამისი ასოციაციის მიკროკონსტანტები k_1 და k_2 .

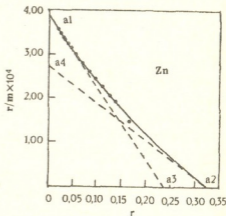
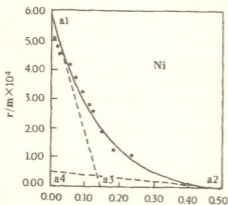
$$\begin{aligned} n_1 k_1 + n_2 k_2 &= a_1, & n_1 + n_2 &= a_2 \\ a_3(n_1 k_1^2 + n_2 k_2^2) &= a_1^2 \\ a_4(n_1 k_2 + n_2 k_1) &= a_2^2 k_1 k_2 \end{aligned} \quad (2)$$

ნახაზებზე წარმოდგენილი წერტილები ექსპერიმენტულია, ხოლო თეორიული მრუდი, სათანადო პარამეტრები და მათი ცდომილებები მიღებულია უმცირესი კვადრატების მეთოდისა და (2) განტოლებათა სისტემის დახმარებით კლოტის მეთოდით [6] კომპიუტერული ანალიზის შედეგად სპეციალურად დამუშავებული პროგრამით (იხ. ცხრილი).

ექსპერიმენტის დამუშავების სიზუსტე შეფასებულია χ^2 კრიტერიუმით [7].

$$\chi^2 = \frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i - y_i'}{\sigma_i} \right)^2,$$

სადაც n - ექსპერიმენტულ წერტილთა რაოდენობა, m - პარამეტრთა რაოდენობა, y_i - ექსპერიმენტულ წერტილთა მნიშვნელობები, ხოლო σ_i - შესაბამისი



ნახ.1 შთანთქმის იზოთერმები ნიკელის და ცინკის იონების ასციტური ჰემატომა 22A-დან მიღებულ დნმ-თან (სკეტჩარდის კოორდინატებში): r - შეკავშირებული მეტალის იონების მოლარული კონცენტრაციის შეფარდება დნმ-ის ფოსფატური ჯგუფების მოლარულ კონცენტრაციასთან; m - თავისუფალ მეტალთა იონების რიცხვი. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტული მონაცემების გამოთვლა ჩატარებულია (2) განტოლებათა სისტემის დახმარებით: a_1, a_2, a_3, a_4 - მხებების კოორდინატთა ღერძებთან გადაკვეთის წერტილებია.

მეტალთა იონების დნმ-თან შეკავშირების პარამეტრები

		დნმ- C3HA თავისი ლევილიდან		დნმ- ასციტური ჰეპატომა 22A	
მეტალის იონი		Ni	Zn	Ni	Zn
მიკროკონსტანტები	$k_1 \times 10^4 \text{მოლი}^{-1}$	30,4±1,8	20,7±2.5	36.9±4.1	20.6±3.1
	$k_2 \times 10^4 \text{მოლი}^{-1}$	10,4±1,8	7.6±1.6	4.6±0.09	6.4±1.8
მაკროკონსტანტები	$K \times 10^4 \text{მოლი}^{-1}$	4.3±0.03	3.0±0.1	5.5±0.3	3.9±0.1
გიბსის თავისუფალი ენერჯია	ΔG კკალ/მოლი	-6.3	-6.1	-6.4	-6.2
	χ^2	0.17	0.13	0.93	0.03

სტანდარტული გადახრა, χ^2 -მრუდის თეორიული მნიშვნელობები. მიღებული χ^2 მნიშვნელობების მიხედვით დაეასკვნათ, რომ აღებული მოდელი მისაღებია თითოეული ექსპერიმენტისათვის.

„ორადგილიანი“ სისტემისათვის დამოკიდებულება მაკროსკოპულ (K) და მიკროსკოპულ კონსტანტებს შორის ანალოგიურია პროტონდისოცირებადი მოლეკულების [8] და გამოიხატება შემდეგი განტოლებით $K = n_1 k_1 + n_2 k_2$. როგორც ცხრილიდან ჩანს, ნორმალური ქსოვილების უჯრედებიდან გამოყოფილ დნმ-თან Ni(II) იონების მიკროკონსტანტები (k_1, k_2) აღემატება k_1 და k_2 -ს Zn(II)-სათვის. მოქმედების ეფექტურობის მიხედვით მდგრადობის კონსტანტების ასეთივე თანმიმდევრობა (Ni(II)>Zn(II)) დაიკვირვება ამ იონების მარტივ მოლეკულებთან ურთიერთქმედებისას, რომლებიც შეიცავენ ამინოჯგუფს და კარბონილის ჯგუფს [9, 10]. თავის მხრივ, ყველა განხილულ შემთხვევაში k_1 აღემატება k_2 -ს. მიკროკონსტანტების ერთმანეთს შორის განსხვავება შეიძლება მივაწეროთ ორვალენტთან მეტალთა თავისებურ აქტივობას დნმ-ის სხვადასხვა რეაქციულად აქტივურ ჯგუფებთან. ლიტერატურის მონაცემებით [11] Cu(II) იონებისათვის შეკავშირების კონსტანტა ფოსფატურ ჯგუფებთან ორიგით აღემატება შეკავშირების კონსტანტას ფუძეებთან. ხარის პანკრეატული რიბონუკლეაზისა და დეზოქსირიბონუკლეაზა 1 ფერმენტული აქტივობა ორვალენტთან მეტალთა იონების Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) და Zn(II)-ის თანაობისას იზრდება აღნიშნულ იონთა კონცენტრაციის გაზრდისას განსაზღვრულ კონცენტრაციამდე, ხოლო შემდეგ ფერმენტული აქტივობა ითრგუნება [12]. ავტორთა მიერ ეს ეფექტი ახსნილია როგორც დაბალ კონცენტრაციებზე ორვალენტთან მეტალთა იონების დაკავშირება უპირატესად ფოსფატურ ჯგუფებთან, ხოლო მაღალ კონცენტრაციებზე-ფუძეებთან. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ცალსახად არ შეიძლება ითქვას რომელ დონორულ ჯგუფებთან ურთიერთქმედებს კონკრეტულ პირობებში ესა თუ ის ორვალენტური მეტალის იონი, ვინაიდან ეს უკანასკნელი მიეკუთვნებიან დემარკაციულ იონთა რიცხვს და ქმნიან ხელატურ კომპლექსებს დნმ-ის ფოსფატურ ჯგუფებსა და გუანინის N(7) აზოტს შორის [13]. ურთიერთქმედების ეფექტურობის ზოგად სურათს სტექიომეტრიული კონსტანტების შედარება იძლევა, რადგანაც იგი წარმოადგენს ჯამურად გასაშუალებულ სიღრმეს ყველა ტიპის ურთიერთქმედებისას Me(II)-მაკრომოლეკულა და ახასიათებს სტანდარტული თავისუფალი ენერჯიის ცვლილებას კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის მიმდინარეობისას. როგორც ცხრილიდან ჩანს, K-Ni(II)-დნმ კომპლექსისათვის

აღმატება $Zn(II)$ -დნმ კომპლექსის შესაბამის K -ს, რაც თანხვედბა ირვინგ-ულიამსის ცნობილ რიგს (მაგალითისათვის, $Ni(II)$ და $Zn(II)$ -ის სტექიომეტრული კონსტანტა ატფ-თან ტოლია $\log K = 5.02$ (Ni), $\log K = 4.85$ (Zn), ხოლო ალანინთან $\log K = 5.96$ (Ni), $\log K = 5.21$ (Zn) [9,10]. სტექიომეტრული კონსტანტების შედარება აღნიშნული თავის ღვიძლის და ასციტური ჰემატომა 22A-დან გამოყოფილ დნმ-ებს შორის, გვიჩვენებს რომ $Ni(II)$ და $Zn(II)$ -ის შემთხვევაში შეკავშირება მეტია სიმსივნურ დნმ-თან, ვიდრე ნორმალურთან. სამუშაოში [14], სადაც $Ni(II)$, $Co(II)$ და $Zn(II)$ იონების ურთიერთქმედების ენერგეტიკაა შესწავლილი, იგივე ობიექტებიდან გამოყოფილ მონონუკლეოსომებთან განსხვავება დაიკვირვებოდა მხოლოდ ნიკელის შემთხვევაში. თუ აღნიშნული კომპლექსების შედარებას მოვახდენთ მიკროკონსტანტების დონეზე, დავინახავთ რომ $Ni(II)$ -ის შემთხვევაში ($k_{13ათ.}$) აღმატება $k_{16ორმა.}$ ხოლო k_2 -პირიქით. $Zn(II)$ -ის შემთხვევაში, როგორც $k_{16ორმა.}$, $k_{13ათ.}$, ასევე $k_{26ორმა.}$, $k_{23ათ.}$. სტატისტიკურად არ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან (უნდა აღინიშნოს, რომ კანცეროგენულობის ინდექსი ნიკელისათვის არის 21 და ქრომთან ერთად ყველაზე ძლიერ კანცეროგენულ ელემენტად ითვლება, ხოლო ცინკისათვის -7 [15]). აღნიშნული განსხვავება ნორმალურ და სიმსივნურ დნმ-თან შეკავშირების თვალსაზრისით შესაძლოა განპირობებულია სიმსივნური დნმ-ის მეორეული სტრუქტურის ცვლილებით [15, 16], რაც იწვევს მასში დეფექტური ნაწილების გაჩენას და შესაბამისად ცვლის ტრანსფორმირებული დნმ-ის რეაქციულად აქტიურ ჯგუფებთან შეღწევის უნარიანობას.

გიბსის სტანდარტული თავისუფალი ენერგია $\Delta G = -RT \ln K$, (R -გაზის უნივერსალური მუდმივია, T -აბსოლუტური ტემპერატურა). გამოთვლილი ΔG -ს მნიშვნელობები (იხ. ცხრილი) დაახლოებით წყალბადური კავშირების რიგისა (წყალბადური კავშირების ენერგია 3-7 კკალ/მოლი), რაც საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ ორვალენტთან გარდამავალ მეტალთა იონები $Ni(II)$ და $Zn(II)$ დნმ-თან უმეტეს შემთხვევაში გარესფერულ კომპლექსებს ქმნიან.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ფიზიკის ინსტიტუტი

შემოსულია 22.06.1998

Э. ГЕЛАГУТАШВИЛИ, А. БЕЛОКОБЫЛЬСКИЙ, К. СИГУА,
Ц. ТАРКАШВИЛИ

СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ $Ni(II)$ И $Zn(II)$ С ДНК

Резюме

Обнаружены константы связывания ионов $Ni(II)$ и $Zn(II)$ с ДНК из клеток мышей линий СЗНА и асцитной гепатомы 22А в растворах при совместном использовании методов равновесного диализа и атомно-эмиссионного анализа. Обнаружено, что для взаимодействия ионов $Ni(II)$ и $Zn(II)$ с ДНК характерно два типа связывания. Показано, что константы связывания $Ni(II)$ с ДНК из клеток асцитной гепатомы 22А выше по сравнению с ДНК из нормальных клеток.

BINDING OF NI(II) AND ZN(II) IONS WITH DNA

Summary

The energetics of Ni(II) and Zn(II) ions binding to DNA from C3HA mice liver and the ascitic hepatoma 22A cells was determined from their binding isotherms by equilibrium dialysis and atomic-emission spectroscopy.

Two types of binding of the metal ions with DNA were observed. Investigation of the interactions of the Ni(II) and Zn(II) ions with normal and tumor DNA has revealed significant differences in the Ni(II) and Zn(II) binding constants.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Eichorn G.*, Inorganic Biochemistry, v. 2, Elsevier, New York, 1973, chaps 33, 34.
2. *Eiichi Kimura, Mitsuhiro Shionoya* ed. by Singel Metal Ions in Biological systems, 1993, v. 33, p.29.
3. *Kasprzak K. S.*, Chem. Raes. Texicol, 1991, 4, 604.
4. *Ciccareli R. B. Wetterhahn K. E.* Cancer Res., 1984,44, 3892.
5. *Okuchara E.* Analyt. Biochem., 1970. 37, 175.
6. *Klotz I. M. Hunston D. L.* Biochemistry, 1971, 10, 39065.
7. *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир. 1970, стр. 192.
8. *Edsall J. T., Wyman, J.* Biophys. Chem. New York, N. Y. Academic Press, Chapter, 1958, 9.
9. *Tagui Khan M. M., Martell A. E.* J. Amer. Soc., 1966, 88, 668.
10. *Maker G. K. R., Williams D. R. J.* Inorg. and Nucl. Chem., 1974, 36, 1675.
11. *Абрахманов Р. С. Гафрифьянов Н. С., Семенова У. И.*, Теор. и экспер. химия, 1968, 4, 393.
12. *Eichorn D.L., Clark P., Tarien E. J.* Biol. Chem., 1969, 244, 937.
13. *Sissoeff I., Crisvald J., Guille E.* Progr. Biophys. and Mol. Biol., 1976, 31, 165.
14. *Gelagutashvili E. S., Mikeladze I. V., Sapojnikova N. A.* J. Inorganic Biochemistry, 1997, 65, 159.
15. *Flessel C. P., Furst A., Radding Sh. B.* Metal Ions in Biol. systems (ed. H. Sigel). New York - Basel. Marcel Dekker Inc., 1982, 14, 23.
16. *Гарибян Дж. В., Степанян Г. М., Данелян И. С.* БИОХИМИЯ, 1980, 45, 2028.



№ 543:544:546.19 553.1

ბ. სიღამონიძე, ბ. მახარაძე, მ. ბულაძე

ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების მას-სპექტრები

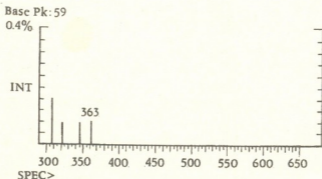
ბუნებრივ წყლებში გახსნილ და შეტივანარებულ ორგანულ ნივთიერებებში ძირითად ნაწილს წარმოადგენენ ჰუმინის და ფულვომჟავები.

მონაცემები წყლიდან გამოყოფილი ჰუმინის და ფულვომჟავების ბუნების შესახებ მცირეა და არაერთგვაროვანი [1-7].

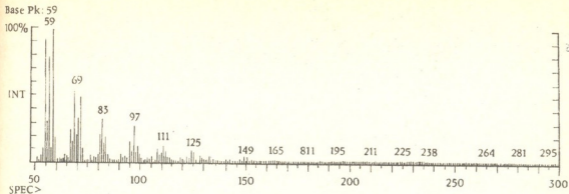
ჩვენს მიერ ადრე გამოქვეყნებულია შრომები საქართველოს მტკნარი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების შესახებ, რომლებიც მიღებულ იქნა ელემენტური ანალიზის, გელ-ქრომატოგრაფიის, პოტენციომეტრული და სპექტროფოტომეტრული გატიტრის, ელექტროფორეზის, ი.წ. სპექტროსკოპიის და ბმრ მეთოდების გამოყენებით [8-11]. მოცემულ ნაშრომში განხილულია მდინარე მტკვარიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების უნაცრო პრეპარატების მას-სპექტრომეტრული მეთოდით შესწავლის შედეგები.

ფულვომჟავების მისაღებად ბუნებრივ წყლებს ვფილტრავდით ულტრა-ფილტრზე (Sinpor, №6), ვამჟავებდით მარილმჟავით $\text{pH}=2$ -მდე და ვაცენტრირებდით გამოყენებით ცონცენტრირების ხარისხი $K=20$). ჰუმინური მჟავების კოაგულაციისათვის ხსნარს ვათავსებდით წყლის აბაზანაზე 2 სთ-ს განმავლობაში და ვაცენტრირებდით. მინარევებისაგან ფულვომჟავას გასაწმენდად ხსნარს ვატარებდით გააქტივებულ ნახშირზე [7]. დემინერალიზაციისთვის გამოყენებული იყო $\text{KY}-2$ ტიპის (რუსეთი) კათიონიტი. ფულვომჟავების მშრალი ნიმუშების მისაღებად ნიმუშს ვაშრობდით ტეფლონის ჯამბში ექსიკატორებში ვაკუუმის ქვეშ.

საკვლევი ნიმუშის მას-სპექტრი ჩაწერილი იყო Finigan-Mat-ის ტიპის (აშშ) ხელსაწყოზე (ელექტრონული ჩაწერა, იონიზაციის პოტენციალი 70 eV, 50-600 m/e დიაპაზონში) (იხ. ნახ. 1,2).



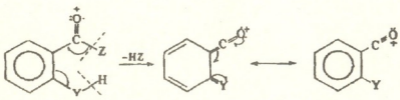
ნახ. 1. ფულვომჟავის მას-სპექტრი m/e 300-650 დიაპაზონში.



ნახ. 2. ფულვომჟავას მას-სპექტრი m/e 50-300 დიაპაზონში.

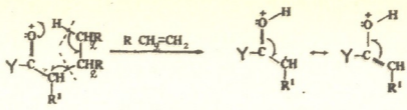
ფულვომჟავას მას-სპექტრში მოლეკულური იონის პიკი აღინიშნება m/e 363-ზე. როგორც ცნობილია, ფულვომჟავა წარმოადგენს პოლიფუნქციურ ნაერთს. ეს გარემოება აისახება ამ ნივთიერების მას-სპექტრზე; ფრაგმენტაცია მიმდინარეობს რამდენიმე გზით როგორც მოლეკულური იონისა, ასევე მოლეკულის დაშლის პროცესში წარმოქმნილი მოლეკულის „ნამსხვრევის“.

M-18 პიკი არსებული ლიტერატურული მონაცემების [12-13] მიხედვით ინტერპრეტირდება როგორც სპირტული წარმომავლობისა და შეიმჩნევა ძირითადად პირველადი სპირტების მას-სპექტრში. თუმცა უმაღლესი რიგის სპირტების შემთხვევაში M-18 პიკი ასევე შეიძლება გაიზარდოს სპირტების თერმული დაშლის გამოც. M-18 პიკი ასევე შეიძლება გამოწვეული იყოს არომატული მჟავებითაც იმ შემთხვევაში, თუ წყალბადშემცველი ჯგუფები ერთო მდგომარეობაშია:

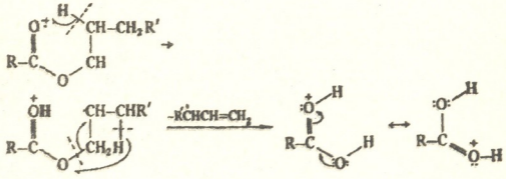


სადაც Z არის OH, ხოლო Y - CH₂, O, NH.

პიკი M-42 შეიძლება ავხსნათ მაკ-ლაფერტის გადაჯგუფებით. ფრაგმენტაციის პროცესში ატომების შიგამოლეკულური გადაჯგუფება განპირობებულია ამ პროცესის განხორციელებისათვის საჭირო დაბალი ენერგიით და მიღებული იონის (ფრაგმენტის) მაღალი სტაბილურობით. იმისათვის, რომ მოლეკულამ განიცადოს მაკ-ლაფერტის გადაჯგუფება, იგი მოლეკულის სტრუქტურაში უნდა შეიცავდეს გარკვეული მდებარეობის ჰეტეროატომს (მაგ. O), π-სისტემას (ძირითად ორმაგ ბმას, მაგ. C=O) და C=O ბმის მიმართ γ მდგომარეობაში მყოფ წყალბადის ატომს. ზემოთხაზოვლილ პირობებს აკმაყოფილებს მრავალი კლასის ნივთიერება: კარბონმჟავები, რთული ეთერები, კეტონები, ალდეჰიდები, ამიდები და ა.შ. საკვლევი ფულვომჟავას იწ, პმრ და ¹³C ბმრ სპექტრულ მონაცემებზე [10,11,14] დაყრდნობით შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მაკ-ლაფერტის გადაჯგუფებას განიცდის ფულვომჟავაში შემავალი კარბონმჟავების, რთული ეთერების, ალდეჰიდების და კეტონების ფრაგმენტები (თუმცა ალდეჰიდებისათვის დამახასიათებელი შემდგომი ფრაგმენტაცია მას-სპექტრში არ ფიქსირდება):



როდესაც ეთერები გრძელჯაჭვიანი სპირტული ფრაგმენტით განიცდიან ალკილური ნაწილის ელიმინირებას და გადასცემენ 2 ატომ წყალბადს ენგბადის შემცველ ფრაგმენტს:



ამ გადაჯგუფებით შეიძლება აიხსნას M-55 პიკის არსებობა საკვლევი ნიმუშის მას-სპექტრში.

შემდგომი ფრაგმენტაციის პროცესში შეიმჩნევა კარბონმჟავისათვის დამახასიათებელი C-C ბმის გაწყვეტა დადებითი მუხტის როგორც ენგბად-შემცველ ფრაგმენტზე, ისე ალკილურ ნაწილზე შენარჩუნებით. ელიმინირებული ნაწილაკები COOH⁺ (45), CH₃(CH₂)₃ (57), CH(CH₂)₃CH₃ (70) ადას-

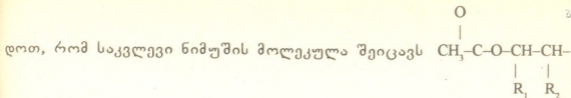


ტურებს R-CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ ფრაგმენტის არსებობას ფულვომჟავას მოლეკულაში.

ელიმინირებული ფრაგმენტი მასით 26 მ.ა.ე. შეესაბამება აცეტილენის ნეიტრალურ მოლეკულას და მისი საფეხურებრივად მოწყვეტა დამახასიათებელია კონდენსირებული არომატული ბირთვებისათვის. კონდენსირებული არომატული ბირთვებისათვის დამახასიათებელია აგრეთვე C₄H₂ მასით 50 მ.ა.ე. მოწყვეტა. დაფიქსირებულია აგრეთვე C₂H₃ (27) C₃H₈ (39) მოწყვეტა არომატული ნახშირწყალბადებისათვის. იმ შემთხვევაში, თუ საქმე გვაქვს აზოტშემცველ ჰეტეროციკლებთან - პირიდინთან, პიროლთან, ინდოლთან, სისტემას შეიძლება მოწყდეს HCN ფრაგმენტი მასით 27 მ.ა.ე.

ფრაგმენტების OCH₃ (31), COOCH₃ (59) ელიმინირება დამახასიათებელია არომატული მჟავების ეთერებისათვის. ამდენად, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ საკვლევი ნივთიერების მოლეკულა შეიცავს დაჯგუფებას -Ar-COOCH₃, „ნამსხვრევები“ C₃H₈ (44), C₂H₆ (30) დამახასიათებელია ციკლოალკანების დაშლისათვის.

ნაჯერი სპირტების ეთერებისათვის (გარდა მეთანოლისა) დამახასიათებელია მჟავის მოლეკულის მოწყვეტა. ელიმინირებული ფრაგმენტი CH₃COOH (60) ამ პროცესის დამადასტურებელია. აქედან გამომდინარე შეიძლება ვივარაუ-



ფრაგმენტს.

არომატული ნიტრონაერთების შემცველობაზე მიუთითებს ფრაგმენტები NO_2 (46), NO (30), CO (28), $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (26).

საკვლევი ნიმუშის მას-სპექტრში სხვადასხვა ეტაპზე შეინიშნება ალკილური ფრაგმენტების მოწყვეტა, მაგ. CH_2 (14), C_3H_7 (43), C_4H_9 (57), ხოლო დაწყებული m/e 139-დან ფრაგმენტაცია გრძელდება პიკების ჯგუფით - კლასტერებით, რომელშიც პიკებს შორის განსხვავება 14 მ.ა.ე., რაც დამახასიათებელია სწორჯაპოვანი ნაჯერი ნახშირწყალბადებისათვის.

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახ.
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 20.07.1998 წ.

Г. СИДАМОНИДЗЕ, Г. МАХАРАДЗЕ, М. ГУДАВАДЗЕ

МАСС-СПЕКТРЫ ФУЛЬВОКИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Резюме

Фульвокислоты, выделенные из природных вод, были изучены с помощью метода масс-спектрометрического анализа. Из-за полифункциональности фульвокислот фрагментация идет по разным направлениям: фрагментации подвергаются как молекулярные ионы, так и "осколки" молекул, образующиеся в процессе распада.

MASS-SPECTRA OF FULVIC ACIDS ISOLATED FROM NATURAL WATERS

Summary

Fulvic acids isolated from natural waters were studied by means of the mass spectrometry method. Because of polyfunctionality of fulvic acids fragmentation proceeds in different ways: both molecular ions, and molecular particles formed during the decay process undergo fragmentation.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Семенов А. Д., Семенов И. М., Гончарова И. А. Гидрохим. материалы, 1966, 41, с. 165-173.
2. Варшал Г. М., Инцкирвели Л. Н., Сироткина И. С., Колосов И. В., Кошечева И. Я. Геохимия, 1975, 10, с. 1581-1585.
3. Wilson S. A., Weber N. A. Chem. Geol., 1977, 19, 4, pp. 285-292.
4. Семенов А. Д., Генералов В. А., Сойер В. Г. Гидрохим. материалы. 1977, 66, с. 104-110.
5. Humic substances in the Suwanner river Georgia. Edited by R. C. Averett, J. A. Leeher, D. M. Mcknight and K. A. Thorn. Denver, Colorado, 1989, p. 365.
6. J. H. Ephraim, C. Petterson, M. Norden, B. Allard. Environ. Sci. Technol., 1995, 29, pp. 622-628.
7. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Сироткина И. С., Ярцева Р. Д. Гидрохим. материалы. 1973, 59, стр. 14-157.
8. Махарадзе Г. А., Варшал Г. М., Супаташвили Г. Д. Гидрохим. материалы. 1989, 106, с. 22-30.
9. Варшал Г. М., Махарадзе Г. А., Супаташвили Г. Д. В кн.: Анализ морских осадков. М.: Наука, 1980, с. 168-175.
10. Makhharadze G. M., Sidamonidze G. Sh., Gudavadze M. I. Bulletin of Academy of Science of Georgia, 1997, 23, 1-4.
11. Махарадзе Г. А., Сидамонидзе Г. Ш., Супаташвили Г. Д. Сообщ. АН Грузии, 152, 4, 1995, с. 746-750.
12. Зенкевич И. Г., Иоффе Б. В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986.
13. Сильвестрейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
14. Malcolm R. L. Analytica Chimica Acta, 232, 1990, pp. 19-30.

G. TSITSISHVILI, V. TSITSISHVILI, N. DOLABERIDZE,
 M. ALELISHVILI, D. CHIPASHVILI, G. TSINTSKALADZE,
 G. STURUA, M. NIJARADZE

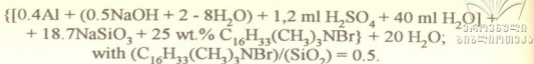
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF M41S TYPE MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES

The outstanding properties of zeolites have made these materials the subject of intense research in the last three decades. These network solids are durable, crystalline and feature an ordered array of pores [1]. A major drawback to potential applications has been the limited pore size availability. Most uses envisaged for mesoporous materials (the Greek prefix *meso* defines pore sizes between micropores ranging from 2 to 20 Å and macropores at >500Å) are extensions of zeolite application.

Standard hydrothermal synthesis of zeolites usually involves the use of organic moieties as templates whose size and shape define the cage or channel within the zeolite lattice. Scientists at Mobil Corporation, using a surfactant templating approach, discovered the unique mesopore properties and characterized a lamellar (MCM-50), cubic (MCM-48) and hexagonal (MCM-41) phase designated as the M41S family of mesoporous materials with uniformly-sized pores in the 20 to 200Å range [2,3]. Advances in synthesis, characterization and application of the hexagonal and cubic mesoporous materials are discussed in recent reviews [4,5].

An outstanding advantage of M41S type materials is that the pore size can be tailored by the appropriate choice of synthesis conditions. A direct relationship exists between the alkyl chain length of the surfactant template molecule, typically an alkyltrimethylammonium halide (C_nTAX ; X=Cl, Br), and the pore size of the final product. The surfactant cations are characterized by a hydrophilic, charged headgroup associated with a long hydrophobic alkyl chain. These surfactants tend to form micelles in solution, and when silica is introduced, mesostructures are formed by "the liquid crystal templating" [3]: a cooperative self-assembly of surfactant/silicate ion pairs that arrange themselves in various ordered arrays. The resultant mesostructures occur in different morphologies which are dictated by a given set of synthetic factors such as concentration, heating profile and surfactant packing parameter [2-5]. The resulting solid product is obtained after condensation of the silicate oligomers and subsequent surfactant removal by calcination [2,3] or extraction [6].

Preparation of M41S type molecular sieves was carried out by hydrothermal crystallization of aluminum-silicate gels at 80-95°C for 70-120 hours. Cetyltrimethylammonium bromide $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ was used as a surfactant template, the reaction mixture was as follows:



The process of partial removal of surfactant was carried out by calcination at different temperatures (200-700°C) on air or with the use of inert gas (nitrogen, helium) flow (flow-rate 100 ml/min), the duration of calcination changed from 1 hour to 6 hours. As-synthesized and resulting mesoporous materials have been studied by X-ray, transmission electron microscopy (TEM), IR-spectroscopy and thermal analysis (TA) methods.

The prepared materials are characterized by a high intensity peak at approx. 2° (in 2 theta units) and small peaks in the range from 3 to 6° in X-ray powder diffraction patterns. Taking into account the properties of the used surfactant, conditions of crystallization, X-ray data and TEM images, the structure of the samples can be attributed to MCM-41 type containing a regular array of hexagonal pores with diameter of 40 Å in a honeycomb arrangement. It should be mentioned that TEM images show and X-ray diffraction patterns suggest the presence of cubic inclusions for the samples obtained by long-term (120 hours) crystallization at comparatively low temperatures (80°C).

The differential thermal analysis (DTA) curves of the as-synthesized material show one endothermic peak in the range of 240-310°C with maximum loss at 280°C, one low-temperature exothermic peak at 340°C and two high-temperature exothermic peaks at 720 and 870°C. The DTA curves of the calcined at 300°C samples have the same character but the intensity of the endothermic peak is decreased. The DTA curves of the samples calcined at higher temperatures (400-700°C) show a decreased endothermic peak with increased temperature of maximum loss and no low-temperature exothermic peak, high-temperature peaks are collapsed into one peak at 830°C. The DTA curves of the calcined and hydrated samples show an additional endothermic peak in the range of 50-190°C with maximum loss at 100°C (samples treated at temperatures <400°C) or at 95°C (calcined samples).

IR spectrum of the as-synthesized material shows bands characteristic for framework oscillations at 432, 460, 538, 565, 590, 675 and 775 cm⁻¹; for calcined samples the mentioned bands disappear and bands at 485, 635 and 745 cm⁻¹ appear. In the OH stretching region three narrow bands of template (3450, 3510 and 3590 cm⁻¹) and three narrow bands of Si(Al)-OH (3565, 3635 and 3670 cm⁻¹) are present, and after template removal only one band at 3470 cm⁻¹ is observed.

IR and TA data suggest that the pore walls of the as-synthesized samples have a microporous, very likely sodalite type structure. X-ray diffraction patterns, IR-spectra and DTA curves testify thermal destruction of the microporous framework at 340-350°C and formation of amorphous wall material at higher temperatures. X-ray diffraction patterns and DTA curves evidence the safety of the mesopore arrangement at temperatures up to 850°C.

The removal of surfactant takes place already at 300°C, but only such template molecules that are connected with the silicon atoms can be removed by calcination in the temperature range from 300 to 500°C. The template



molecules connected with aluminum atoms can be removed at higher temperatures or by extraction in polar solvents containing cation donors. Thermal treatment gives no possibility to prepare a mesoporous molecular sieve remaining the microporous structure of the as-synthesized material.

The interior pore walls are adorned by a high density of silanol groups (average inter-silanol distance of 8-10Å) that arise when each surfactant molecule is replaced by a proton during calcination. These hydroxyl groups may be used as anchors for the attachment of metal cations by ion exchange or by a metal alkoxide route.

Acknowledgements. We thank O.V.Gogolin for a promotion of TEM images and R.A.Akhvlediani for assistance during X-ray studies. This work is being carried out in the Laboratory of Physical Chemistry and is supported by the Georgian Academy of Sciences (Research Grant No 10.9).

P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Georgian Academy of Sciences

Received 15.05.1998

ბ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაგერიძე, მ.ალელიშვილი, დ.მიკავშილი, ბ.წინწკალაძე, ბ.სტურუა, მ.ნიშარაძე

M41S ოჯახის მეზოფორიანი მასალის სინთეზი და აღნაგობა

რეზიუმე

მიღებული M41S ოჯახის მეზოფორიანი მოლეკულური საცერი ალუმინსილიკატური სისტემიდან, ჰიდროთერმალური კრისტალიზაციის გზით, ორგანული შაბლონის, ცეტილტრიმეტილამონიუმბრომიდის თანაობისას. რენტგენული დიფრაქტომეტრიის, ელექტრონული მიკროსკოპიის, იწ-სპექტროსკოპიისა და ადსორბციის მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია მიღებული მასალის აღნაგობა და დადგენილია, რომ სინთეზირებულ მასალას გააჩნია 40Å⁰ დიამეტრის მქონე ერთგანზომილებიანი ფორმების რეგულარული სივრცული განლაგება ჰექსაგონალური სიმეტრიით. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული მასალის ფორმების კედლები წარმოადგენს მიკროფორიან ცეოლითისმაგვარ მასალას, რომელიც 340-350⁰C-ზე განიცდის ამორფიზაციას, ფორმების სტრუქტურა კი შენარჩუნებულია 850⁰C-მდე. ფორმების შინაგანი ზედაპირი შეიცავს Si-OH ჯგუფების დიდ რაოდენობას.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ТИПА M41S

Резюме

Гидротермальной кристаллизацией алюмосиликатного геля в присутствии бромид ацетилтриметиламмония получены мезопористые молекулярные сита семейства M41S. По данным рентгенодиффрактометрии, термографии, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии продукты характеризуются гексагональным расположением одномерных цилиндрических пор с диаметром 40Å . Стенки пор состоят из микропористого цеолитоподобного материала, переходящего в аморфное состояние при $340\text{--}350^\circ\text{C}$. Структура пор сохраняется вплоть до 850°C . Внутренняя поверхность пор содержит большое количество силанольных групп.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher Ch.* Atlas of Zeolite Structure Types. London, Elsevier, 1996, 229 p.
2. *Kresge C.T., Leonowisz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S.* Nature, 1992, v.359, p.710-712.
3. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowisz M.E., Kresge C.T., Schmidt K.D., Chu C.T-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L.* J. Amer. Chem. Soc., 1992, v.114, p.10834-10843.
4. *Linden M., Schacht S., Schuth F., Steel A., Unger K.K.* J.Porous Mater., 1998, v.5, p.177-193.
5. *Morey M.S., Davidson A., Stucky G.D.* J.Porous Mater., 1998, v.5, p.195-204.
6. *Whitehurst D.D.* Method to recover organic templates from freshly synthesized molecular sieves. US Patent, N. 5143879, 1992.

შპს 541.1:553.611:547

მ. კობახიძე, ლ. ჯაფარიძე, ლ. ჭურიძე, ც. ბაბელია, ე. სალუქვაძე

ბენტონიტური თიხების კარბონიზირება

საქართველოს ადგილმდებარეობის ბენტონიტური თიხების მეცნიერულად დასაბუთებული გადამუშავება, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების მიზანმიმართული რეგულირება და ახალი მოდიფიკაციების მიღება მნიშვნელოვნად აფართოებს მრეწველობის სხვადასხვა დარგში მათი გამოყენების შესაძლებლობას.

ამ თვალსაზრისით ყურადღებას იმსახურებს ე.წ. „კარბონიზირებული თიხები“, რომლებიც მიიღება თიხვანი მინერალების ორგანულ ნაერთებში თერმული დამუშავების გზით [1,2].

ნაშრომში წარმოდგენილია ასკანისა და არალის ადგილმდებარეობის ბენტონიტური თიხების კარბონიზირებული ნიმუშების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევის შედეგები. მიმოცვლითი კომპლექსის შედგენილობის მიხედვით ასკანგელი წარმოადგენს ტუტე (Na) ბენტონიტს და გამოირჩევა რეაქციის და ადსორბციის მაღალი უნარით. არალის თიხა კი ეკუთვნის ტუტემიწა (Ca) ბენტონიტების ჯგუფს [3].

საკვლევი ობიექტების მისაღებად ჩატარდა ბუნებრივი თიხების, აგრეთვე მათი მონოკათიონიანაცვლებული ფორმების კარბონიზირება სოლარის ზეთით (ნორიოს ადგილმდებარეობის ნავთობის 350-400°C ფრაქცია) დადგენილი რეჟიმის მიხედვით [1].

განსაზღვრული იქნა კარბონიზირებულ ნიმუშებში წყალბადისა და ნახშირბადის რაოდენობა. ელემენტური ანალიზის საფუძველზე დადგინდა ორგანული ნაერთების თერმოდესტრუქციის პროდუქტებში C:H შეფარდების საშუალო ელემენტური ფორმულა $CH_{1,23}-CH_{1,68}$, რომელიც კოქსის შედგენილობის ზოგადი ფორმულის ფარგლებშია და შეესაბამება 11,82-8,82 % ნახშირბადის რაოდენობას.

ელემენტური ანალიზისა და ლიტერატურული მონაცემების საფუძველზე [4,5] შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ კარბონიზირების პროცესში თიხის ნაწილაკების ზედაპირი იფარება სოლარის ზეთის თერმოდესტრუქციის პროდუქტებით, რომლებიც წარმოიქმნებიან გარდაქმნის რთული რეაქციების შედეგად და წარმოადგენენ წყალბადით გაღარიბებულ ფისოვან, ნაწილობრივ კოქსოვან, ნივთიერებებს. ამ პროცესის მიმდინარეობა შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (200°C) განპირობებულია ბენტონიტური თიხების მაღალკატალიზური თვისებებით.

კარბონიზირების შედეგად ბენტონიტური თიხების მაღალჰიდროფილური თვისებები ჰიდროფობურით იცვლება. როგორც ცხრილის ექსპერიმენტული მონაცემებიდან ჩანს, 200°C გახურების შედეგად ყველა ნიმუშის იონმიმოცვლის უნარი მცირდება, რაც გამოწვეულია თერმულად არამდგრადი, მინერალის კრისტალურ გისოსში არასტექიომეტრული იზომორფული ჩანაცვლებით განპირობებული აქტიური ცენტრების ნაწილობრივი რღვევით. კარბონიზირე-

ბულ ნიმუშებში იონმიმოცვლის უნარი შედარებით ნაკლებია, რაც იზომო-
ფიზმით განპირობებული აქტიური ცენტრების რღვევის გარდა გამოწვეული
უნდა იყოს მინერალის კარბონიზირებულ ზედაპირზე აქტიური ცენტრების,
კერძოდ ზედაპირული ჰიდროქსილის ჯგუფების ბლოკირებით ვან-დერ-ვა-
ალსური ურთიერთმოქმედების ხარჯზე.

ცხრილი 1

ასკანგელისა და არალის ბენტონიტის ნიმუშების საერთო მიმოცვლითი ტევადობა,
ფ პოტენციალი და კუთრი ელექტროგამტარობა

ნიმუშები	გაცვლითი ტევადობა, მგ-ეკვ/100გ			ელექტრონიე- ტიკური პოტენციალი, ფ, მვ		ხვედრითი ელექტროგამ- ტარობა, 10 ⁻² . სიმ·მ ⁻¹	
	საწყისი, 20°C	გახლე- ბული, 200°C	კარბონი- ზირებული, 200°C	საწყისი, 20°C	კარბონი- ზირებული, 200°C	საწყისი, 20°C	კარბონი- ზირებული, 200°C
ასკანგელი:							
მაღალდისპერსული	103,00	97,73	85,00	129,60	84,62	31,70	5,90
Na-ფორმა	100,00	96,20	78,67	135,00	98,00	35,02	11,30
Ca-ფორმა	97,20	89,40	75,60	101,00	68,20	22,30	4,54
Al-ფორმა	78,00	60,05	50,00	*	*	16,50	1,90
ბუნებრივი	88,60	72,86	63,36	114,00	80,00	28,97	6,22
არალის ბენტონიტი:							
მაღალდისპერსული	82,50	76,50	66,40	69,40	46,00	25,11	15,48
ბუნებრივი	79,39	71,80	62,80	63,00	30,80	19,20	13,30

* კინეტიკური არამდგრადობის გამო ასკანგელის Al-ფორმის ფ-პოტენციალის
გაზომვა ვერ მოხერხდა

კარბონიზირების შედეგად თიხის ბუნებისა და დისპერსობის ხარისხისაგან
დამოკიდებულებით მცირდება საკვლევი ნიმუშების ფ-პოტენციალი და ხვედ-
რითი ელექტროგამტარობა. ეს შემცირება დაკავშირებულია კარბონიზირების
პროცესში კათიონმიმოცვლითი ცენტრების რღვევასთან, რაც იწვევს თიხის
ნაწილაკების ზედაპირის იონიზაციის ხარისხის შემცირებას და დიფუზური
შრის შეკუმშვას.

აღსორბციის უნარიანობის ექსიკატორული მეთოდით კვლევის შედეგები
წყლისა და ბენზოლის ორთქლის მიმართ ცხადყოფს, რომ აღსორბციული
პარამეტრებით P/P_s თითქმის ყველა მნიშვნელობების პირობებში კარბონი-
ზირებული ნიმუშები მნიშვნელოვნად ჩამოუვარდებიან საწყის ნიმუშებს. რო-
გორც ჩანს, ეს დაკავშირებულია თიხის ნაწილაკების ზედაპირის ბუნებასა და
ფოროვანი სტრუქტურის ცვლილებასთან.

კარბონიზირების შედეგად მინერალის შიდა ფოროვანი სტრუქტურა
მიუწვდომელი ხდება წყლის მოლეკულებისათვის მიკროფორების ყვლების
კარბონიზირების პროდუქტებით ბლოკირების გამო, ხოლო გარე ზედაპირი,
რომელიც კარბონიზირების შედეგად შექმნილი ხისტი სტრუქტურით ხასიათ-
დება და ჰიდროფილური ცენტრების შეზღუდულ რაოდენობას შეიცავს, წყლის
მოლეკულების მიმართ აღსორბციის შედარებით ნაკლებ უნარს ავლენს. ამ-

რიგად კარბონიზირებული თიხა შეიძლება შეფასდეს, როგორც ჰიდროფობური დისპერსული მასალა.

ბენზოლის ორთქლის ადსორბცია არამოდიფიცირებული თიხის ზედაპირზე დისპერსული ძალების გამოვლინების შედეგაა. კარბონიზირებული თიხის ნაწილაკების ზედაპირი კი იმდენად მკვრივად არის დაფარული ორგანიკის თერმული დაშლის პროდუქტებით, რომ მისი აქტიური ცენტრები მიუწვდომელი ხდება ბენზოლის მოლეკულებისათვის.

ზემოთ მოტანილი ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებს და ჩვენს მოსაზრებებს მათ შესახებ ადასტურებს რენტგენოგრაფული და ელექტრონოგრაფული გამოკვლევები. რენტგენო- და ელექტროგრაფებზე არ შეიმჩნევა ცვლილებები მინერალის შიდა კრისტალურ სტრუქტურაში [6]. მანძილი მინერალის კრისტალური გისოსის ფენებს შორის უცვლელი რჩება, რადგან თერმოდესტრუქციის პროდუქტების მოლეკულები მათ ვერ აღწევენ. ამრიგად, კარბონიზირება – თიხის ნაწილაკების ზედაპირზე მიმდინარე პროცესია. ამიტომაც კარბონიზირებული თიხა ინარჩუნებს იონმიმოცვლის უმნიშვნელოვანეს თვისებას (ცხრილი). ეს თვისება მთლიანად დაითრგუნებოდა, თუკი აქტიური ცენტრები, განპირობებული იზომორფული ჩანაცვლებით მინერალის კრისტალურ გისოსში ბლოკირებული იქნებოდა ორგანული რადიკალებით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული
ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 23.06.1997.

Е.И. КОБАХИДЗЕ, А.К. ДЖАПАРИДЗЕ, А.С. КУРИДЗЕ,
Ц.С. ГАБЕЛИЯ, Э.Ш. САЛУКВАДЗЕ

КАРБОНИЗИРОВАНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Резюме

Термическая обработка глинистых минералов нефтепродуктами дает новые модификации – т. н. "карбонизированные глины", которые характеризуются гидрофобными свойствами.

Процесс карбонизирования глинистых минералов протекает при сравнительно низких температурах (200⁰С), что, по-видимому, обусловлено каталитическими свойствами глинистых минералов. Процесс – поверхностный, изменения во внутрикристаллической структуре глинистого минерала не наблюдаются, они сохраняют ионообменные свойства.

Карбонизированные глины имеют перспективу реального применения.

CARBONIZATION OF BENTONITE CLAYS

Summary

New modifications of the so-called carbonized clays possessing hydrophobic properties have been obtained by thermal treatment of clay minerals with petroleum derivatives.

The carbonization process of clay minerals proceeds at comparatively low temperatures (200°C) which might be due to their catalytic properties. The process itself takes place on the surface without any observable changes in the intracrystalline structure; clay minerals retain their ion-exchange capacity.

Carbonized clays prove to be of high applicability.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Кобахидзе Е.И.* Органофильные модификации аскангеля. Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве. Тбилиси: Мецниереба, 1975, 150 с.
2. Способ получения органофильных глин. А. С. 477 972 (СССР) *Кобахидзе Е. И., Шишиашвили М. Е., Б. И.* 27, 25. 07. 75.
3. *Цицишвили М. Е., Мерабишвили М. Е., Барнабишвили Д. Н.* Изв. АН ГССР, сер. хим., 1980, т. 6. 4, с. 314-322.
4. *Козвун Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Проценко И. Т.* ДАН СССР, 1981, 258, с. 138-142.
5. *Тарасевич Ю. И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев.: Наукова думка, 1988, с. 15-16.
6. *Kobakhidze E. I., Kuridze L. V., Salukvadze E. Sh., Japaridze L. K.* Proc. confer. on Colloid chem. Balatonfured' 88, L. Eotvose University, Budapest, 1988, pp. 271-274.



УДК 541(64+127):541.14

М.Б. ЛАЧИНОВ, Н.Р. ЧХЕИДЗЕ, Н.Г. ЛЕКИШВИЛИ,
Л.П. АСАТИАНИ, Т.Т. ГУЛИАШВИЛИ

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРПРОПИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

В последнее время особое внимание уделяется полимерным оптическим материалам, получаемым радикальной сополимеризацией фторсодержащих метакрилатов с различными винильными мономерами [1]. Исследование кинетики и механизма этой реакции в широком интервале степеней превращения вновь остается одной из актуальных проблем как химии высокомолекулярных соединений в целом, так и синтеза полимеров оптического назначения на базе алкилметакрилатов [2,3]. Это обусловлено, с одной стороны, повышенным интересом к изучению механизма элементарных стадий радикальной сополимеризации мономеров вышеуказанного типа на начальных степенях превращения [3,4], а с другой стороны, весьма небольшим кругом сомономерных пар, для которых изучено проявление гельэффекта.

В этой связи нами исследованы некоторые закономерности радикальной сополимеризации одного из доступных и широко используемых фторсодержащих мономеров оптического назначения тетрафторпропилметакрилата (F_4MA) с метилметакрилатом (MMA) в широком интервале степеней превращения [2].

Мономеры F_4MA и MMA перед полимеризацией перегоняли под вакуумом в токе аргона. Используемые в работе инициаторы радикальной полимеризации – пероксид лауроила (ПЛ), пероксид бензоила (ПБ) и азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) очищали перекристаллизацией из этанола. Мономерные смеси для кинетических исследований, содержащие ПЛ, ПБ и АИБН с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, освобождали от растворенного кислорода последовательным замораживанием-размораживанием при пониженном давлении. Кинетику полимеризации изучали на микрокалориметре ДАК-1-1А в изотермических условиях при 60°C . Скорости сополимеризации рассчитывали исходя из скоростей тепловыделения, регистрируемых калориметрическим методом по методике, описанной в работе [5].

Тепловые эффекты гомополимеризации MMA (ΔH_{22}), F_4MA (ΔH_{11}) и суммарные тепловые эффекты сополимеризации ($\langle \Delta H_{\text{эфф}} \rangle$) рассчитывали на 92% и 100% конверсии соответственно. Средний тепловой эффект реакции перекрестного роста $1/2(\Delta H_{12} + \Delta H_{21})$

определяли по методике, приведенной в работе [6]. Характеристические вязкости сополимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде в растворе диоксана при 30°.

Константы сополимеризации для исследуемой системы $\Phi_4\text{MA}$ (M_1)- MMA (M_2) составляют $r_1 = 0,8 \pm 0,04$, $r_2 = 0,85 \pm 0,08$ [3], а величина их произведения, равная 0,68, указывает на слабую тенденцию к чередованию мономерных звеньев в сополимере. Согласно современным представлениям теории радикальной сополимеризации, этот случай соответствует модели явного эффекта предконцевого звена, при котором состав сополимера подчиняется модели Майло-Льюиса, а зависимость эффективной константы роста цепи от состава мономерной смеси не может быть описана в рамках этой модели [7].

Поскольку для изучения кинетики сополимеризации в работе был использован метод изометрической калориметрии, предварительно необходимо было определить теплоту перекрестного роста цепи. Эта величина была рассчитана из суммарных тепловых эффектов сополимеризации для мономерных систем различных составов. Результаты измерений тепловых эффектов сополимеризации представлены в табл.1 и на рис.1.

Таблица 1
Тепловые эффекты гомо- и сополимеризации $\Phi_4\text{MA}$ - MMA

Сополимеризационная система	Тепловой эффект, кДж/моль		
	ΔH_{11}	ΔH_{22}	$\langle \Delta H_{12} + \Delta H_{21} \rangle / 2$
$\Phi_4\text{MA}(1)$ - $\text{MMA}(2)$	$57,6 \pm 0,3^*$	$56,8 \pm 0,2^*$	$52,7 \pm 0,2^*$

*-стандартная ошибка

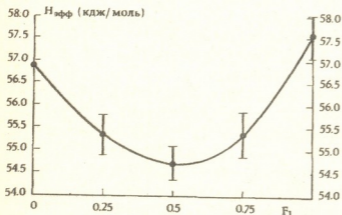


Рис. 1. Зависимость суммарного теплового эффекта (со)полимеризации от состава исходной мономерной смеси

Из рис.1 видно, что зависимость эффективной теплоты сополимеризации от состава мономерной смеси значительно отклоняется от аддитивной и имеет вид кривой, проходящей через минимум при эквимолярном составе мономерной смеси. Величина теплоты перекрестного

роста составляет $52,7 \pm 0,2$ кДж/моль, т.е. заметно отличается от теплоты гомополимеризации обоих сомономеров. Такая зависимость $\Delta H_{эфф}$ от состава мономерной смеси позволяет в соответствии с правилом Поляни-Семенова предполагать, что и зависимость эффективной константы роста цепи при сополи-

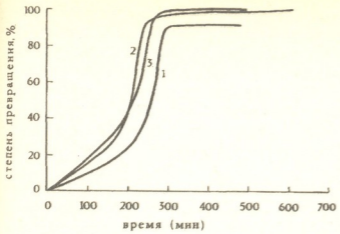


Рис.2а. Зависимость степени превращения от времени (со)полимеризации для мономерных систем: 1-ММА, 2-Ф₄МА-ММА(50:50), 3-Ф₄МА([ПБ]) $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

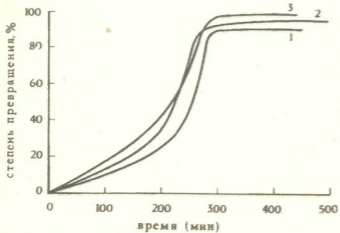


Рис.2б. Зависимость степени превращения от времени (со)полимеризации для мономерных систем: 1-ММА, 2-Ф₄МА-ММА(50:50), 3-Ф₄МА([АИБН]) $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

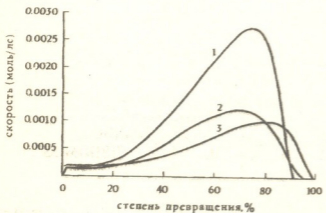


Рис.3. Зависимость скорости (со)полимеризации для мономерных систем: 1-ММА, 2-Ф₄МА-ММА(50:50), 3-Ф₄МА([ПБ]) $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

меризации будет отклоняться от аддитивной схемы.

С помощью полученных значений тепловых эффектов из экспериментальных зависимостей скоростей тепловыделения от времени были рассчитаны интегральные и дифференциальные кинетические кривые гомо- и сополимеризации Ф₄МА и ММА. Типичные кинетические кривые в координатах "степень превращения — время" представлены на рис.2а и б. Как видно из этих рисунков начальная скорость полимеризации, характеризующаяся углом наклона начального, прямолинейного участка кинетической кривой увеличивается с уменьшением доли ММА в исходной мономерной смеси. Рассматривая полные кинетические кривые, можно отметить их уменьшающуюся "S"-образность при переходе от ММА к 4ФМА, что говорит о вырождении при этом гелевого эффекта. Более четко, эти выводы о соотношении скоростей (со)полимеризации на различных участках реакции следуют из дифференциальных кинетических кривых. Пример таких кривых для различных мономерных систем представлен на рис.3 в координатах "скорость

реакции — степень превращения”. Следует отметить, что при-
 рода используемого инициатора не влияет ни на величины теп-
 ловых эффектов, ни на характер изменения кинетических кривых
 при переходе от $\Phi_4\text{МА}$ к ММА.

Молекулярные массы сополимеров различных составов воз-
 растают по мере увеличения мольной доли ММА в исходной
 мономерной смеси (табл.2). Этот результат соответствует изме-
 нению характера гель-эффекта мономерных смесей различных
 составов.

Т а б л и ц а 2

Характеристические вязкости сополимеров $\Phi_4\text{МА}$ -ММА

Состав сополимеров	0,25/0,75	0,5/0,5	0,75/0,25
Характеристическая вязкость (г/дл)	6,8	5,6	4,4

Таким образом, при изучении кинетики радикальной сополи-
 меризации пары $\Phi_4\text{МА}$ -ММА определены тепловые эффекты
 реакции и установлено, что теплота перекрестного роста цепи
 заметно ниже теплот гомополимеризации. Скорость реакции
 на начальных стадиях превращения увеличивается с ростом
 доли $\Phi_4\text{МА}$ в исходной мономерной смеси, а в области
 автоускорения полимеризации наблюдается обратная картина,
 т.е. увеличение содержания $\Phi_4\text{МА}$ в реакционной системе
 приводит к снижению скорости сополимеризации.

Эти эффекты предположительно связаны с противоположным
 изменением сегментальной и трансляционной подвижности рас-
 тущих макромолекул на начальных стадиях реакции и в области
 автоускорения полимеризации при увеличении доли фтормета-
 крилатного сомономера [6,7].

Тбилисский государственный университет
 им. Ив. Джавахишвили
 Московский государственный университет
 им. М.В. Ломоносова

Поступило 17.09.1997

მ. ლაჩინოვი, ნ. ჩხეიძე, ნ. ლეკიშვილი, ლ. ასათიანი,
 თ. ბულიაშვილი

**ტეტრაფტორპროპილმეტაკრილატის
 მეთილმეტაკრილატთან რადიკალური
 თანაპოლიმერიზაციის სოპოიერთი კანონზომიერება**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ტეტრაფტორპროპილმეტაკრილატის მეთილმეტაკრილატ-
 თან რადიკალური თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია. დადგენილია რეაქციის სო-
 გიერთი კინეტიკური კანონზომიერება. განსაზღვრულია რეაქციის სითბური
 ეფექტის მნიშვნელობა, როგორც მონომერების ჰომოპოლიმერიზაციის, ისე



მათი თანაპოლიმერიზაციის შემთხვევაში. დადგენილია თანაპოლიმერიზაციის ავტოაჩქარებითი ხასიათი. ამასთან კინეტიკური მრუდების ანალიზის საფუძველზე ნაჩვენებია გელ-ეფექტის „გადაგვარება“ მმა-დან ტფმა-ზე გადასვლისას, აგრეთვე მიღებული თანაპოლიმერების მოლეკულური მასის დამოკიდებულება საწყისი მონომერების ნარევის შემადგენლობაზე. დადგენილია, რომ ეს შედეგი შესაბამეა საწყისი მონომერების ნარევის სხვადასხვა შედგენილობის გელ-ეფექტის ცვლილების ხასიათს.

M. LACHINOV, N. CHKHEIDZE, N. LEKISHVILI,
L. ASATIANI, T. GULIASHVILI

**SOME REGULARITIES OF RADICAL CO-POLYMERIZATION
OF TETRAFLUOREPROPYLEMETHACRYLATE WITH
METHYLMETHACRYLATE**

Summary

Some regularities of radical co-polymerization of tetrafluorepropyl methacrylate (F₄MA) with methylmethacrylate (MMA) have been studied. The thermal effect and auto-acceleration character of the co-polymerization reactions are established. Based on the analysis of the kinetic curves of this reaction the "degeneracy" of gel-effect and the dependence of molecular weights of co-polymers on the content of the initial monomers mixture are shown.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Лекишвили Н. Г., Рубинштейн Г. М., Асатиани Л. П.* Полимерные световоды; получение, возможности, перспективы. Изд. ТГУ, 1994, 131 с.
2. *Чхеидзе Н. Р.* Радикальная сополимеризация тетрафторпропилметакрилата с метилметакрилатом. Респ. конф. по химии молодых ученых и аспирантов. Тбилиси, 1997, с. 23.
3. *Лекишвили Н. Г., Зайцева В. В., Ткачев С. Б., Санадзе Н. С., Чагулов В. С., Асатиани Л. П.* Сообщ. АН Груз. ССР, 1990, т. 139, 3, с. 513-516.
4. *Lekishvili N., Asatiani L.* Intern. I. Polym. mater., 1994, v. 27, 3-4. pp. 163-174.
5. *Кучанов С. И., Гельфер М. Я.* Высокомолек. соед. А., 1991, т. 34, 7, с. 2667.
6. *Траченко Д. В., Лачинов М. Б.* Высокомолек. соед. А., 1996, т. 38, 12, с. 1093.
7. *Fukuda T, Kubo K., Ma Y.-D.* Prog. Polym. Sci., 1992, v. 17, p. 875.

УДК 547; 562.1 + 546.214

И. Н. КАРЦИВАДЗЕ, Н. М. КВИРКВЕЛИЯ, Г. В. ШАНИДЗЕ,
Г. И. ХИДЕШЕЛИ

ОКИСЛЕНИЕ ОЗОНОМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА И РЕЗОРЦИНА

В последнее время, в связи с использованием воды из артезианских колодезев, возникла проблема очистки воды для применения ее в качестве питьевой. Мы столкнулись с проблемой очистки воды, которую добывают в Алазанской долине (Грузия), и которая содержит фенолы выше предельно допустимой концентрации. Очистка воды и водоемов от фенолов задача не новая; в литературе имеется много данных, где указано, что фенолы можно окислить озоном [1-4]. Но имеются противоречия в данных о скорости окисления фенола и резорцина [2-4], не уточнены параметры (например, pH раствора), которые могли бы влиять на скорость разрушения фенолов.

В качестве модельных систем были выбраны водные растворы фенола и резорцина.

Экспериментальная часть

Озонированный воздух получали на установке трубчатого типа с электрическим разрядом 5-8 кВ. Воздух предварительно сушили силикагелем и гранулированной щелочью. Озонированный воздух после озонатора направляется в реактор барботажного типа, содержащий 100 мл раствора одного из фенолов (высота столба раствора 15 см). Концентрацию озона в воздушной среде определяли иодометрическим методом с применением буферного раствора [1]. В работе использована воздушно-озонная смесь с концентрацией озона $2,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Концентрацию фенолов в растворе определяли калориметрически с помощью 4-аминоантипирина [5].

Результаты и их обсуждение

Фенолы в водных растворах легко реагируют с озоном. На рис. 1 приведены зависимости изменения концентрации фенолов от времени озонирования (исходная концентрация фенола и резорцина порядка $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Кривые построены в координатах ($C/C_0 \sim t$, $-\ln C/C_0 \sim t$), начальные участки хорошо спрямляются, если предположить, что реакция протекает по первому порядку по отношению к концентрации фенолов:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k[O_3]t, \quad (1)$$

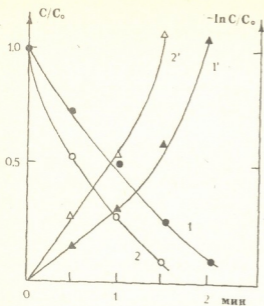


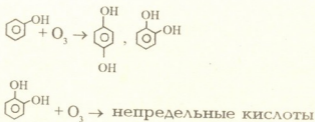
Рис. 1. Изменения относительной концентрации (C/C_0) фенола (1,1') и резорцина (2,2') от времени озонирования.

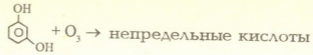
вычислить, исходя из соотношения (используя формулу (1)):

$$\frac{\ln \frac{C_1}{C_{01}}}{\ln \frac{C_2}{C_{02}}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2)$$

Перед экспериментом величина pH-растворов для обоих фенолов (фенол и резорцин) составляла $\sim 6,4$. Из литературных данных абсолютные константы скорости окисления фенола ($1,1 \pm 0,5 \cdot 10^3$) и резорцина ($(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$ л/моль·с [2]), но не указан pH растворов. Сравнивая результаты, полученные в настоящей работе, с литературными данными, можно сказать, что соответствие хорошее - $K_{\text{резорцина}}/K_{\text{фенола}} = 1,3 \pm 1,4$.

Реакция окисления бензольного кольца фенола практически заканчивается за $\sim 2,5$ мин. Исходя из этих данных, можно рассчитать, что на одну молекулу фенола затрачивается более двух молекул озона. Для окисления резорцина требуется меньше озона, чем для фенола, что можно объяснить следующими схемами реакции:





Взаимодействие озона с непредельными кислотами приводит к образованию менее токсичных соединений, чем фенол и резорцин.

Незначительные изменения pH сильно влияют на скорость реакции окисления фенола. Поэтому был поставлен эксперимент с использованием буферного раствора (Na₂HPO₄ - KH₂PO₄) для создания нужного pH. Повышение pH от 6,4 до 6,7 значительно увеличивает скорость окисления фенола (порядка 1,6±0,3 - раза). В обоих случаях, растворы слабокислые - практически фенолятионы в растворе не присутствуют, поэтому повышение скорости реакции, вероятно, можно объяснить тем, что в кислом растворе бензольное кольцо фенола образует "комплекс присоединенного протона" [6]. Скорость взаимодействия озона с этим комплексом меньше скорости взаимодействия озона с непротонированной молекулой.

Таким образом, можно заключить: 1) при одинаковых условиях (pH 6,4), скорость окисления резорцина выше скорости окисления фенола; 2) увеличение pH раствора от 6,4 до 6,7 повышает скорость окисления фенола в 1,6±0,3 раза.

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

Поступило 01.06.98

ი. მარტვილაძე, ნ. კვიციანი, ბ. შანიძე, ბ. ხიდეშელი

**ფენოლისა და რეზორცინის ოზონით დაჟანგვა
წყალხსნარებში**

რეზიუმე

შეფასებულია წყალხსნარებში (pH 6,4) ფენოლისა და რეზორცინის ოზონით დაჟანგვის რეაქციათა სიჩქარეების შეფარდების მნიშვნელობა.

დადგენილია, რომ ფენოლის დაჟანგვის სიჩქარის სიდიდის მნიშვნელობა იზრდება ხსნარის pH-ის მატებით 6,4-დან 6,7-მდე. ეს ახსნილია მუავე არეში ბენზოლის ბირთვან „პროტეინის მიერთების კომპლექსის“ წარმოქმნით, რომლის ოზონთან ურთიერთქმედების სიჩქარე ნაკლებია არაპროტონირებული ფენოლის ოზონთან ურთიერთქმედების სიჩქარესთან შედარებით.

THE OXIDATION OF PHENOL AND RESORCIN BY OZONE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The ratio of the rates of the phenol and resorcin oxidation by ozone in aqueous solutions (pH6,4) has been estimated.

It is established that the phenol oxidation rate increases with increase in pH from 6,4 to 6,7. It is explained by the formation of a "proton addition complex" to benzene ring in acid medium. The rate of its interaction with ozone is less than that of the interaction of ozone with an unprotonized form of phenol.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Орлов В. А. Озонирование воды. М.: Стройиздат, 1984.
2. Разумовский С. Д., Глобенко Г. М., Никифоров Г. А., Гурвич Я. А., Карелин Я. А., Зайков Г. Е. Нефтехимия, 1972, 12, 65.
3. Милованов Л. В., Краснов Б. П. Методы химической очистки сточных вод., М.: Недра, 1967.
4. Разумовский С. Д., Раковский С. К., Шонов Д. М., Зайков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. София, 1983.
5. Кульский Л. А., Гороновский И. Т., Когановский А. М., Шевченко М. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Часть I, Киев: Наукова думка, 1980, с. 460.
6. Зарубин М. Я., Кутенович А. М., Лукашенко А. П. Ж. орг. хим., 1975, II, 2, с. 456.

ნ. ლეშავა, ნ. ძაბნიძე

ლითიუმის ფეროალუმინატის $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ მყარი ხსნარების უპრეპოს თერმოინაქიპა და $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}O_4 - Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$ სისტემის ელვოპარპოვბის დიფერენციალური თერმოინაქიპის მონაცემების საფუძველზე

მაღალტემპერატურულ კალვეს ტიპის კალორიმეტრზე თხევად ოქსიდურ ნალოზში - ($3CdO \cdot 9Pb_2O_3 \cdot 4B_2O_3$) გახსნის მეთოდით (970K) [1] გავზომილ იქნა ორი საწყისი ნივთიერების $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, $Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$ და მათი მყარი ხსნარების ოთხი კომპოზიციის ($x=0,5; 1,0; 1,5; 2,0$) გახსნის სითბოები ΔH_f .

შესწავლილი ნიმუშები დამზადდა ე. წ. „კრამიკული“ მეთოდით ქიმიურად სუფთა ნაერთებისაგან: Li_2CO_3 , Al_2O_3 და Fe_2O_3 [2]. ამავე წესით დამზადებული, იდენტური წინაისტორიის მქონე ნიმუშებისათვის [3] დადგენილი იყო თბოტეკალობის ტემპერატურული დამოკიდებულება $C_p = f(T)$ ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში.

$C_p = f(T)$ -ისა და ΔH_f ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე განისაზღვრა $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ მყარი ხსნარების შერევის ენთალპიები $\Delta H_f(970)$ და $\Delta H_f(298)$. გაანგარიშების ნახევარემპირიული მეთოდით [4], ექსპერიმენტული C_{p298} და $(\partial C_p / \partial T)_{298}$ გამოყენებით განისაზღვრა აგრეთვე შერევის ენთროპია ΔS_f შესაბამისი მყარი ხსნარებისათვის და ამრიგად შესაძლებელი გახდა შერევის თავისუფალი ენერჯიის ΔG_f დადგენა. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1

$Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ მყარი ხსნარების შერევის ენთალპია, ენთროპია და თავისუფალი ენერჯია (ΔH_f /კჯმოლი⁻¹, ΔS_f /ჯმოლი⁻¹ K⁻¹, ΔG_f /კჯმოლი⁻¹)

x	ΔH_f^{973}	ΔH_f^{298}	ΔS_f	$-\Delta G_f$
0,5	$-0,37 \pm 1,27$	2,43	14	1,8
1,0	$1,00 \pm 1,14$	4,60	17	0,5
1,5	$5,92 \pm 1,09$	9,82	22	-3,2
2,0	$4,39 \pm 1,33$	6,59	33	3,2

შედეგების განხილვა. $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ მყარი ხსნარების შერევის ენთროპიები ΔS_f , სხვა მსგავს სისტემებთან შედარებით, დაბალი და დადებითი მნიშვნელობებით ხასიათდება. ეს განპირობებული უნდა იყოს შიდაქვესტრუქტურული (1:3) მოწესრიგებით, რომელიც დამახასიათებელია როგორც შუალედურ, ისე საწყისი კომპონენტებისათვის.

ლითიუმის ფეროალუმინატების ატომური მოწესრიგება ვლინდება იონთა გადანაწილებაში, არა მარტო შპინელის ქვესტრუქტურებს (ოქტაედრულ და ტეტრაედრულ) შორის, არამედ ერთერთის, კრძოდ ოქტაედრული ქვესტრუქტურის შიგნით. ეს ე.წ. ზესტრუქტურული მოწესრიგებაა, რაც დამახასიათებელია

ლია შესასწავლი სისტემის ორივე საწყისი კომპონენტისათვის – ლითიუმის ფეროალუმინატისა და ალუმინატისათვის.

როგორც კეიტოს [2] კვლევებმა უჩვენეს, სუფთა ფერიტში ლითიუმის ატომები მთლიანად ლოკალიზებული არიან ოქტაედრულ კვანძებში, მაშინ როდესაც ალუმოფერიტის მყარ ხსნარებში ლითიუმის იონთა გადანაწილება დამოკიდებულია კრისტალურ მესერში შესული ალუმინის იონების კონცენტრაციაზე.

თუ შევადარებთ ერთმანეთს კათიონების განაწილებას კეიტოს [2] მიხედვით ლითიუმის ფეროალუმინატებში და სმარტის [5] მიხედვით ნიკელის ფეროალუმინატებში, შევამჩნევთ, რომ ლითიუმის იონები ნიკელის იონებისაგან განსხვავებით (ორივეს 8 აპოზიციებისადმი მკვეთრად გამოხატული უპირატესი სწრაფვის ენერგია ახასიათებს) ალუმინის იონების ახალი ულუფების შემოსვლის კვალობაზე უფრო აქტიურად ტოვებენ ოქტაედრულ პოზიციებს. ამრიგად კონკურენცია Li და Al იონებს შორის უფრო ნაკლებია, ვიდრე Ni და Al იონებს შორის ნიკელის ფეროალუმინატებში.

შერევის ენთალპიების დადებითი მნიშვნელობები ანუ ენდოთერმული შერევა, რაც მკვეთრად განასხვავებს შესწავლილი სისტემის ხსნარებს მსგავსი შპინელური მყარი ხსნარებისაგან, გვაძლევს საშუალებას ვიფიქროთ, რომ აქ შერევის პროცესში კათიონთა ზომითი ფაქტორი (Al^{3+} 0,0515მ, Fe^{3+} 0,0064 მ) დომინირებს ოქტაედრულ პოზიციებისადმი უპირატესი სწრაფვის ენერგიის ფაქტორზე (Al^{3+} -44,4E(M) კჯმოლი⁻¹, Fe^{3+} -22,2 E(M) კჯმოლი⁻¹).

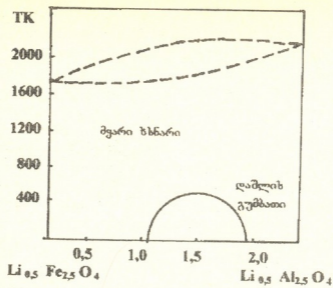
ყურადღებას იპყრობს შერევის თავისუფალი ენერგიის კონცენტრაციული დამოკიდებულების თავისებური სვლა. $\Delta G_{\text{შ}}$ -ის დადებითი მნიშვნელობა კომპოზიციისათვის $Li_{0,5}FeAl_{1,5}O_4$ წარმოადგენს ამ სისტემისათვის დამახასიათებელი ხსნადობის წყვეტის ფაქტის დადასტურებას [2].

ჩვენს მიერ დადგენილი შერევის თერმოდინამიკული პარამეტრების საშუალებით ვიანგარიშეთ $\Delta G_{\text{შ}} = \Delta H_{\text{შ}} - T\Delta S_{\text{შ}}$ შერევის თავისუფალი ენერგები ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში 298-1400 K (იხ. ცხრილი 2)

ცხრილი 2

$Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ მყარი ხსნარების შერევის თავისუფალი ენერგიების $\Delta G_{\text{შ}}$ კჯ მოლი⁻¹ გათვლილი მნიშვნელობები ტემპერატურულ ინტერვალში 298-1400 K

T, K \ x	0,5	1,0	1,5	2,0
298	-1,8	0,5	5,61	-3,2
300	-1,8	-0,5	3,2	-3,3
400	-3,2	-2,2	10	-6,6
500	-4,6	-3,9	-1,2	-9,9
600	-5,9	-5,6	-3,4	-13,2
700	-7,4	-7,3	-5,6	-16,5
800	-8,7	-9,0	-7,8	-19,8
900	-10,2	-10,7	-9,9	-23,1
1000	-11,6	-12,4	-12,2	-26,4
1100	-12,9	-14,1	-14,4	-29,7
1200	-14,4	-15,8	-16,6	-33,0
1300	-15,8	-17,5	-18,8	-36,3
1400	-17,9	-19,2	-20,9	39,6



ნახ. 1. $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა.

ამ მონაცემებზე აგებული $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა წარმოდგენილია სურათზე.

დიაგრამაზე სუბსოლიდუსის უბანში მკვეთრად არის შემოსაზღვრული მყარ ხსნართა დამლახ გუმბათი ფუძით $x = 1 \pm 2$ და მაქსიმუმით 500K. დიაგრამა საშუალებას იძლევა ზუსტად შემოვხაზოთ არაჰომოგენურობის საზღვრები. სადაც დარღვეულია ხსნადობის უწყვეტობა და შესაბამისად ავირჩიოთ ჰომოგენური მყარი ხსნარის დამზადებისათვის საჭირო წრთობის ოპტიმალური ტემპერატურა.

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

შემოსულია 23.06.1997

Н.Г. ЛЕЖАВА, Н.Ш. ДЗАГНИДЗЕ

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ФЕРРОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ И
ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}O_4 -$
 $Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$

Резюме

На высокотемпературном микрокалориметре Кальве была измерена теплота растворения 4-х промежуточных композиций твердого раствора $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ ($x=0,5; 1,0; 1,5; 2,0$) и двух исходных веществ $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ и $Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$.



На основе измеренных ΔH_p и $C_p = f(T)$ были рассчитаны термодинамические параметры смешения $\Delta H_{см}$, $\Delta S_{см}$ и $\Delta G_{см}$. Построена диаграмма состояния системы $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$.

Калориметрические исследования системы подтвердили превалирование размерного фактора катионов над фактором энергий предпочтения к октаэдрическим узлам при смешении феррита и алюмината. На построенной диаграмме состояния четко очерчен купол распада с основанием $x=1+2$ и максимумом $\sim 500K$.

N. LEZHAVA, N.DZAGNIDZE

THERMODYNAMICS OF MIXING OF LITHIUMFERROALUMINATE SOLID SOLUTIONS

$Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ AND STATE DIAGRAM OF THE SYSTEM $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$

Summary

The enthalpy of solution of 4 intermediate compositions ($x=0,5; 1,0; 1,5; 2,0$) of $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ solid solutions and initial compounds $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ and $Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$, where measured by means of the high-temperature solution calorimeter techniques on the Kalve-type calorimeter.

The enthalpy, entropy and free energy of mixing were found from the experimental data of ΔH_p and $C_p = f(T)$ and the state diagrams of the investigated system was built.

The calorimetric investigations proved the predominance of the cations size factor over the factor of site preference energies to the spinel's octaedrical positions, the state diagram shows the cupola decay with the ground $x=1+2$ and with the maximum at $\sim 500K$.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Navrotsky A., Kleppa O.I. J. Inorg. and nucl. Chem., 1968, v. 30. 3, p. 479-498.
2. Kato E. Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, 1, p.51.
3. Ландия Н. А., Чачанидзе Д. Г., Хундадзе М. Г., Варазашвили В. С., Лежава Н. Г. Всесоюзная конференция по калориметрии, Тбилиси, 1973, с. 448.
4. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1970, с 170
5. Smart J. S. Phys. review, 1954, v. 94, 4, p. 847.



ნ. ლეკიშვილი, ლ. ნაღარკიშვილი, ს. კანდელაკი, შ. გვათუა,
ლ. ასათიანი, ძ. ჯაფარიძე, ნ. ბრძენიძე

პოლიმეტრული ოპტიკური ელემენტები გარდატეხის მანკების ბრადიენტით სოლიდარით ორგანული და ელემენტარული მონომერის ბაზაზე

მიკროელექტრონიკის, ინტეგრალური და ბოქოვანი ოპტიკის შემდგომი განვითარება უშუალოდ არის დაკავშირებული ოპტიკური თვისებების გრადიენტის მქონე მაღალი გამჭვირვალობის, თერმო-, ტენ-, და რადიაციის მოქმედების მიმართ მდგრადი პოლიმერული მასალების შექმნასთან. ამ მასალებს შორის განსაკუთრებული ადგილი უკავია უქმადოკუსირებელ პოლიმერულ ელემენტებს პერიფერიიდან ცენტრისაკენ გარდატეხის მაჩვენებლის წინასწარ-მოცემული განაწილებით, რომელთაც უნარი აქვთ დააკმაყოფილონ თანამედროვე ოპტიკური და გამოყენებითი ოპტიკის მოთხოვნები [1-4].

უახლესი თაობის გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის მქონე ოპტიკური ელემენტების დამზადება დღის წესრიგში აყენებს როგორც მათი მიღების არსებული მეთოდების სრულყოფის და მოდიფიკაციის, ისე პრინციპულად ახალი მეთოდების შემუშავების, აგრეთვე, გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის მქონე უქმადოკუსირებელი პოლიმერული ელემენტების - სელფოკების მიღების ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების კანონზომიერებათა კიდევ უფრო ღრმად შესწავლის აუცილებლობას [3-6].

ჩვენს მიერ თანამშრომლებთან ერთად ადრე ჩატარებულ გამოკვლევებში [2, 7-12] გამოყენებული იყო უქმადოკუსირებელი პოლიმერული გრადიენტული ელემენტების (შპკე) დამზადების სხვადასხვა მეთოდი, კერძოდ: დიფუზიური მიმოცვლის მეთოდი [2, 7-9]; ერთმანეთისაგან განსხვავებული რეაქციის ორი უჯერი რადიკალის (ვინილის და ალილის) შემცველი მონომერების ორსტადიანი პოლიმერისაცია (ინიციირების ველის გრადიენტის გამოყენებით და ა.შ.) [12]; გრავიტაციულ ველში დაყოფა [2]; მყარი პოლიმერული ასკის მართვადი პოლიმერისანალოგიური გარდაქმნა [11, 13]; დიპოლფორეზი - გარკვეული დიპოლური მომენტის მქონე მონომერების პოლიმერულ ან ფორპოლიმერულ მატრიცაში იძულებითი დიფუზია სათანადო კონფიგურაციის არაერთგვაროვანი ელექტრული ველის მოქმედებით [1, 12]. ზოგიერთი ამ მეთოდებისათვის საერთოა ის, რომ საჭირო არ არის გარდატეხის მაჩვენებლის მიღწეული გრადიენტის ფიქსაციის დამატებითი პროცესების ჩატარება.

შპკე-ბის მიღების მეთოდების ასეთი მრავალფეროვნების მიუხედავად, დიფუზიური მიმოცვლის ორსტადიანმა ტრადიციულმა მეთოდმა არ ამოწურა თავისი შესაძლებლობები. თუმცა, ამ მეთოდის შემდგომი განვითარება მნიშვნელოვნად არის დაკავშირებული გრადიენტული კომპოზიციის ახალი, უფრო შესაფერისი კომპონენტების (გრადიენტურამოქმენლების) შერჩევასთან.

წარმოქმნილი სამუშაო ეძღვნება სხვადასხვა ორგანული და ელემენტარული (Si, B, F-შემცველი) მონომერების ბაზაზე, თვისებათა მოსალოდნელი

ფართო კომპლექსის მქონე სელფოკების მიღებას და შესწავლას. მატრიცის მონომერების შერჩევას, პირველ რიგში, ვითვალისწინებდით პოლიმერულ ოპტიკური ელემენტების, სხვადასხვა, პრაქტიკული თვალსაზრისით საინტერესო თვისებების (თერმო- და სითბომდგრადობა, რადიაციის მიმართ მდგრადობა, ტენ- და შუქმდგრადობა, მაღალი ოპტიკური გამჭვირვალობის შენარჩუნების უნარი და სხვა) რეალიზაციის შესაძლებლობას, მონომერების ხელმისაწვდომობას. რეაქციის უნარიანობას და ოპტიკურ შეთავსებადობას, აგრეთვე, მატრიცის და დიფუზანტის გარდატეხის მაჩვენებლის თანაფარდობას [2]. დადგენილ იქნა, რომ განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება სათანადო კონსისტენციის და ფრაქციული შედგენილობის გელპოლიმერული მატრიცის მიღების ოპტიმალური პირობების შემუშავებას, რაც პირველ რიგში დამოკიდებულია დიფუნქციური მონომერის ტიპზე (დიალილური თუ დიმეტაკრილატური) [7-9]. ჩვენს მიერ შერჩეულ იქნა, როგორც გრადიენტულ ოპტიკაში საკმაოდ კარგად ცნობილი [3-5,14], ისე ახალი ტიპის მონომერები (Si, B-შემცველი), აგრეთვე, დი- და მონოფუნქციური უჯვრი მონომერების კომპოზიციები [7,15].

მოუხედავად იმისა, რომ ლიტერატურაში გარკვეული მონაცემებია აღებული დიალილური მონომერების (იზოფტალის მჟავას დიალილის ეთერი - DAIP და დიეთილენგლიკოლისალილკარბონატი - DEGBAC) პოლიმერიზაციის შესახებ [16,17], მაინც საჭირო გახდა სათანადო ფრაქციული შედგენილობის, ფორმალური უნარიანი გელ-მატრიცის მიღების ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმის და ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების კანონზომიერებების დადგენის შემდგომი რამდენადმე დეტალიზაცია, აგრეთვე, მათი შედარება ამ მიზნით ნაკლებად ცნობილ, დიდი მოცულობის და მაღალი ელექტროუარყოფითობის მქონე კარბორანული დაჯგუფების შემცველი მეტაკარბორანდიკარბონმჟავას დიალილის ეთერის (DEC) პოლიმერიზაციის პროცესთან.

მაღალი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე მონომერების ბაზაზე ფორპოლიმერულ მატრიცებს ვღებულობდით დურალუმინის გარსაცმიან ფთოროპლასტ-4-ის სპეციალურ ცილინდრულ რეაქტორში ($d = 2,5$ მმ), მასში, აზო- და პეროქსიდული ინიციატორების [2,2'-ბის-აზო-იზობუტირონიტრილი - (AIBN), ბენზოლის პეროქსიდი (BP) და დიციკლოპექსილ-პეროქსიდკარბონატი (CHPD)], აგრეთვე, ორი პეროქსიდის [ბენზოლის და დიკუმის (DP)] ნარევის თანდასწრებით. ინიციატორების შერჩევას ვითვალისწინებდით დიფუნქციური მონომერის რეაქციის უნარიანობას, აგრეთვე, მათი თერმოდამულის დიფერენციულ-თერმული ანალიზის მონაცემებს [18].

დიალილური მონომერების რადიკალური პოლიმერიზაცია, ჩვენს მიერ შერჩეულ პირობებში, როგორც მოსალოდნელი იყო, ძირითადად ექვემდებარება ლიტერატურაში საყოველთაოდ მიღებულ ზოგად კანონზომიერებებს [16,18]. ისტადიაზე ადგილი აქვს ხსნადი ხაზოვანი β - პოლიმერის წარმოქმნას, რომელიც შემდგომი გაცხელების პირობებში გარდაიქმნება სამგანზომილებიანი სტრუქტურის მქონე მაკრომოლეკულად, გელ-ფრაქციის იმ შემცველობით, რომელიც სელფოკების მიღების შემდგომ ეტაპზე მნიშვნელოვან ფორმის შენარჩუნებისა და სათანადო სიღრმის დიფუზიური მიმოკვების ჩატარებისათვის არის აუცილებელი [19]. ორგანული დიალილური მონომერების პოლიმერიზაციის პროცესის ელემენტორგანული (B-შემცველი მონომერის პოლი-

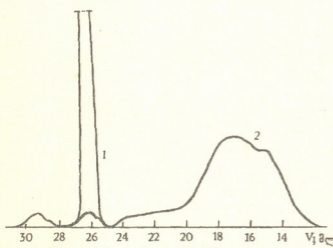
მერიზაციის პროცესთან შედარებისას დადგინდა, რომ მათი ჰომოპოლიმერიზაცია, ზემოთ ჩამოყალიბებული მოთხოვნების შესაბამისად, შედარებით მსუბუქ პირობებში მიმდინარეობს ($80-90^{\circ}\text{C}$, $1,5-2$ სთ), რეაქციის ხანგრძლივობა, აგრეთვე, პეროქსიდული (BP) ინიციატორის კონცენტრაცია (მას. %) არსებით გავლენას ახდენს უქმადოკუსირებელი ელემენტის ოპტიკურ და თერმომექანიკურ თვისებებზე, კერძოდ, გარკვეული მნიშვნელობის ზემოთ მისი გამოყენება აუარესებს ოპტიკურ გამჭვირვალობას (ნიმუში ყვითლდება) და მექანიკურ თვისებებზე (იზრდება ნიმუშის სიხისტე).

სათანადო ოპტიკური თვისებების, კონსისტენციის და ფრაქციული შედგენილობის გელპოლიმერული მატრიცის მისაღებად აუცილებელი ტექნოლოგიური რეჟიმის მიღწევის მიზნით, მოცემულ ტემპერატურაზე, ინიციატორის (BP) ოპტიმალური კონცენტრაცია აღმოჩნდა: DAIP-სათვის $3,85-4,0$ მას. %; DEGBAC-სათვის $2,8-2,9$ მას. %. აღნიშნულ პირობებში, გელის წარმოქმნის პროცესი რამდენადმე ჩქარდება და გელწარმოქმნის წერტილი მის შედარებით ადრეულ სტადიაზე (S_0 (DAIP) = $13,5$ მას. %, S_0 (DEGBAC) = $9,5-10$ მას. %, S_0 (DEC) = $15-16$ მას. %) შეიმჩნევა. თუმცა არ იცვლება პოლიმერიზაციის პროცესის დროში დაყოფის კანონზომიერი ხასიათი, რომლისთვისაც დამახასიათებელია, ერთი მხრივ, პირველ სტადიაზე ერთი ალილი ჯგუფის ორმაგი ბმის გახლეჩით ხსნადი ოლიგომერების და მეორე მხრივ, მონომერების ზემოაღნიშნული კონვერსიის დროს, გელის წარმოქმნა, რბივლიც ინტენსიურად ვითარდება პოლიმერიზაციის პროცესში მეორე ალილია ჯგუფის ჩართვის ხარჯზე [16-18]. პროცესის ამგვარი მიმდინარეობა დადასტურდა, როგორც ჩვენი პარტნიორი კოლეგების [16] მიერ ^1H -ბმრ მეთოდის, ისე ჩვენს მიერ ^{13}C -ბმრ მეთოდის გამოყენებით. ასე, მაგალითად, DEGBAC-ის ჰომოპოლიმერიზაციის დროს ($S_0 \leq 10$ მას. %) სათანადო რეზონანს სიგნალების რეგისტრაციამ ყოველი $7-9$ წუთის განმავლობაში გვიჩვენა $133,8$ მ.წ. HC და $119,7$ მ.წ. CH_2 -ბირთვების შესაბამისი სიგნალების ინტენსივობის ცვლილება სხვადასხვა ქანგბადის ატომების გავლენის ქვეშ მყოფი CH_2 -ჯგუფების შესაბამისი ახალი სიგნალების (ქ.დ. $70,3$ მ.წ., $69,6$ მ.წ. და $68,5$ მ.წ.) გამოვლენით. რეაქციის მეორე ეტაპზე ($S_0 = 16-20$ მას. %) შეინიშნება რელაქსაციის დროის შედარებით სწრაფი შემცირება, რაც დაკავშირებულია სივრცითი სტრუქტურების წარმოქმნის გამო, კვანძაშორისი ფრაგმენტების ძვრადობის შემცირებასთან. ამასთან, ჩნდება ახალი სიგნალები (ქ.დ. $33,0$ მ.წ.), რაც დამახასიათებელია ე.წ. ალილური „ჰიდრირებული“ ფრაგმენტებისათვის (ე.ი. „გახსნილი“ ალილის ჯგუფებისათვის).

ანალოგიური კანონზომიერებებია დამახასიათებელი მეტა-კარბორანდი-კარბონმჟავას დიალილის ეთერის ჰომოპოლიმერიზაციის პროცესის ^1H -ბმრ სპექტროსკოპული გამოკვლევების ჩატარებისას [20]. რეაქციის პროცესში, მონომერის გარკვეული კონვერსიის დროს ($S_0 \geq 16-17$ მას. %) გადაღებულ პრ-სპექტრში შეინიშნება $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ (ქ.დ. $3,5-4,0$) ჯგუფის პროტონების სიგნალების ინტენსივობის შედარებით სწრაფი ზრდა ალილია ჯგუფის ორმაგი სიგნალის (ქ.დ. $5,83-5,31$) ინტენსივობის შემცირების შესაბამისად. თუმცა, აღსანიშნავია, რომ DEC-ის ჰომოპოლიმერიზაცია, DAIP-სა და DEGBAC-თან შედარებით, გარკვეული სპეციფიურობით ხასიათდება. DEC-ის პოლიმერიზაციის კინეტიკურმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ სათანადო კონსისტენციის და ფრაქციული შედგენილობის გელ-მატრიცის მიღება გარკვეულ

ტექნოლოგიურ სიძნელებთან არის დაკავშირებული. კერძოდ, 70°C-ზე, BP-ის თანდასწრებით (1,0 მას. %), რეაქცია ძალზე მცირე სიჩქარით ($v = 1,3$ მას.%/სთ) მიმდინარეობს და 12 სთ-ის განმავლობაში მონომერის კონვერსიის ხარისხი მხოლოდ 13,56 მას. %-ს შეადგენს. DEC-ის ასეთი დაბალი რეაქციის უნარიანობა, როგორც ჩანს, დაკავშირებულია ელექტროუარყოფითი ბუნების კარბორანული დაჯგუფების დიდი მოცულობასა და მისი გავლენით ალილის ჯგუფების α -წყალბადის ატომების ძვრადობის გაზრდასთან, რის გამო, ჰომოპოლიმერიზაციის კინეტიკური ჯაჭვის დეგრადაციული გაწყვეტის ალბათობა და ჯამურ პროცესებზე მისი მაინჰიბირებელი მოქმედება იზრდება [20].

ტემპერატურის აწევა 120°C-ს ზემოთ, როგორც მოსალოდნელი იყო, მკვეთრად აჩქარებს გელის წერმოქმნის პროცესს. 1სთ-ის განმავლობაში, ინციტირების იმავე პირობებში, გელ-ფრაქციის შემცველობა 40%-ს აქარბებს და ადგილი აქვს ნიმუშის შემდგომ სწრაფ გამყარებას, რაც, ბუნებრივია, მიმოცვლითი დიფუზიის ჩატარებას და შესაბამისად შმპგე-ბის მიღებას შეუძლებელს ხდის. პოლიმერიზაციის პროცესის ასეთი განვითარება უთუოდ დაკავშირებულია, აღნიშნულ პირობებში, ავტოაჩქარების ძნელადსამართავი პროცესის სწრაფ განვითარებასთან. შედარებით ხელსაყრელი აღმოჩნდა DEC-ის ჰომოპოლიმერიზაციის 80-110°C-ზე საფეხურებრივი რეჟიმით ჩატარება პეროქსიდული ინიციატორების BP-ის DP-ის თანაბარმოლური (1:1) ნარევის თანდასწრებით. დადგენილ იქნა, რომ ზემოაღნიშნულ პირობებში 120±150 წუთის განმავლობაში მიიღება ოპტიკურად გამჭვირვალე, ფორამდგრადი, 28-30 მას.% გელ-ფრაქციის შემცველი, დეროსებრი გელპოლიმერული მატრიცა, რომლის მეორე სტადიაზე (მიმოცვლითი დიფუზიის) მიზნობრივი გამოყენება შესაძლებელი გახდა [20]. სურ. 1 მოცემულია I სტადიაზე წარმოქმნილი ფორპოლიმერის გელ-ქრომატოგრამა, რომელზედაც მკაფიოდ შეინიშნება სამგანზომილებიანი სტრუქტურის შესაბამისი „მხარის“ ფორმირება (V_{გელ.} = 15 მლ). გელ-ქრომატოგრა-



სურ. 1. მეტაკარბორანდიკარბონმეჯავას დიალილის ეთერის (DEC) და მისი ჰომოპოლიმერის გელ-ქრომატოგრამა (ელუენტის მოცულობა, V მლ)

მაზე, V_{გელ.} = 26 მლ-ის შესაბამის უბანში, აგრეთვე, შეინიშნება „მხარი“, რაც ადასტურებს ნაწილობრივ სტრუქტურირებულ პოლიმერში მიმოცვლითი დიფუზიისათვის აუცილებელი, რეაქციაში შესვსვლელი დიდი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე მონომერის რაოდენობრივ შემცველობას. ქვემოთ მოცემულია რეაქციის 75-ე წუთზე DEC-ის პოლიმერული მატრიცის ფრაქციული შედგენილობა: 1. მონომერი - 67,0 მას.%; 2. - ხსნადი პოლიმერი: 12,3 მას.%; 3. - გელ-ფრაქცია - 20,7 მას.%.

მოქნილი ოპტიკური ელემენტების მიღების მიზნით გელ-მატრიცის მონომერად შერჩეულ იქნა სილიციუმორგანული დიმეტაკრილატი-დიმეტაკრი-

ლოლოქსიბუტილტეტრამეთილდისლოქსანი [20], რომელიც დიდიწილად მონომერებთან შედარებით მაღალი რეაქციის უნარიანობით ხასიათდება. გაცილებით მსუბუქ პირობებში, ინიციატორის შედარებით მცირე კონცენტრაციისას, წარმოქმნის გელ-პოლიმერულ მატრიცას ($t_{\text{რეაქ}} = 75-80^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{რეაქ}} = 1,4-1,5$ სთ.), რაც ამ ტიპის მონომერებისათვის დამახასიათებელი ავტოაჩქარების უარყოფითი გავლენის აცილების საშუალებას იძლევა. გელ-ფრაქციის შემცველობა, რომელიც სათანადო ფიზიკური კონსისტენციის ფორმამდგრადი მატრიცის მიღებისათვის არის საკმარისი, 30-35 მას. % -ს შეადგენს.

განსაკუთრებით საინტერესო აღმოჩნდა ორკომპონენტიანი მატრიცები - ზემოაღნიშნული სილიციუმორგანული დიმეტაკრილატის და ოლიგოკარბონატდიმეტაკრილატის ("OCM-2") თანაპოლიმერების სტიროლოთან, სადაც დიმეტაკრილატები მაღალი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე, მაგრამ ხისტი პოლისტიროლისათვის ერთდროულად „გამკერი“ და მექანიკური თვისებების მამოდიფიცირებელი აგენტის როლს ასრულებს და ზრდის პოლისტიროლის ფუნქციურ შესაძლებლობებს [7,22]. ამ თვალსაზრისით, ოპტიმალურ შედეგებს იძლევა მათი სტიროლოთან თანაპოლიმერიზაციაში, 20-30 მას. % -ის გამოყენება. დიმეტაკრილატების მასური წილის გაზრდა მიზანშეწონილი არ არის, რადგან, ჯერ ერთი, მცირდება შესაბამისი პოლიმერული მატრიცის გარდატეხის მაჩვენებელი, მეორე, იზრდება ავტოაჩქარების ალბათობა მონომერის შედარებით დაბალ კონცენტრაციაზე, რაც სათანადო ფრაქციული შედგენილობის ფორმამდგრადი მატრიცის მიღების პროცესს ნაკლებად მართავდას ხდის.

შუქმაფოკუსირებელი პოლიმერული გრადიენტული ელემენტების დამზადების ერთ-ერთ ძირითად სტადიას წარმოადგენს დაბალი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე მონომერის მიმოცვლითი დიფუზია მაღალი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე მონომერის ბაზაზე მიღებულ გელ-პოლიმერულ მატრიცაში [4,21]. ვინაიდან დიფუზიის სტადია განმსაზღვრელია პოლიმერულ გელ-მატრიცაში მონომერ-დიფუზანტის კონცენტრაციის სათანადო გრადიენტის შესაქმნელად, აგრეთვე, მონომერების წყვილების მიზანმიმართული შერჩევისა და მათ ბაზაზე სელფოკების მიღების ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმის შემუშავების მიზნით, აუცილებელია, დიფუზიური ბაზის შედგენილობის ანალიზის მონაცემების ცოდნა (გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფია) [4,21] ნაწილობრივ სტრუქტურირებულ მატრიცაში მონომერ-დიფუზანტის მიმოცვლითი დიფუზიის მთელ პროცესში.

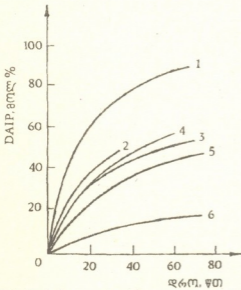
გამოკვლეულ იქნა სისტემები: DAIP-F₁(M)A, DEGBAC-F₁(M)A, DAIP-SOMA^{*)}, DEGBAC-SOMA^{*)}, OKM-2-Styrol-F₁(M)A, DEC-F₁(M)A [21,22]. მიმოცვლით დიფუზიას ვატარებდით 20-70°C ტემპერატურულ ინტერვალში. გარდატეხის მაჩვენებლის სათანადო განაწილების მისაღწევად ოპტიმალური აღმოჩნდა 40-50°C ტემპერატურის დაწვევა აღნიშნული ტემპერატურული ინტერვალის ქვემოთ, საგრძობლად ანელებს გელ-მატრიცაში პერიფერიული ცენტრისაკენ (მეტ)აკრილატების დიფუზიის პროცესს, ხოლო მისი გაზრდა 70°C-ს ზემოთ იწვევს მონომერ-დიფუზანტის ნაადრევ პოლიმერიზაციას და გარდატეხის მაჩვენებლის სათანადო განაწილება (გმგ) არ მიიღწევა. სურ. 2 მოცემულია დიფუზანტის და გელ-მატრიცის მონომერების მიმოცვლითი დიფუზიის კინეტიკური მრუდი, რომელთა გამოყენებით განსაზღვრული იყო E₁ და K_D (ცხრილი 1). ცხრილიდან ჩანს, რომ არსებობს გარკვეული დამოკიდებულება დიფუზიის კინეტიკურ პარამეტრებსა და მონომერების ქიმიურ აგე-

*) CH₂=C(CH₃)C(O)OCH₂Si(CH₃)₃

ურთიერთდიფუზიის კოეფიციენტის (K_D) და აქტივაციის ენერჯის (E_a) მნიშვნელობები მატრიცა-დიფუზანტის სხვადასხვა სისტემებისათვის

საკვლევი სისტემა		$K_D 10^{-6}$ სმ ² /ს, 50°C	E_a კჯ/მოლი
დიფუზანტი	მატრიცის მონომერი		
ტეტრაფთორპროპილმეტაკრილატი (F ₄ MA)	დიალილიზოფტალიტი (DAIP)	10,00	15,10
ოქტაფთორპენტილმეტაკრილატი (F ₈ MA)	დიალილიზოფტალიტი (DAIP)	4,18	21,36
დოდეკაფთორპეპტილმეტაკრილატი (F ₁₂ MA)	დიალილიზოფტალიტი (DAIP)	1,50	34,90
ოქტაფთორპენტილკრილატი (F ₈ A)	დიალილიზოფტალიტი (DAIP)	3,20	20,01
ტეტრაფთორპროპილმეტაკრილატი (F ₄ A)	დიალილიზოფტალიტი (DAIP)	1,60	30,20
ოქტაფთორპენტილმეტაკრილატი (F ₈ MA)	დიეთილენგლიკოლის-ალილკარბონატი (DEGBAC)	12,00	13,20
ოქტაფთორპენტილმეტაკრილატი (F ₈ MA)	დიეთილენგლიკოლის-ალილკარბონატი (DEGBAC)	6,50	19,26
დოდეკაფთორპეპტილმეტაკრილატი (F ₁₂ MA)	დიეთილენგლიკოლის-ალილკარბონატი (DEGBAC)	2,80	23,90

ბულებას (მოლურ მოცულობას) შორის. მატრიცის ცენტრში შეღწევის უნარის თვალსაზრისით, უპირატესობა ენიჭება 4 და 8 ფთორის ატომის შემცველ პერფთორ(მეტ)აკრილატებს. დიფუზიის შედარებით დაბალი სიჩქარით (სურ. 2) და E_a -ის მაღალი მნიშვნელობით გამოირჩევა დოდეკაფთორ(მეტ)აკრილატები და სილიციუმორგანული მეტაკრილატი SOMA, რომლებიც მაღალი მოლური მოცულობით გამოირჩევიან [21]. აღსანიშნავია, რომ ორ-



ნახ. 2. პერფთორალკილაკრილატების [F_i(M)A] და -აკრილატების [F_iA] დიალილიზოფტალიტის (DAIP) მატრიცაში დიფუზიის კინეტიკური მრუდები ($t=50^\circ\text{C}$): 1-F₄MA; 2-F₈A; 3-SOMA; 4-F₈MA; 5-F₁₂A; 6-F₁₂MA.

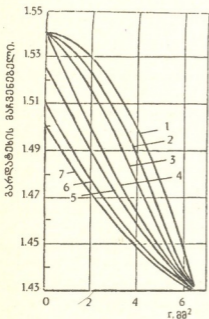
კომპონენტიან პოლიმერულ გელ-მატრიცებში, მაგალითად, "OCM-2-Styrol", ფტორმეტაკრილატებთან მიმოცვლითი დიფუზიის პროცესში ძირითადად მონაწილეობს სტიროლი, რომელსაც "OCM-2"-თან შედარებით მცირემოლური მოცულობა აქვს [7].

ჩვენს მიერ მოდელური სისტემის გამოყენებით გამოკვლეულ იქნა გარდატეხის მაჩვენებლის განაწილების პროფილის (გმგვ) ფორმირებაზე სხვადასხვა ფაქტორის მოქმედება, როგორც დიფუზიის, ისე ბმბპ-ის ფიქსაციის სტადიაზე [22]. სხვადასხვა პირობებში აგებული $n = f(r)$ - მრუდების (სურ. 3) ანალიზის საფუძველზე დადგინდა იქნა, რომ სხვადასხვა ფაქტორის (ტემპერატურის, ინიციატორი კონცენტრაციის, დიფუზიის დროს და ა.შ.) მოქმედებისას ბმბპ ფორმირების ზოგადი ხასიათი, გამოყენებული მეტაკრილატური

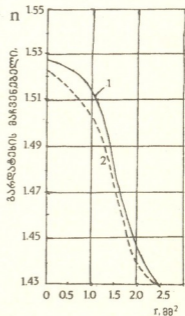


და აკრილატური მონომერების შემთხვევაში, პრაქტიკულად იდენტურია. თუმცა, რაოდენობრივ მაჩვენებლებს მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს (მეტ)აკრილატების მოლური მოცულობა, გელ- პოლიმერული მატრიცის ქიმიური ბუნება და „გაყვრის“ ხარისხი, დიფუზიის დრო და ტემპერატურა [21-22]. დიფუზიის ტემპერატურის გარდა პირველ რიგში გავლენას ახდენს მონომერ-დიფუზანტის მატრიცის ცენტრისაკენ შეღწევის სიჩქარეზე. განსაზღვრულ ტემპერატურაზე (50-60°C), დიფუზიის სხვადასხვა დროში, გარდატეხის მაჩვენებლის რადიუსზე დამოკიდებულების ცვლილება გვიჩვენებს, რომ გზგ ფორმირებისას გარდატეხის მაჩვენებლის ვარდნა (Δn) საკვლევ პოლიმერულ გრადიენტულ არეებში დამოკიდებულია დიფუზიის დროზე და მონომერის ქიმიურ ბუნებაზე (სურ.4). დიფუზიის ტემპერატურის გაზრდა 65-70°C-ის ზემოთ, უარყოფით გავლენას ახდენს იდეალურ-მაფოკუსირებელ ბმბ ფორმირებაზე, რაც ასახება, ამ პირობებში პერიფერიაში სელფოკის ნიმუშის ნაადრევი გამინებით. ფტორის ატომების რიცხვის გაზრდა, მართალია, არსებით გავლენას ახდენს Δn -ის თეორიულ მნიშვნელობაზე, მაგრამ შესაბამისი მონომერის დაბალი „დიფუზიისუნარიურობის“ გამო, Δn -ის გაზრდის მაგიერ (მონომერის დაბალი გარდატეხის მაჩვენებელი გააჩნია), ადგილი აქვს მის შემცირებას (ცხრ. 2).

გზგ რეზულტირებულ პროფილზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს, აგრეთვე, ინიციატორის კონცენტრაცია და მიღებული განაწილების გამაგრების ექსპერიმენტული პირობები [22,23]. აღსანიშნავია, რომ Δn -ის მნიშვნელობა რეალურ სელფოკებში, მოდელურ სისტემასთან შედარებით, რამდენადმე მცირეა [22].



სურ.3. გარდატეხის მაჩვენებლის განაწილების მრუდები სელფოკის მოდელურ სისტემაში DAIP-F₄MA (t = 30°C): 1-7წთ; 2-20წთ, 3-20წთ; 4-40წთ; 5-50წთ; 6-70წთ, 7-110წთ. (d_{გზგ} = 5088).



სურ.4. გარდატეხის მაჩვენებლის დამოკიდებულება პერიფერიიდან ცენტრისაკენ ნიმუშის რადიუსის მნიშვნელობაზე მოდელურ სისტემაში სხვადასხვა პერფორაციის (მეტ)აკრილატებისათვის DAIP-ის მატრიცაში (t_{დიფ} = 50°C დიფუზიის 30წთ-ზე.: 1 - F₄MA; 2 - F₄A.

დიფუზიის დროისა და გარდატეხის მაჩვენებლის ვარდნის დამოკიდებულება დიფუზანტის და მატრიცის მონომერების აგებულებაზე (ბუნებაზე)

მატრიცის მონომერი	დიფუზანტი	დიფუზიის დრო, წთ	Δn	$\Delta n_{გა} / \Delta n_{თორ}$
DAIP	F ₄ MA	35	1,101	0,97
DAIP	F ₁₂ MA	89	-	0,20
DEGBAC	F ₄ MA	34	0,053	0,98
DEGBAC	F ₈ MA	55	0,057	0,87
DEGBAC	F ₁₂ MA	87	0,018	-
DEGBAC	F ₄ A	46	0,066	0,92

ჩვენს მიერ ჩატარებული მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტული გამოკვლევების, აგრეთვე, ანალოგიური სისტემების შესახებ ლიტერატურულ მომაცემების საფუძველზე [23] დადგენილ იქნა, რომ სელფოკების დამზადების პროცესში შესაძლებელია აღიძრას მთელი რიგი ტექნოლოგიური სიძნელებისა, კერძოდ:

1. მონომერ-დიფუზანტი არ დიფუნდირებს ან ნელა დიფუნდირებს პოლიმერულ გელ-მატრიცაში (მაგალითად, F₁₂(M)A და SOMA DEC-ის და DAIP-ის მატრიცაში), რის გამო მისი ჰომოპოლიმერიზაცია ასწრებს მონომერის დიფუზიას და ადგილი აქვს ნიმუშის ნაადროვე გამინებას, ბმბ სათანადო პროფილის მიღწევის გარეშე;

2. ოპტიკური ელემენტის გეომეტრიული ფორმის დამახინჯება მონომერ-დიფუზანტის მიმოცვლითი დიფუზიის ან მიღებული ბმბ ფიქსაციის პროცესში (მაგალითად, თანაბარი ბიჯის მქონე ღრუ სპირალის წარმოქმნა ღეროზე, ნიმუშის მთელ სიგრძეზე, აგრეთვე, ნიმუშის დასკდომა ან გამრუდება);

3. მონომერის ან პოლიმერის ცუდი შეთავსებადობა, რაც მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს მიღებული სელფოკის ოპტიკურ მახასიათებლებზე (მაგალითად, DEC-ის და SOMA-ს შემთხვევა);

4. მიღებული გარდატეხის მაჩვენებლის განაწილების პროფილის ფიქსაციის ხერხებისა და რეჟიმის შერჩევაში დაშვებული ტექნოგენური დარღვევები (მაგალითად ფიქსაციის არასწორი ტემპერატურული რეჟიმის შერჩევა) და სხვ.

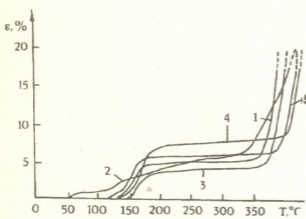
მიღებული სელფოკების საექსპლუატაციო თვისებების შეფასების მიზნით შესწავლილ იქნა მათი ოპტიკური, თერმომექანიკური თვისებები და თერმოქანვეითი მდგრადობა.

როგორც ნიმუშების თერმომექანიკური მრუდების (P = 100გ) (სურ. 5) ანალიზმა გვიჩვენა, მათი გამინების ტემპერატურა დამოკიდებულია შერჩეული მონომერული წყვილის ქიმიურ აგებულებაზე და მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს DAIP-ის და DEC-ის F₄MA-თან თანაპოლიმერების შემთხვევაში. ამასთან, აღმოჩნდა, რომ ერთი და იგივე მატრიცის ბაზაზე დამზადებული ნიმუშის გამინების ტემპერატურა დამოკიდებულია (მეტ)აკრილატის სპირტული რადიკალის აგებულებაზე და მისი სიგრძის გაზრდით მცირდება.

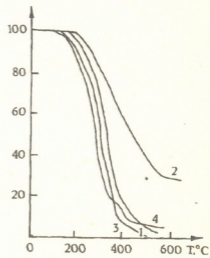
თერმოქანვეითი სტაბილობა შევისწავლეთ დერივატოგრაფზე ("MOM", გაცხელების სიჩქარე - 5 გრად/წთ). სურ. 6 გვიჩვენებს, რომ თერმოქანვეითი დესტრუქცია იწყება 190-200°C-ზე ზემოთ შუქგამტარობის მკვეთრი გაუარესებით (ნიმუში ყვითლდება). მასის დანაკარგი 200-290°C შეადგენს 8-10 მას.%-ს. თერმოქანვეითი დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს



300-360°C -ზე და მთავრდება ნიმუშის დაშლით. ამასთან, თანაპოლიმერების თერმოქანგვიით მდგრადობა ძირითადად დამოკიდებულია მატრიცის კომპონენტის ბუნებაზე და სტრუქტურირების ხარისხზე [22]. უფრო მაღალი თერმოქანგვიით მდგრადობა აღმოაჩნდათ ნიმუშებს DEC-F₈MA და DAIP-F₈MA სისტემების ბაზაზე (ნახ. 6).



სურ. 5. სელფოკების თერმომექანიკური მრუდები: 1-DEGBAC-F₈MA; 2-DEGBAC-F₄MA; 3-DAIP-F₈MA; 4-DAIP-F₄MA; 5-DEC-F₄MA.



სურ. 6. სელფოკების თერმოგრავეიმეტრული ანალიზის მრუდები: 1-DAIP-F₈MA; 2-DEC-F₄MA; 3-DAIP-F₄MA; 4-DEGBAC-F₄MA.

მიღებული შმპბპ-ბის ოპტიკური თვისებების შესწავლით დადგინდა იქნა, რომ მათი Δn -ის მნიშვნელობა ძირითადად მერყეობს საზღვრებში 0,043-0,088, რიცხვითი აპერტურა (რ.ა.) $\approx 0,36-0,60$, შუქგატარების კოეფიციენტი $K_{გატ.} \approx 0,90-0,94$, ფოკუსური ლაქა $d_{ფოკ.} \geq 30+50$ მკ, $d_{სიძ.} = 5$ მმ მნიშვნელობისას [22].

ზემოთგანხილულ ყველა შემთხვევაში, სელფოკების დასამზადებლად ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო წინასწარმომზადებული პოლიმერული მატრიცები მაღალი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე მონომერების ბაზაზე. ჩვენს მიერ, აგრეთვე, შემუშავებულია მეთოდები, სადაც დიფუზანტის კონცენტრაციის გრადიენტის და მასასადამე, შმპბ-ის ფორმირება დიფუზიური მეთოდით ხდება ერთნაირი სიმკვრივის სხვადასხვა მონომერების (ოლიგომერების) ურთიერთშერევის პროცესში, თანამიმდევრულად, მათი თანაპოლიმერიზაციის გზით [24-27].

ქვემოთ განხილულია სელფოკის მიღება, რომელიც ერთდროულად მოიცავს როგორც მიმოცვლითი დიფუზიის [3], ისე შრედაშრე თანაპოლიმერიზაციის [28] მეთოდების ნიშანთვისებებს. გამოიყენება თხევადი მონომერული კომპონენტები (ინდივიდუალური ნივთიერებები ან ნარევი) გარდატეხის მაჩვენებლის სხვადასხვა მნიშვნელობებით. კონცენტრაციის გრადიენტი იქმნება მათ შორის მიმოცვლითი დიფუზიის გზით. არსებითი განმასხვავებელი ნიშანია კომპონენტების სიმკვრივეთა ტოლობა.

მეტალის (მინის ან სხვა) ცილინდრულ მილში, რომელიც მჭიდროთაა მოთავსებული ცილინდრული ჭიქის გახეხილ ფსკერზე ცენტრალური ღერძის გასწვრივ, გარკვეულ სიმაღლეზე ასხავენ მაღალი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე კომპონენტს - 1, ხოლო სივრცე ჭიქასა და მილს შორის იგივე სიმაღლეზე

შეივსება ნაკლები გარდატეხის მაჩვენებლის და იგივე (გათანაბრებული) სიმკვრივის მქონე კომპონენტით - 2. შემდეგ მილი ამოაქვთ ფრთხილად.

მეტალის მილის მიერ დაკავებული სივრცე მისი ამოღების შემდეგ შეივსება კომპონენტებით. კომპონენტების ნაკადების შერწყმის ზონაში ხდება მათი შერევა - წარმოიქმნება კომპონენტების ნარევის ცილინდრული მილი, რომელიც შეივსებოდა კომპონენტის - 1 ცილინდრული სვეტი, ხოლო გარეთ - კომპონენტის - 2 ცილინდრული მილი. შეიძლება ვაჩვენოთ, რომ, როდესაც მეტალის მილის ამოღების შემდეგ მის მიერ დაკავებული სივრცის შევსებისას კომპონენტების 1 და 2 დონე მცირდება ერთნაირად, ხოლო „R“ (მეტალის მილის შიგა რადიუსი) და „r“ (მეტალის მილისა და ჭიქას შორის რგოლური სივრცის სიგანე) იზრდება მეტალის მილის კედლის ნახევარსიქით - „d“ ჭიქისა და მილის პარამეტრები ერთმანეთთან დაკავშირებულია შემდეგი მათემატიკური გამოსახულებით:

$$\frac{R^2}{r(2R + 4d + r)} = \frac{(R + d)^2}{(2R + 3d + r)(d + r)}$$

სისტემის დაყოვნებისას კომპონენტებს შორის მიმდინარეობს მიმოცვლითი დიფუზია. კონცენტრაციის გრადიენტი ფიქსირდება თანაპოლიმერიზაციის რეაქციით შედგენილობის გრადიენტის, მაშასადამე, გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის სახით. აღწერილი ხერხი უზრუნველყოფს დიდი დიამეტრისა და გლუვზედაპირიანი დამზადების მიღებას.

კომპონენტებზე შეიძლება გამოვიყენოთ მაგ. დიალილიზოფტალატი ($p_{4}^{20} = 1,12, n_{D}^{20} = 1,5254$) და მეთილმეტაკრილატი ($p_{4}^{20} = 0,943, n_{D}^{20} = 1,4146$). ამ უკანასკნელის სიმკვრივის დასაყვანად $p_{4}^{20} = 1,12$ -მდე ემატება 1,1,3-ტრიპიდროტეტრაფტორპროპილმეტაკრილატი ($p_{4}^{20} = 1,232, n_{D}^{20} = 1,375$). ასეთი სელფოკიდან შეიძლება გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის მქონე ოპტიკური ბოქვების ფორმირება.

თუ მეტალის მილში ჩავასხამთ დაბალი გარდატეხის მაჩვენებლიან მონომერს, ხოლო ჭიქასა და მილს შორის სივრცეში მაღალი გარდატეხის მაჩვენებლიანს, მიღებული სელფოკი განმზღვევს ლინზის ეკვივალენტური იქნება.

იგივე ტექნოლოგიური ოპერაციების ჩატარებით მიიღება ელიფსური კვეთის სელფოკის [28]. ელიფსური კვეთის სელფოკს შეუძლია ნახევარგამტარული ზოლისებური გამომსხივებლიდან მიმართულობის არასიმეტრიული დიაგრამის მქონე გამოსხივება გარდაქმნას დერძიმეტრული გამოსხივების მქონე წერტილოვან გამომსხივებლად. ასეთი სელფოკიდან შეიძლება გამოიწელოს ერთმოდინე ბოქვოვანი შეუქმამტარი, რომელიც ინარჩუნებს გამოსხივების პოლარიზაციის სიბრტყეს. ელიფსური კვეთის სელფოკის მისაღებად მეტალის მილისა და ჭიქის პარამეტრები ერთმანეთთან დაკავშირებულია შემდეგი მათემატიკური გამოსახულებით:

$$\frac{ab}{r(a + b + 4d + r)} = \frac{a + b + d}{a + b + 3d}$$

სადაც „a“ „b“ ელიფსური კვეთის მეტალის მილის შიგა, შესაბამისად დიდი და პატარა ნახევარღერძებია; „r“ - მილისა და ელიფსური კვეთის ჭიქას შორის არსებული სივრცის სიგანეა; „d“ - მილის კედლის ნახევარსიგარძეა [29].

ივ. ჭავჭავიშვილი საბ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

POLIMETRIC OPTICAL ELEMENTS WITH THE REFRACTION INDEX GRADIENT ON THE BASE OF SOME ORGANIC AND ELEMENTORGANIC MONOMERS

Summary

Selfocs, light focussing polimetric elements (LFPGE) with the refraction index gradient, were obtained on the basis of the organic and Si, B containing electroorganic difunctional (diallylic and dimethacrilatic) and vinylic [Si and F containing (meth)acrilates] monomers. The generalities of the selfoc making process as well as the basic optical, physical, chemical and mechanical properties were investigated. The optimal technological conditions of obtaining selfocs were established. The new methods of production of LFPGE-s without preliminary formation of the polymeric matrices were discussed.

Н. ЛЕКИШВИЛИ, Л. НАДАРЕИШВИЛИ, Н. КАНДЕЛАКИ,
Ш. ГВАГУА, К. ДЖАПАРИДЗЕ, Л. АСАТИАНИ, И. ТОПУРИДЗЕ,
Л. ШАРАШИДЗЕ, Н. АНДГУЛАДЗЕ, Н. ГРДЗЕЛИДЗЕ

СВЕТОФОКУСИРУЮЩИЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ С
ГРАДИЕНТОМ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НА БАЗЕ
НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И
ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Резюме

Получены и изучены свойства полимерных граданов на основе органических и элементарорганических непредельных мономеров. Исследованы закономерности образования гелеполимерной матрицы, диффузионного формирования профиля распределения показателя преломления и экспериментальные условия получения реальных граданов со строго круглым и эллиптическим сечением.



1. *Асатиани Л.П., Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Чагулов В.С.* Функциональная классификация полимерных материалов оптического назначения. Изд. Тбилисского ун-та, Тбилиси, 1990.
2. *Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Асатиани Л.П.* Полимерные световоды: получение, возможности, перспективы. Изд. Тбилисского ун-та, Тбилиси, 1994.
3. *Ohtsuka I.* Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, 5, pp.247-248.
4. *Тухватулин А.Ш., Барковский Б.П., Тихонова Л.Ю., Галимов Н.Б., Косяков В.И.* ЖТФ, 1980, т.50, вып.6, с.1345-1347.
5. *Галимов Н.Б.* Полимерные среды с градиентом показателя преломления. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Л., 1982, 228.
6. *Лекишвили Н.Г., Канделаки С.А., Гогоберишвили К.Г., Асатиани Л.П., Чагулов В.С.* В кн.: Сборник докладов и рефератов XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Ташкент, 1989, с.24.
7. *Лекишвили Н.Г., Канделаки С.А., Гогоберишвили К.Г., Чагулов В.С., Асатиани Л.П.* Сообщ. АН Груз. ССР, 1990, 137, 3, 537-540.
8. *Канделаки С.А., Лекишвили Н.Г., Микадзе А.З., Чагулов В.С.* Изв. АН Груз. ССР, сер. хим., 1992, т.18, 124-131.
9. *Канделаки С.А., Лежава Б.С., Лекишвили Н.Г.* А.с. №1561406 (СССР).
10. *ნადარეიშვილი ლ., თოფურძე ნ., აბოძაძე ვ., ჯაფარიძე კ.* დადებითი გადაწყვეტილება საქართველოს რესპუბლიკის პატენტის გაცემაზე, 1996 წ. (განაცხადი №002323, ყოფილი სსრკ განაცხადზე №4842673 დადებითი გადაწყვეტილების საფუძველზე).
11. *ნადარეიშვილი ლ., აბოძაძე ვ., ჯაფარიძე კ.* დადებითი გადაწყვეტილება საქართველოს რესპუბლიკის პატენტის გაცემაზე, 1996 წ. (განაცხადი №002322, ყოფილი სსრკ განაცხადზე №4887568 დადებითი გადაწყვეტილების საფუძველზე).
12. *Надареишвили Л.И., Лекишвили Н.Г., Рубинштейн Г.М., Джапаридзе К.Г.* В кн.: Тезисы докл. Международной конференции "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" (к 90-летию академика В.А. Каргина), М., 1997, 22-23 января, 3-87.
13. *Надареишвили Л.И., Гватуа Ш.Ш., Топуридзе Н.С., Джапаридзе К.Г.* Оптический журнал, 1997, 12.
14. Патент №3955015, США, 1974.
15. *ლეკიშვილივილი ნ., რუბინშტეინი გ., ნადარეიშვილი ლ., გულიაშვილი თ., ასათიანი ლ.* საქართველოს პატენტი №550, გ.ბ. №10 (1997).
16. *Галимов Н.Б., Косяков В.И., Тухватулин А.Ш.* Оптика и спектроскопия. 1981, т.50, вып.3, с 546-549.
17. *Никифоренко В.С., Алексеев Р.Р., Зайцев Ю.С.* Высокомолек. ед., 1989, т.А. XXVIII, 10, с.2063-2068



საქართველოს
რესპუბლიკის
ქვეყნული
ბიბლიოთეკა

18. Ушакова И.Л., Денисов И.М. Высокомолек. соед., 1989, XXXI, с.140-146.
19. Будовская Л.А., Карапетян Г.О. ЖПХ, 1984, т.57, 8, с. 1730-1732.
20. ლეკიშვილი ნ., კანდელაკი ს., ასათიანი ლ., ცომაია მ. საქართველოს მეცნ. აკად. „მოამბე“, 1994, ტ.148, 234-237.
21. Канделаки С.А., Гогоберишвили К.Г., Лекишвили Н.Г. Джикия О.Д., Чагулов В.С., Хананашвили Л.М. Сообщ. АН ГССР. 1989, т.134, с.553-556.
22. Канделаки С.А. Канд. дисс., Ленинград. Ленинградский пол-ит. инст., 1989.
23. Косяков И.И., Садигов С.Н., Тухватулин А.Ш. В кн.: Тезисы докл. V Всесоюзной школы по опт. обработке информации. Киев, 1984, с.396-398.
24. Надарეიშვილი ლ.ი., სხირტლაძე ი.ა., ჯაპარიძე კ.გ. ა.ს. №1808733.
25. ნადარეიშვილი ლ., სხირტლაძე ი., ჯაფარიძე კ. საქართველოს რესპუბლიკის პატენტი №203 (1996).
26. ნადარეიშვილი ლ., სხირტლაძე ი., გვათუა შ., ჯაფარიძე კ. განაცხადი საქ-ართველოს რესპუბლიკის პატენტი №002412 (1996).
27. ნადარეიშვილი., გვათუა შ.ლ., გრძელიძე ნ., ასათიანი ლ. ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახ. უნივერსიტეტის 75-ე წლისთავისადმი მიძღვნილი საერთაშორისო კონფერენცია ქიმიის მიხსენებათა თეზისები. თბილისი, 1994, გვ. 100.
28. Ohtsuka I., Nakomoto I. Appl. Phys. Lett, 1976, v.29, p.p. 559-561.
29. Лекишвили Н.Г., Надареишвили Л.И., Асатиани Л.П. Поли-мерные среды с градиентом оптических свойств. Тбилиси, ТГУ, 1998.



ტექნოლოგია

№ 669.743

რ. ლუნდუა, ბ. აღნიავილი

მანგანუმის ამოწვილვა ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის წარმოების ნარჩენი შლამებიდან

ქიათურის მანგანუმის ქანგეული კონცენტრატის მანგანუმის ელექტროლიზური დიოქსიდის (ეგდ) წარმოებისას რუსთავის სააქციო საზოგადოება „აზოტში“ მიიღება მანგანუმშემცველი მყარი ნარჩენი, ე.წ. მანგანუმიანი შლამი. რიგი მიზეზების გამო (ტექნოლოგიური სქემის ხარვეზები, ტექნოლოგიური რეგლამენტით გათვალისწინებული მოთხოვნების დარღვევა და სხვა) მანგანუმიანი შლამები მდიდარია მანგანუმით (20-25% Mn მშრალ მასაზე გადათვლით) და მათი „გადაყრა“ დაუშვებელია. ამჟამად შლამებს მომხმარებელი არ ჰყავს. მათ აგროვებენ ქარხნის ტერიტორიაზე, რაც დამატებით სირთულეებს უქმნის საწარმოს მუშაობაში. უმთავრესი პრობლემა ქარხნისათვის კი არის ის, რომ მანგანუმის დანაკარგები შლამებში ზრდის ძვირადღირებული ნედლეულის ხარჯს და, შესაბამისად ამცირებს წარმოების ეკონომიკურ მაჩვენებლებს.

წინამდებარე ნაშრომში წარმოდგენილი კვლევები მიზნად ისახავდა მანგანუმიანი შლამებიდან მანგანუმის ამოწვევას გოგირდმჟავა არეში, მიღებული ხსნარების მიერთებას მანგანუმის სულფატის ხსნარების საერთო ნაკადთან ეგდ-ის მისაღებად, ხოლო მყარი გარჩენების გამოყენებას სილიკატურ მრეწველობაში.

მანგანუმიანი შლამი მანგანუმს შეიცავს სულფატის (6-7% Mn) და ოქსიდების (2-3% Mn (II, III); 3-6% Mn (IV)) სახით. ქიმიური შედგენილობიდან გამომდინარე და „აზოტში“ ეგდ-ის წარმოების არსებული ტექნოლოგიის გათვალისწინებით, შლამების გადასამუშავებლად გამოყენებულ იქნა რკინის(II) სულფატის გოგირდმჟავიანი ხსნარები. ეს გზა საშუალებას იძლევა შლამების გადამამუშავება მოხდეს არსებულ წარმოებასთან შეკრულ ციკლში მანგანუმის სულფატის ხსნარების ახალი რეაგენტებით გაქუქყიანების გარეშე, რამდენადაც რკინის იონებისაგან გაწმენდას მოქმედი ტექნოლოგიაც ითვალისწინებს ხსნარების განეიტრალებით.

ცნობილია, რომ რკინის (II) სულფატი ადვილად აღადგენს მანგანუმის (IV) ოქსიდს მჟავურ არეში. ამიტომ ეს რეაქცია ფართოდაა გამოყენებული ჰიდრომეტალურგიაში ხსნარების რკინის (II) იონებისაგან გაწმენდის მიზნით [1,2], პიროლუზიტის მადნის გამოსატუტად [3,4] და სხვა. Mn(III) ოქსიდს გოგირდმჟავა არეში $FeSO_4$ -ით აღდგენის კინეტიკური კანონზომიერებანი უცნობია, მაგრამ იმდენად, რამდენადაც შლამში მანგანუმის ოქსიდების დიდი ნაწილი დიოქსიდის სახითაა წარმოდგენილი, ჩვენს მიერ შემუშავებულ სქემას სწორედ მასთან რეაქცია უღვევს საფუძვლად.

ქიმიური ანალიზები შესრულებულია ნ.ნემსიაშვილის და მ.ძიძიკაშვილის მიერ.

ადრე (5) დადგენილ იქნა, რომ MnO_2 რკინის (II) სულფატის დაქანვით მიმდინარეობს დიფუზურად და მორევის ინტენსივობის, ტემპერატურისა და ხსნარის მკვებლობის მუდმივობისას ხასიათდება პირველი რიგის კინეტიკური

განტოლებით $\frac{dq_{MnO_2}}{dt} = 6,5 \cdot 10^{-5} Sc_{Fe^{2+}} + Re^{0,43} \exp(-1467/T) C_{H_2SO_4}^{0,25}$ ანუ სხვა

თანაბარ პირობებში MnO_2 -ის აღდგენის სიჩქარეს განსაზღვრავს ქიმიური აპარატის ჰიდროდინამიკური მახასიათებლები.

დაბალტემპერატურული ($t \leq 100^\circ C$) გამოტუტვის პროცესებისათვის წარმოებაში უმეტესწილად გამოიყენება ღია ტიპის რეაქტორები, რომელთა მორევი მოწყობილობები უზრუნველყოფს დინების ტურბულენტურ რეჟიმს. ამდენად ლაბორატორიულ დანადგარზე ერთსა და იმავე ჰიდროდინამიკურ პირობებში დადგენილი გამოტუტვის ოპტიმალური პარამეტრების გავრცელება შეიძლება მოხდეს ნებისმიერ მასშტაბზე მოდელირების მარტივი მეთოდით. აქედან გამომდინარე, მანგანუმიანი შლამის გამოტუტვის ოპტიმალური რეჟიმის შერჩევის მიზნით კვლევები ჩატარდა $FeSO_4$ -ის კონცენტრაციის, ტემპერატურის, სუსპენზიის სიმკვრივის ვარიაციების პირობებში.

კვლევებისათვის გამოყენებული იყო ლაბორატორული რეაქტორი [6], აღჭურვილი სარეველათი და მიმმართველი ფრთებით. სარეველას ბრუნთარიცხვის დადგენა ხდებოდა სტრობოსკოპული ტაქომეტრით. ტემპერატურული რეჟიმი დაცული იყო $\pm 1^\circ C$ სიზუსტით კონტაქტური თერმომეტრის მეშვეობით. პროცესის მსვლელობა კონტროლდებოდა მორევირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების ცვლილების მიხედვით. ხსნარებისა და ნალექების შედგენილობის განსასაზღვრავად გამოყენებული იყო ანალიზის კლასიკური ქიმიური მეთოდები.

კვლევები ჩატარდა მანგანუმიანი შლამის სინჯზე, რომელიც შეიცავდა (%): MnO_2 7,32; MnO 3,98; $MnSO_4$ 18,39; SiO_2 17,80; $CaSO_4$ 12,42; $Fe(OH)_3$ 3,38; $BaSO_4$ 2,50; H_2O 31,50 და სხვა (MnO -თი პირობითად გამოსახულია $Mn(II)$, $Mn(III)$ და $Mn(II, IV)$ ოქსიდების ჯამური რაოდენობა).

ცდების პირობები და მიღებული შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში.

მოლური თანაფარდობა $FeSO_4/MnO_2 = 2$ ვერ უზრუნველყოფს შლამიდან მანგანუმის სრულად ამოწვილვას ხსნარში. მანგანუმის ოქსიდების აღსადგენად $Mn(II)$ მდგომარეობამდე საჭირო მოლური თანაფარდობა $FeSO_4$ -ისა MnO_2 -თან შედგენს $2,5 \cdot 23-24^\circ C$ -ზე, ზომიერად ტურბულენტურ ჰიდროდინამიკურ რეჟიმში ($Re = 53000-78800$) შლამების გამოტუტვის პროცესი გრძელდება $100-120$ წუთის განმავლობაში.

ტემპერატურის გაზრდა არ ახდენს არსებით გავლენას გამოტუტვის სიჩქარეზე. მისი გავლენა უფრო მნიშვნელოვანია გამოტუტვის შედეგად მიღებული სუსპენზიის გაფილტვრაზე. ამ უკანასკნელის სიჩქარის გათვალისწინებით გამოტუტვის ოპტიმალურ ტემპერატურად შერჩეულ იქნა $36-40^\circ C$. სუსპენზიის სიმკვრივე შეესაბამებოდა თანაფარდობას - მყარი/თხევადი = $1/8-1/20$. ასეთი თანაფარდობით ოპტიმალურ პირობებში შლამის გამოტუტვის მანგანუმის სულფატის ისეთი კონცენტრაციის ხსნარები მიიღება, როგორც ეგდ-ის წარმოების ტექნოლოგიურ პროცესში.

მანგანუმიანი შლამების გამოსატუტად შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ეგდ-ის წარმოების პროცესში მიღებული გოგირდმკვება ხსნარები. აქედან

შლამიდან მანგანუმის ამოწვილების ხარისხის დამოკიდებულება გამოტუტვის პირობებისაგან

გამოტუტვის პირობები				τ, წთ	ხსნარის შედგენილობა გამოტუტვის შემდეგ		Mn, %
FeSO ₄ MnO ₂	t, °C	Re	მყ/თხ		C _{H₂SO₄} , გ/ლ	C _{Fe²⁺} , გ/ლ	
2,20	23	78800	1:15		160	15,3	
2,34	22	78800	1:15	160	12,6	0,00025	97,3
2,50	23	78800	1:15	160	7,9	0,015	99,8
2,80	24	78800	1:15	160	8,2	0,25	99,8
3,60	60	43590	1:16	120	11,5	3,36	99,1
3,10	85	43590	1:16	120	9,2	2,94	98,8
3,10	160	57166	1:13	60	11,0	3,25	92,2
2,50	180	57166	1:13	60	12,7	1,11	91,8
2,50	36	53088	1:18	160	5,6	0,81	99,4
2,50	36	78800	1:13	120	10,1	1,10	98,8
2,50	36	53088	1:8	120	8,2	0,05	98,8

გამომდინარე მიზანშეწონილია, სს „აზოტში“ ამჟამად დაგროვილი შლამების გამოტუტვა მოხდეს მანგანუმის აღდგენილ კონცენტრატთან ერთად განსაზღვრული თანაფარდობით.

მანგანუმიანი შლამის ოპტიმალურ პირობებში გამოტუტვისას ნალექის გამოსავალი შეადგენს 38-52%. მისი შედგენილობა ასეთია (%): MnO 0,1-0,25; Fe₂O₃ 8-10; SiO₂ 45-48; BaSO₄ 5-7; CaSO₄ 28-32. ნალექი წვრილდისპერსიულია, ღია ნაცრისფერი. გარეცხვის და კირით განეიტრალების შემდეგ მისი გამოყენება შეიძლება სილიკატურ მრეწველობაში.

რკინის იონებისაგან გაწმენდის მიზნით MnSO₄-ის ხსნარების განეიტრალება მოხდა აგლომადნით – მანგანუმის დაბალხარისხოვანი კარბონატული კონცენტრატით. ხსნარების გაწმენდის შედეგად მიღებული მყარი ნარჩენების გამოყენება ასევე შეიძლება სილიკატურ მრეწველობაში. ეს გარემოება საშუალებას იძლევა განეიტრალების ოპერაცია ჩატარდეს უშუალოდ გამოტუტვის სტადიის შემდეგ მიღებული სუსპენზიის გაფილტვრის გარეშე.

ამრიგად, რკინის (II) სულფატის გოგირდმკავიანი ხსნარების გამოყენებით შესაძლებელია მანგანუმიანი შლამების უნარჩენო გადამუშავება, -Mn(II)-ის ამოწვილება ხსნარში და დარჩენილი მყარი ფაზის გამოყენება სილიკატურ მრეწველობაში.

პ.მელიქიშვილის სახ.საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 30.03.1998

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАРГАНЦА ИЗ ОСТАТОЧНЫХ ШЛАМОВ
ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ
ДВУОКИСИ МАРГАНЦА**

Резюме

Изучены условия извлечения марганца в жидкую фазу из марганцевых шламов с применением FeSO_4 в кислой среде. Очистка полученных растворов от ионов железа осуществлена марганцевым карбонатным концентратом.

Оптимальные параметры выщелачивания дают возможность составить принципиальную технологическую схему передела шламов в замкнутом цикле с производством электролитической двуокиси марганца, учитывающую безотходную переработку шламов.

R. DUNDUA, G. AGNIASHVILI

**MANGANESE EXTRACTION FROM THE WASTE SILT
OF THE PROCESS OF ELECTROLYTIC MANGANESE
DIOXIDE**

Summary

The conditions of manganese extraction in the liquid phase from manganese waste silt, using FeSO_4 in the acidic medium have been studied. Manganese low-grade carbonate concentrate is used to purify the obtained liquids from the iron ions.

The optimal leaching parameters enable one to make a principal technological scheme of processing manganese silts in the closed-cycle of electrolytic manganese dioxide production. It provides waste-free silt processing.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Лоскутов Ф. И. *Металлургия свинца и цинка*. М.: 1956.
2. Everett P. K. *საქართველოს* 3510259.
3. Салли А. *Марганец*. М.: *Металлургия*, 1959.
4. Гогоришвили П. В. Авторское свидетельство N 34927, 1970.
5. Дундуа Р. Г., Доброхотов Г. Н. *ЖПХ*, 1982, 8.
6. Доброхотов Г. Н. *Изв. ВУЗов, Цвет. металлург.*, 1979, 3.



Г.Э. САРДЖВЕЛАДЗЕ, Д.И. САГИНАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАТУР МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Метод металлотермии - отрасли металлургии, основанный на восстановлении кислородных или иных соединений металлов другими, химически более активными металлами - в настоящее время широко используется в ряде отраслей промышленности. Степень извлечения металлов из исходных материалов зависит от целого ряда физико-химических факторов, в частности от температурных условий, плавки, скорости проплавления шихтовых материалов, теплоты протекания диффузионных процессов и т. п.

В предлагаемой работе приведены результаты изучения кинетических особенностей процесса восстановления магния, кальция и РЗЭ кремнием и алюминием с целью выработки технологии получения магнийсодержащих лигатур. Принципиальная же возможность осуществления этого процесса и вероятная полнота его протекания показана термодинамическими расчетами взаимодействия оксидов и фторидов РЗЭ с кремнием и алюминием [1,2].

С целью подтверждения результатов термодинамических расчетов, а также изучения влияния кремния и алюминия на интенсивность процессов протекания показана реакция восстановления оксидов магния и кальция, были проведены опыты восстановления оксидов магния и кальция из соответствующих ортосиликатов кремнием и алюминием.

Синтезированные ортосиликаты магния и кальция крупностью менее 0,1 мм перемешивали с восстановителем и флюсом в определенном соотношении (см. табл. 1) и брикетировали с использованием жидкого стекла (плотностью $1,20-1,25\text{г/см}^3$) в качестве связующего.

Замена части кремния алюминием улучшила разделение продуктов реакции. Содержание магния и кальция в сплаве в шихтах 1 и 2 оказалось равным менее 0,05 и 3,5 % соответственно, а при 3 и 4 - 0,1 и 8,9%. Извлечение магния и кальция в сплаве при восстановлении их из ортосиликатов алюминием составило соответственно 4,4 и 10,9%.

Проведенные опыты подтвердили результаты термодинамических расчетов, показавших возможность восстановления металлов алюминием из промежуточных оксидных соединений.

Соотношение компонентов шихты

Наименование шихтовых материалов	Количество шихтовых материалов по вариантам опытов, г			
	1	2	3	4
Ортосиликат магния	14	14	-	-
Ортосиликат кальция	-	-	14	14
Кремний	5	4	5	4
Алюминий	-	1	-	1
Фтористый кальций	4	4	-	-
Фтористый барий	-	-	4	4

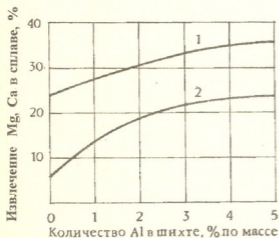


Рис. 1. Влияние количества алюминия в шихте на восстановление магния и кальция из оксидов силикоалюминотермическим процессом: 1—магний, 2—кальций

Для определения оптимального количества алюминия в шихте проводили опыты с использованием в качестве шихтовых материалов оксидов магния (99% MgO), кальция (98% CaO), кремния (97% Si), плавикового шпата (99% CaF₂) и порошка первичного алюминия. Шихтовые материалы после взвешивания тщательно перемешивали и брикетировали с использованием связующего в виде жидкого стекла. Соотношение основных компонентов в шихте брали по данным работы [3], алюминий присаживали в шихту в пределах 1-5% от ее массы. Опыты проводили при температуре 1873К и выдержке 15 мин.

При увеличении количества алюминия в шихте концентрация магния и кальция в сплаве возрастает (рис. 1) с одновременным увеличением извлечения восстановленных металлов в сплаве. Влияние алюминия на рост содержания магния в сплаве и его извлечение проявляется

в большей степени, чем на соответствующие показатели восстановления кальция. Дальнейшее увеличение алюминия в шихте не эффективно, так как с увеличением количества алюминия в шихте возрастает концентрация его в сплаве. Максимальное количество алюминия в шихте, очевидно, будет определяться из условий концентрации его в сплаве.



Наличие алюминия в реакционной смеси должно привести к повышению извлечения РЗМ из фторидов за счет интенсификации реакции восстановления магния и кальция из оксидов, так как кальций и магний, имея высокое сродство со фтором, интенсивно восстанавливают РЗМ из фторидов. Кроме того, можно полагать, что использование фторидов РЗМ имеет и кинетические преимущества, поскольку процесс восстановления металлов из оксидов, как известно, сопровождается блокированием реакционной поверхности сложными оксидными соединениями с высокой температурой плавления, что приводит к снижению степени извлечения металлов из сырья.

В связи с этим, а также с показанной в работе [4] возможностью и целесообразностью замены кремния более дешевыми сплавами (ферросилиций марок фс 75 и фс 65), в последующих опытах использовали отсеvy обожженного доломита, магнезит, фториды РЗМ и ферросилиций (фс 75, фс 65).

Поскольку одним из основных показателей выплавки комплексных сплавов является извлечение РЗМ, опытами определяли

влияние количества каждого компонента шихты на этот показатель.

При оптимальном соотношении компонентов шихты изучали влияние температуры и времени на распределение элементов при выплавке комплексных магнийсодержащих сплавов. Опыты проводили при температуре 1573-1873К и выдержке 5-25 мин. Количество компонентов шихты брали в следующем соотношении, г: ферросилиций ФС 75% - 75-270, отсев обожженного доломита - 90, магнезит - 18, фториды РЗЭ-33, алюминий - 9.

Результаты опытов показали (рис. 2, табл. 2), что повышение температуры от 1573 до 1873К интенсифицирует процесс восстановления. С увеличением длительности выдержки содержание металлов в сплаве и их извлечение при 1573К монотонно повышается, тогда как при 1873К

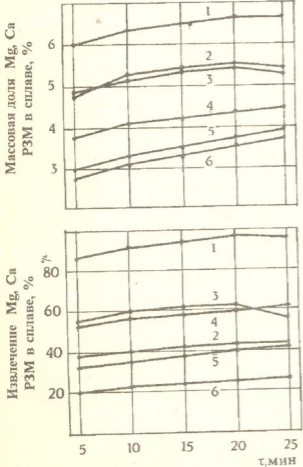


Рис.2. Влияние времени выдержки и температуры на восстановление магния(3,5), кальция(2,6) и РЗМ(1,4) в силикоалюминотермическом процессе при 1573К (4-6) и 1873 К (1-3)

эти показатели увеличиваются лишь до 20 мин, а затем снижаются. Это относится прежде всего к магнию и кальцию, обусловлено заметным испарением указанных металлов. Так при 1873К и выдержке 20 мин улет магния и кальция составил соответственно 5,8 и 3,7%. Снижение температуры до 1773К приводит к некоторому уменьшению потерь восстановленных металлов за счет испарения. Однако извлечение восстановленных металлов из сплава при температуре 1773К и ниже существенно меньше, чем при температуре 1873К.

Т а б л и ц а 2

Влияние температуры на распределение элементов при выдержке 15 и 20 мин

Элемент	Переход, %											
	сплав				шлак				улет			
	Температура, К											
	1573	1673	1773	1873	1573	1673	1773	1873	1573	1673	1773	1873
Магний	38,4	46,8	54,4	62,2	60,1	50,1	41,5	33,1	1,4	3,0	4,1	4,5
	41,6	48,9	57,7	63,2	56,5	46,9	37,8	31,0	1,9	4,2	4,5	5,8
Кальций	24,5	30,8	36,8	42,8	74,0	67,4	60,8	55,2	1,5	1,8	2,4	2,8
	27,7	33,4	38,4	43,9	70,1	63,4	58,0	53,4	2,2	3,2	3,3	3,7
РЗМ	58,1	68,9	82,7	94,4	41,0	30,6	16,6	5,2	—	0,1	0,3	0,4
	61,2	73,5	86,3	97,3	38,3	25,5	12,5	2,3	—	0,5	0,7	1,0
Алюминий	74,5	61,0	53,0	45,6	25,1	38,3	47,0	53,8	0,4	0,7	1,0	1,3
	68,7	57,3	51,5	45,0	31,3	42,7	48,5	55,0	0,0	0,7	1,1	1,5
Кремний	93,9	93,3	93,2	92,8	5,7	6,3	6,2	5,5	—	0,4	0,6	1,7
	93,4	92,9	92,7	92,2	6,6	6,3	6,2	6,2	—	0,8	1,1	1,6
Фтор	—	—	—	—	99,3	99,1	98,4	98,6	0,4	0,7	1,4	1,5
	—	—	—	—	99,8	97,9	99,3	98,1	0,5	0,9	1,6	1,8

Примечание: числитель - выдержка 15 мин
знаменатель - выдержка 20 мин

Поэтому с точки зрения полноты перехода металлов в сплав оптимальной температурой процесса можно считать 1873К \pm 20. Указанная температура на 100 градусов ниже, чем температура силикотермического получения магнийсодержащих лигатур, установленная в работе [5], и является, по-видимому, оптимальной для получения сплава с достаточно высокой концентрацией ведущих элементов.

Приведенные данные свидетельствуют о значительных кинетических возможностях силикоалюминотермического процесса и позволяют судить о рациональной схеме восстановления металлов из оксидных и фторидных соединений при выплавке комплексных лигатур, в частности, на первой стадии процесса целесообразно осуществлять силикотермическое восстановление метал-



ინსტიტუტ მეტალურგია იმ. ფ. ნ. თავაძე
АН Грузии

Поступило 07.09.1998

ბ. სარჯველიძე, ჯ. საღირაძე

მატალურული ხარისხი მაგნიუმისა და ალუმინის ლიგატურების მიღების თანხმობის გაყოფისას

რ ე ზ ი უ მ ე

სამუშაოში მოყვანილია მონაცემები, რომლებიც ადასტურებენ სილიკო-ალუმინოთერმული პროცესის მნიშვნელოვან კინეტიკურ შესაძლებლობებს და უფლებას გვაძლევს კომპლექსური ლიგატურების გამოდნობის დროს ვიმსჯელოთ ოქსიდური და ფტორიდული ნაერთებიდან ლითონების აღდგენის რაციონალური სქემის შესახებ. კერძოდ, პროცესის პირველ სტადიაზე მიზანშეწონილია განვახორციელოთ ლითონების სილიკოთერმული აღდგენა შენადნობისა და კომპლექსური ოქსიდური ნაერთების წარმოქმნით, ხოლო მეორეზე - ლითონების აღდგენა, მათ შორის მანგანუმისა ალუმინით, აღნიშნული ნაერთებიდან.

აღდგენილია კაზმის კომპონენტების ოპტიმალური ფარდობა და შესწავლილია ტემპერატურის და დროის გავლენა ელემენტების განაწილებაზე კომპლექსური მაგნიუმის შემცველი ლიგატურების გამოდნობის დროს.

ლითონების შენადნობებში სრული გადასვლის თვალსაზრისით პროცესის ოპტიმალურ ტემპერატურად შეიძლება ჩაითვალოს $1873K \pm 20$. აღნიშნული ტემპერატურა ასი გრადუსით ნაკლებია მაგნიუმშემცველი ლიგატურების სილიკოთერმული მეთოდით მიღების ტემპერატურაზე და ალბათ ოპტიმალურია წამყვანი ელემენტების საკმარისად მაღალი კონცენტრაციის მქონე შენადნობის მისაღებად.

INVESTIGATION OF THE PECULIARITIES OF PRODUCTION OF MAGNESIUM CONTAINING ALLOYS BY THE THERMAL REDUCTION METHOD

Summary

The research presents the data confirming a significant kinetic potential of the aluminum-silicon process, which makes it possible to draw conclusions about the rational pattern of metal reduction from oxide and flourine compounds during the smelting of complex alloys. In particular, it is advisable to ensure silicothermic reduction of metals with the formation of alloy and complex oxide compounds at the first stage of the process and the reduction of metals, i. e. magnesium from the above aluminum compound at the second stage.

An optimal proportion of blend components has been determined. Furthermore, the time and temperature effect on component distribution during the smelting of complex magnesium containing alloys has been studied.

The optimal temperature for complete transformation of metals into alloy can be considered $1873\text{K} \pm 20$. The mentioned temperature is 100 degrees below the temperature level required for silicothermic production of magnesium alloys and seems to be optimal for production of an alloy with adequately high concentration of key components.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Сарджвеладзе Г. Э., Сагинадзе Д. И., Биркая Г.Г., Кервалишвили Г. Г. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1989, 15, 1, 54-58.
2. Сарджвеладзе Г. Э., Сагинадзе Д. И., Биркая Г.Г. ЖПХ, 1990, 4, с. 784-787.
3. Желтов Д. Д., Теризян П. Г., Солощенко В. П. Изв. ВУЗов, Черная металлургия, 1978, 5, 52-55.
4. Горяев С. Г., Сухоруков А. Н., Лобжанидзе В. Г. Выплавка ферросиликокальция и ТЭН ЧМ, Серия 5. 1967, инф. 14, 2-4.
5. Микулинский А. С., Рябчиков И. В. Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1962, 6, 44-50.

მოკლე წერილები

ნ. გობიშვილი

№3 669.743

ვანადიუმის (V) იონების გავლენა ელექტროლიტური ვანგანუმის მიღებაზე

ელექტროლიტური მანგანუმის მიღების დროს მანგანუმშემცველი მანგანებიდან ძირითად მიმართულებად ითვლება მაღალი დენით გამოსავლით სუფთა ლითონის მიღება. ეს შესაძლებელია როდესაც მანგანუმის გამოლექვა კათოდზე ხდება განსაკუთრებული სისუფთავის ელექტროლიტებიდან.

ერთ-ერთ მანვე მინარევად ელექტროლიტში შეიძლება ჩაითვალოს ვანადიუმის (V) იონი, რომლის ნაერთები ჰიათურის მანდებში და კონცენტრატებში აღწევს $10^{-2}\%$ [1].

მანგანუმიანი ნედლეულის ჰიდროელექტრომეტალურგიული გადამუშავების დროს ვანადიუმის (V) იონები შეიძლება დაგროვდეს ელექტროლიტში იმ რაოდენობით, რომ შეუძლებელი გახდეს აბაზანაში კათოდზე ელექტროლიტური მანგანუმის მიღება.

პრეპარატიული ელექტროლიზი ტარდებოდა 2,0 ლ ტვეადობის დიაფრაგმიან აბაზანაში. კათოდად ვიყენებდით უჟანგავი ფოლადის ფირფიტებს, ანოდად – ტყვიავერცხლის შენადნობს (1% Ag). კათოდური დენის სიმკვრივე (i_c) არ აღემატებოდა – 0,04 ა/სმ². ელექტროლიტის გაწმენდა სხვადასხვა მინარევებისაგან ხდებოდა ძირითადად Al_2S_3 საშუალებით. სულფიდური გოგირდისაგან და კოლოიდური ნაერთებისაგან ხსნარების დამატებითი გაწმენდა ხდებოდა რკინის ჰიდროქსიდით – $Fe(OH)_3$.

ცხრილი 1

ვანადიუმის (V) იონების გავლენა ელექტროლიტური მანგანუმის მიღებაზე,
 (უღის პირობები: $MnSO_4$ - 65-69 გ/ლ; $(NH_4)_2SO_4$ - 150 გ/ლ; $i_{კათ}$ - 0,04 ა/სმ²;
 ელექტროლიზის დრო 6-8-სთ)

ვანადიუმი, გ/ლ	Mn დენით გამოსავალი, %.	pH კათ.	pH ანოდ.
0,000	59,85	7,20	1,20
0,001	58,47	7,22	1,21
0,002	56,70	7,25	1,23
0,005	54,80	7,28	1,25
0,007	52,10	7,30	1,25
0,010	48,05	7,35	1,26
0,015	47,16	7,38	1,26
0,020	46,21	7,40	1,26
0,025	45,30	7,45	1,27
0,030	40,14	7,50	1,27

ელექტროლიტში ვანადიუმის (V) იონი შეგვყავდა NH_4VO_3 სახით. მიღებული მონაცემების თანახმად, ელექტროლიტში ვანადიუმის (V) იონების კონცენტრაციის გავლენის შესწავლამ ლითონური მანგანუმის მიღებაზე გვიჩვენა, რომ V(V)-ის იონების გაზრდით 0,01 გ/ლ -მდე მანგანუმის დენით გამოსავალი ეცემა 12%-ით.

სამუშაოში დადგენილი იქნა ელექტროლიტში V(V)-ის იონების ზღვრული კონცენტრაციების ინტერვალი - 0,001-0,005 გ/ლ (ცხრ. 1). ამავე ცხრილიდან ჩანს, რომ V(V)-ის იონების კონცენტრაციის გაზრდა ხსნარში იწვევს აბაზანაში კათოლიტის გატუტიანებას, მანგანუმის ჰიდროქსიდის წარმოქმნას და უხარისხო ლითონის ელექტროგამოლექვას.

V(V)-ის იონების გავლენა ელექტროლიტური მანგანუმის მიღებაზე იდენტურია Mo(VI)-ის იონების გავლენისა [2].

ვინაიდან ვანადიუმის(V) იონები უარყოფითად მოქმედებენ ლითონური მანგანუმის მიღებაზე (ცხრ. 1), აუცილებელია ელექტროლიტის სრული გაწმენდა ამ იონებისაგან.

ცხრილი 2

ვანადიუმის(V) იონების შემცველი ელექტროლიტების გაწმენდა სხვადასხვა ხერხით (უღის პირობები: MnSO_4 -65-69 გ/ლ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 150 გ/ლ; pH - 6,8)

V, გ/ლ	დამლექავი, გ/ლ		
	Al_2S_3 , 0,1	$\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1 + 0,05	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,05
	ელექტროლიტში V-ის იონი დალექვის შემდეგ, გ/ლ		
0,001	0,0002	არ არის	არ არის
0,002	0,004	არ არის	არ არის
0,003	0,0012	არ არის	არ არის
0,004	0,0026	არ არის	არ არის
0,005	0,0025	არ არის	არ არის

აღმოჩნდა, რომ ელექტროლიტის გაწმენდა მხოლოდ Al_2S_3 საკმარისი არ არის (ცხრ. 2), აუცილებელია $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ დამატება, რომელიც ხსნარში რკინის ჰიდროქსიდის წარმოქმნით იძლევა საშუალებას მთლიანად მოვაცილოთ ვანადიუმის (V) იონები ელექტროლიტს.

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

შემოსულია 25.05.1998

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ВАНАДИЯ (V) НА ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МАРГАНЦА

Резюме

В работе показано, что с ростом в сернокислом марганцевом электролите содержания ионов ванадия (V) значительно уменьшается выход по току и резко ухудшается качество получаемого марганца.

Допустимое количество ионов ванадия (V) в марганцевом электролите — 0,001-0,005 г/л.

Для очистки растворов от примесей ионов ванадия (V) предложена гидроксидная очистка с $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

N. GOGISHVILI

THE INFLUENCE OF VANADIUM IONS (V) ON PRODUCTION OF ELECTROLYTIC MANGANESE

Summary

The decrease in current efficiency and deterioration of the obtained manganese quality due to an increase in vanadium ions(V) content in the sulphuric manganese solution is shown.

The limiting amount of vanadium ions in the manganese electrolyte is 0,001-0,005 g/L. To remove the vanadium admixture $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hydroxide purification is offered.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Гаприндашвили В. И., Канашвили Н. В. сб. Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии. Тб.: Мецниереба. 1970, 238,243.
2. Гогিশвили Н. Ш., Агладзе Р. И. Сообщения АН ГССР, 1964, 26, 2, 269-276.

№აპ 662.743:66.095.253

ნ.ჯიჯეიშვილი, მ.ღებუაძე, თ. გებუნავა, ბ. ჯაფარიძე, ჯ.ქერქაძე

ტყიბულის აირადი ნახშირის ორბანული მასის მოდიფიცირება სელექტური ალილირებით*

წილისეული ნახშირებიდან სინთეზური სათბობისა და ქიმიური მრეწველობისათვის საჭირო ნედლეულის მისაღებად იყენებენ ნახშირების ჰიდროგენიზაციის მეთოდს [1]. ამ პროცესში მონაწილე ნახშირის ორბანული მასის (ნომ) რეაქციისუნარიანობის გაზრდის მიზნით კი ხშირად მიმართავენ ნახშირის სტრუქტურის მოდიფიცირებას წინასწარი ქიმიური დამუშავების გზით [2].

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ტყიბულის ნახშირის სტრუქტურაში სუსტმეავური პროტონების სელექტური ჩანაცვლება ალილის რადიკალებით და მიღებული O-ალილირებული პროდუქტის შესწავლა თერმოგრავიმეტრული ანალიზის მეთოდის გამოყენებით.

ცდების ჩასატარებლად გამოყენებულია ტყიბულის ნახშირი, რომლის დაფვიერების ხარისხი შეადგენდა 0,16-0,22 მმ-ს, ტეტრა-ნ-ბუთილ-ამონიუმის ჰიდროქსიდის 10%-იანი ხსნარი, გამხსნელად-ტეტრაჰიდროფურანი, ხოლო ალილირების რეაგენტად - იოდიანი ალილი.

მეთოხეული ამონიუმის ჰიდროქსიდები დიდ როლს ასრულებენ რეაქციის სიჩქარის რეგულირებაში. ჩვენს მიერ გამოყენებული ტეტრა-ნ-ბუთილ-ამონიუმის ჰიდროქსიდი $(n-C_4H_9)_4N^+OH^-$ - აჩქარებს რეაქციას, ხოლო რეაქციის შედეგად მიღებული თანაური პროდუქტები წყალში ცუდად იხსნებიან და ადვილად გამოიყოფიან O-ალილირებული ნახშირიდან.

იოდიანი ალილის $(CH_2=CH-CH_2I)$ შერჩევა რეაგენტად განპირობებულია ალილჰალოგენიდების დიდი რეაქციისუნარიანობით მიმოცვლის რეაქციებში. ნახშირის წინასწარი დამუშავება ხდებოდა სპეციალური მეთოდით [3].

სარეაქციო ნარევის ერთგვაროვნების მისაღწევად წარმოებდა ინტენსიური მორევა. ალილირების პროცესი გრძელდებოდა 24 საათის განმავლობაში.

1M HCl-ის ხსნარის თანდათანობითი დამატებით სარეაქციო არის სუსტი ტუტე რეაქცია დაიყვანებოდა ნეიტრალურამდე. გამხსნელი და ჭარბი იოდალილი გამოიყოფოდა ნარევის გამოხდით ვაკუუმში. გაცხელებისა და ინტენსიური მორევის პირობებში ხდებოდა მეთოხეული ამონიუმის მარილების გახსნა და ალილირებული ნახშირი იწმინდებოდა თანაპროდუქტებისაგან. მიღებული მასა ირეცხებოდა ფილტრზე და შრებოდა აზოტის ნაკადში, ხოლო შემდეგ ვაკუუმში გაცხელებისას 12 საათის განმავლობაში.

მყარი მასა შესწავლილ იქნა თერმოგრავიმეტრული ანალიზის მეთოდით. ცდები ტარდებოდა უნგრული წარმოების Q-1500 D დერივატოგრაფზე წონაკის (300 მგ) გახურებისას 1000°C-მდე. ტემპერატურის მატების სიჩქარე 10°/წთ;

* სამუშაო შესრულებულია 1997 წელს დაფინანსებული საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის გრანტის ფარგლებში.

სასწორის მგრძობიარობა TG -200 მგ; გალვანომეტრის მგრძობიარობა DTA-250mV, DTG-500mV. ეტალონად გამოიყენებოდა გამომწვარი ალუმინის ოქსიდი.

ჩატარებულ იქნა ტყიბულის აირადი ნაწშირის O-ალილირების შედეგად მიღებული პროდუქტების ტექნიკური ანალიზი (ცხრილი 1).

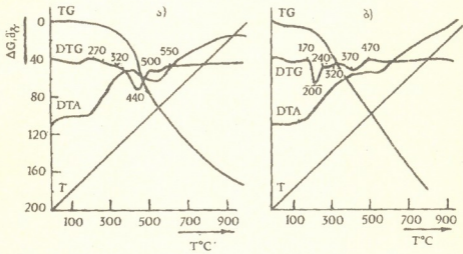
ც ხ რ ი ლ ი 1

საწყისი და O-ალილირებული ტყიბულის ნაწშირის დახასიათება

პროდუქტი	ტექნიკური ანალიზის შედეგები, %				ელემენტური შემადგენლობა, %				ატომური ფარდობა H/C
	A ^d	W ^d	V ^{daf}	S ^{daf}	C	H	N	O _d +S	
საწყისი ნაწშირი	11,74	8,96	48,97	1,20	75,58	6,69	1,30	14,70	0,0885
O-ალილირებული ნაწშირი	7,05	1,02	60,90	1,15	73,76	7,49	0,89	17,86	0,1018

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ალილირებულ პროდუქტში გაიზარდა H/C თანაფარდობა, რაც ორგანულ მასაზე რეაგენტის ზემოქმედებით არის გამოწვეული.

საწყისი ნაწშირისა (ა) და ალილირებული ნაწშირის (ბ) თერმოგრამებზე (ნახ.1) კარგად არის გამოსახული ენდოთერმული პიკები.



ნახ.1 დერივატოგრამები: ა-საწყისი ნაწშირის; ბ-ალილირებული ნაწშირის

საწყისი ნაწშირებისათვის პირველი ენდოთერმული პიკი ჩანს ოთახის ტემპერატურიდან 100°C-მდე, რაც შეესაბამება ტენის გამოყოფას. 380-550°C ინტერვალში შეინიშნება ენდოთერმული პიკები: პირველი 380-500°C ინტერვალში, მაქსიმუმით 440°C და მეორე 500-550°C ინტერვალში. ორივე ეფექტი შეესაბამება ნაწშირმემცველი ნივთიერებების დაშლის ხასიათს.

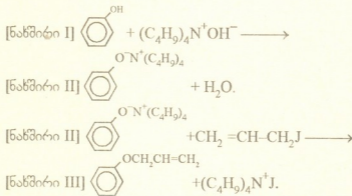
O-ალილირებული ნაწშირის თერმოგრამაზე ენდოთერმული პიკი ოთახის ტემპერატურიდან 100°C-მდე ასევე შეესაბამება ტენის გამოყოფას. 170-470°C

ინტერვალში შეინიშნება ორი ენდოთერმული ეფექტი: პირველი 170-240⁰ C ინტერვალში, მაქსიმუმით 200⁰ C და მეორე 370-470⁰ C ინტერვალში. ორივე ეფექტი აგრეთვე შეესაბამება ნახშირშემცველი ნივთიერებების დაშლის ხასიათს.

თერმოგრამების შედარებიდან ჩანს, რომ დაშლის სიჩქარის ეფექტი გადაინაცვლებს 380-550⁰ C — და 170-470⁰ C-მდე. ეს ექსპერიმენტული ფაქტი მიუთითებს იმაზე, რომ O-ალილირება ნახშირის ორგანულ მასაში ამცირებს წყალბადური ბმების წარმოქმნისა და სხვა ტიპის ურთიერთქმედების ალტერის შესაძლებლობებს ჰიდროქსიდ-ჯგუფების რაოდენობის შემცირების გამო, რაც აისახება კიდევ პლასტიკურ თვისებებზე. აქედან გამომდინარე O-ალილირებული ნახშირის გაღობილ მდგომარეობაში გადასვლა ხდება უფრო დაბალ ტემპერატურულ ინტერვალში, ვიდრე ჩვეულებრივი ნახშირისა.

აღნიშნული ფაქტი დასტურდება ლიტერატურული მონაცემებითაც [4-6].

ნახშირის ალილირება სქემატურად შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგნაირად:



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. აგლაძის სახელობის არაორგანული
ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 01.12.1997

Н.Ш. ДЖИДЖЕИШВИЛИ, М.К. ДГЕБУАДЗЕ, Т.П. ГЕГЕНАВА,
Г.Л. ДЖАПАРИДЗЕ, Д.В. КЕРКАДЗЕ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТКИБУЛЬСКОГО ГАЗОВОГО УГЛЯ СЕЛЕКТИВНЫМ АЛЛИЛИРОВАНИЕМ

Резюме

Исследован процесс селективного замещения слабокислотных протонов в структуре ткибульского газового угля аллильными радикалами.

Методом дериватографии установлено смещение максимума скорости разложения аллилированного угля в область более низких температур.



N. JJEISHVILI, M. DGEBUADZE, T. GEGENAVA,
G. JAPARIDZE, D. KERKADZE

MODIFICATION OF THE ORGANIC MASS OF TKIBULI GAS COAL BY MEANS OF SELECTIVE ALLYLIFICATION

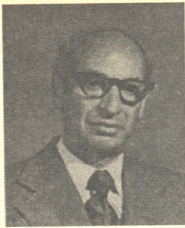
Summary

The process of selective substitution of weak acid protons in the structure of Tkibuli coal with allylic radicals is investigated.

The shift of the decomposition velocity maximum of allylic coal towards lower temperatures is determined by the derivatographic method.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Калечиц И. В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия, 1973, 7-110.
2. *Четина О. В., Исагулянц Г. В.* ХТТ, 1986, № 1, с.60.
3. *Liotta R., Rose K., Hippo E. J.* Org. Chem., 1981, v. 46, N 2, p. 282.
4. Химия и переработка угля. Под ред. В. Г. Липовича, М.: Химия, 1988, с.267.
5. *Русьянова Н. Д., Максимова Н. Е. Жданов В. С.* ХТТ, 1991, №3, с. 8.
6. *Жеребцов И. П., Лобзин В. М.* Ин-т угля СО АН СССР, Кемерово, 1990. Деп. в ВИНТИ, 22.03.93, №1523-В 90.



გულმოდგინებით!

ბატონო კოსტა!

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ჟურნალ „მეცნიერება“ (ქიმიის სერია) რედაქცია გილოცავთ დაბადებიდან 70 და სამეცნიერო-ჰედაგოგიური და საზოგადოებრივი მოღვაწეობის 45 წლისთავს, აგრეთვე ჟურნალ „მეცნიერება“ რედაქტორის მოადგილეობისა და რედაქციის წევრობის 25 წლისთავს.

თქვენ ხართ გამოჩენილი მეცნიერი, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსი, სახელმწიფო და ზ. მეღვიშილის სახელობის ჰრემის ლაურეატი, კიბერნეტიკის ინსტიტუტის განყოფილების გამგე. დიდა თქვენი ღვაწლი საქართველოში ფიზიკური და ორგანული ქიმიის განვითარების საქმეში, რომლის შედეგები ოპტიკურ-ქიმიური კვლევის დარგში მეტად მნიშვნელოვანია.

ასევე ფასდაუდებელია თქვენი ღვაწლი ლაბორატორიულ ნაერთთა სინთეზისა და კვლევის განვითარებაში. თქვენი კვლევის შედეგები შესულია არა მარტო ქართულ, არამედ უცხოურ სახელმძღვანელოებსა და მონოგრაფიებში.

მრავალმხრივი და საზატიოა თქვენი მოღვაწეობა ჰედაგოგიურ სარბიელზე. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში ქიმიის ფაკულტეტზე წავითხული თქვენი ლექციები დაუვიწყარია თქვენი უოფილი სტუდენტებისათვის, რუდუნებით გვაუთ გამოზრდილი ასაღვარდა მეცნიერთა კადრები.

თქვენი საზოგადოებრივი მოღვაწეობის სფეროს ამდიდრებს ისიც, რომ ხართ სახელმწიფო ჰრემის მიმნიჭებული კომიტეტის წევრი, თბილისის ი. ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტის და ზ. მეღვიშილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო ხარისხების მიმნიჭებული ხარისხების საბჭოების წევრი; მრავალი წლის მანძილზე ხელმძღვანელობდით ქართული ენციკლოპედიის სამეცნიერო რედაქციაში ქიმიის დარგს; არჩეული ხართ ევროპის ფოტოქიმიური საზოგადოების წევრად.

თქვენი მეცნიერული ნაღვაწი ასახულია ასევე მეტ სამეცნიერო სტატიაში, 1 მონოგრაფიაში და 15 საუცხოო მოწიბაში. თქვენი მონოგრაფია „სექტრომეტი“ ფოტოქიმიის მომუშავე ევლა მკვლევარის სამკვიდო წიგნია.

ჟურნალ „მეცნიერება“ რედაქციის გისურვებთ ხანძლივ და ჯანმრთელ სიცოცხლეს ჩვენი ქვეყნის, თქვენი ლამაზი ოჯახის და თქვენი მოამავე ნათესავ-მეგობრების ჯანსაღად!

