



საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

784-ე
2007

ქიმიის სერია

CHEMICAL SERIES

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN – 0132 – 6074

2007 № 1

ტომი
Volume 33

Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

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

ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN - 0132 - 6074

ტომი
Volume 33 № 1
Том

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

78
წელიწადში 4 ნომერი
4 numbers annually
4 номера в год

თბილისი - TBILISI - ТБИЛИСИ

2007

სარედაქციო კოლეგია

თანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თაგლაძე, იბარათაშვილი, გველესიანი, ირუყილო (პოლონეთი), ექემერთელიძე, შსამსონია, გაცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), ვციციშვილი, ვციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, ჯიქიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-68; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, G.Gvelesiani, K.Japaridze (Associate Editor), J.Japaridze, E.Kemertelidze, Jan K.Rózylo (Poland), Sh.Samsonia, G.Tsintsadze (Associate Editor), G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Associate Editor)

Executive Secretary R.Tsiskarishvili
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 Jikia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-68; e-mail: chematsne@posta.ge

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, И.Б.Бараташвили, Г.Г.Гвелесиани, Дж.И.Джапаридзе, К.Г.Джапаридзе (заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружилю (Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе (заместитель редактора), Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (заместитель редактора)

Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. Джикия 5; тел. 54-15-68; эл.почта: chematsne@posta.ge

შინაარსი

არაორბანული ქიმიი

- თროფა, თჩახუნაშვილი. ტიტანისფუძიან ანოდებზე დასმული ტყევის დიოქსიდის აქტიური დანაფარის რენტგენოგრაფიული და ელექტრონულმიკროსკოპიული გამოკვლევა 9
- რთუშურაშვილი, ნჩიკვაძე, მამარდაშვილი, ნასლანიშვილი. მაღალი ენერგეტიკის გამოსხივების გავლენა კათიონიტის KY-2 რეგენერაციის უნარზე ჩამდინარე წყლების მძიმე ლითონებისაგან გაწმენდის პროცესში 14

ორბანული ქიმიი

- სგოვობერიშვილი, ნგაბელია, რთუშურაშვილი. ნაჯერი მჭაეების ალილის რთული თეთრების რადიაციულ-ქიმიური დაშლა 17
- მშალამბერიძე, ზკოპაძე, ნლომთაძე. სტრუქტურირებული პოლიურეტანის წებოს აფსკების სიერცული ბადის სიმკვრივის განსაზღვრა 24
- მშალამბერიძე, ზკოპაძე, ნლომთაძე. ლატენტურგამამყარებლიანი ბუტადიენ-სტიროლის თერმოელასტობლასტების რეოლოგიური თვისებების კვლევა 27
- მშალამბერიძე, ზკოპაძე, ნლომთაძე. სტრუქტურული ბურადიენ-სტიროლის კაუნუკების სიერცული ბადის ფიზიკური პარამეტრების განსაზღვრა 31

შიზიკური ქიმიი

- ლკბრიკაშვილი, თკორძაზა, ნფერცხალავა, მზაუტაშვილი, მძკვანია. უძრავი თხევადი ფაზის პოლარობის და მყარი სარჩულის ბუნების გავლენა სხვადასხვა ჰომოლოგიური რიგის ნაერთების დაყოფაზე 34
- თმარსავიშვილი, ვტატიშვილი. მეტალის ზედაპირზე მრავალატომიანი პოლარიზებადი დიპოლური ნაწილაკის ადსორბციის კვანტური მოდელი 41
- თმარსავიშვილი, ვტატიშვილი. მრავალატომიანი პოლარიზებადი ნაწილაკების მონაწილეობით მუხტის გადატანის პეტეროგენული ელემენტარული აქტის კინეტიკა 46
- კსულაბერიძე, გბეზარაშვილი, სკირეკიძე, რგეგაური, ზძოწენიძე. ტრიამილარსენიტის გადაეთერების კინეტიკა 50
- აკოვიშვილი, დერისთავი, ლმგერელიშვილი, ასარუხანიშვილი, ეერისთავი. სილიკატებისა და მწელნობადი ნივთიერებების მაღალტემპერატურული სითბოტეკვადობის განგარიშების ნლანდას მეთოდის პროგრამა 55
- ინახუციურიშვილი, ვმჩხეძე, ომჩხეძე. არაზიოთერმული საწყისი გაზურების ურთიერთკაეშირი ქრომის მხურვალმდეგი შენაღნობების იზოთერმული ჟანგვის კინეტიკასთან 60

მაღალმოლმკაულურ ნამართობ ქიმიი

- ზთაბუკაშვილი, ნდოზტურიშვილი, ქებრალიძე, გკასავა, ნმამისურაძე, ნგელაშვილი, ეგვაეშვილიძე. დიატომიტის შემცველი კომპოზიტების ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრიკული თვისებები 64

7574





<i>ნკუპტაძე, ოშუკბანიანი, ემარტარაშვილი, ცვარდოსანიძე.</i>	თიენილშემცველი ზოგიერთი მეთიღვინილსიღანის ფარდობითი რეაქციისუნარიანობის კვანტურ-ქიმიური შეფასება რადიკალური თანაპოლიმერიზაციის რეაქციებში	67
<i>გაბაშვი, ლღურჯუღლია, გაბაგა, თმეტურჭლიშვილი.</i>	ზოგიერთი პოლიმერული კომპოზიციის თერმოგრაფიმეტრული კვლევა	74
პოროღინაციულ ნამართთა ქიშია		
<i>გცინცაძე, თ.საგვარღიძე, გაღვიშვილი, მცინცაძე, იგვეღესიანი.</i>	ღინიტრობენზოატ-იონის შემცველი 3მ-შეტღღთა კომპლექსური ნაერთები	77
<i>გცინცაძე, თ.საგვარღიძე, გაღვიშვილი, მცინცაძე.</i>	კობალტის და ნიკელის გარესფერული ღინიტრობენზოატ-იონის შემცველი პეტეროღიღანღური კომპლექსური ნაერთები	83
<i>ნფორფოღიანი, იბეშენაძე.</i>	ეთაზოლისა და მისი ნაერთების ტაუტომერული გარღაქმნა	88
<i>ნფორფოღიანი, იბეშენაძე.</i>	ეთაზოლის ტეტრა-აციღო კომპლექსები	90
ანაღიზური ქიშია		
<i>ნბოკუსაგა, დ.ბიბღიშვილი, დ.ღვინჭარაძე.</i>	ბაზღღეთის ტბის სამკურნალო ტღღასის ქიმიური შესწავღღა	94
ქიშიური მკოღღობი		
<i>მგვიღღაგა, მქურთუბაძე.</i>	გარემოს კომპონენტებში ქღღორ-ორგანული ღამბინმურებღღების განაწიღღების კვღღვის გარემოსღაციღითი შეღღებების შესწავღღა	99
აზრარული ქიშია		
<i>თანღრონიკაშვილი, მქარღღაგა, მგამისონია.</i>	სოიას ნათესის ბიომასის და მარცღღის მოსავღღიანობის ზრღღის სტიმულაციის შესაღღღებღღობა ბუნებრივი ცეღღღითის ფიღღიპსიტის და ფიღღიპსიტშემცველი ორგანულ-ცეღღღითური სასუქის გამოყენებით	105
ქიშიური ტმქნოღღობი		
<i>იბერძენიშვილი.</i>	მინისებრი მატრიცა კომპოზიციური მასაღღებისათვის მანგანუმშემცველი კარბონატული მადღღების საფუძველზე	108
<i>გაბხტაძე, რგანგღღაგა, მფაღღიშვილი, ცგაოშვილი, ნწიწიშვილი.</i>	პაღღადიუმის და მანგანუმპაღღადიუმის კატღღიზატორებზე მეთანის მაღალტემპერატურული დაღანგვა	112
<i>ნღოღიძე, მღათუაშვილი.</i>	ნაკერის წარმოქმნის პროცესში პოლიმერული მასაღღების ღესტრუქცია უღღტრბგერიითი შეღღღების ღროს	116
<i>ნღოღიძე, მღათუაშვილი.</i>	ხეღღღური ბეწვის შეღღღებითი ნაკერის მოღღეკულურ-მასური მასსიათეღღების კვლევა	119
მიხაღღი		
ინწორმადიი კონწმრმინის შესახებ		122
ინწორმადიი აპტორმანსატივის		125
		128

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

T.Rokva, T.Chakhunashvili. Roentgenographic and Electron Microscopic Investigation of Active Coating of Lead Dioxide Deposited on Titanium-Based Anodes 9

R.Tushurashvili, N.Chikvaidze, M.Mamardashvili, N.Aslanishvili. Effect of High-Energy Radiation on the Regeneration Degree of Cathionite KY-2 During the Sewage Treatment from Heavy Metals 14

ORGANIC CHEMISTRY

S.Gogoberishvili, N.Gabelia, R.Tushurashvili. Radiational-Chemical Decay of Complex Alile Ethers of Saturated Acids 17

M.Shalamberidze, Z.Kopaladze, N.Lomtadze. Definition of the Structured Polyurethane Glue's Pleurae Spacious Net's Compactness 24

M.Shalamberidze, Z.Kopaladze, N.Lomtadze. Research of Reological Properties of Latental-Solidifying Butadiene-Styrole Thermoelasticplasts 27

M.Shalamberidze, Z.Kopaladze, N.Lomtadze. The Definition of the Specious Net Physical Parameters of the Structured Butadiene-Styrole Rubbers 31

PHYSICAL CHEMISTRY

L.Eprikashvili, T.Kordzakhia, N.Pirtskhalava, M.Zautashvili, M.Dzagania. Influence of Liquid Phase Polarity and of Solid Supports Nature on Intensity of Separation for Compounds of Different Homologous Series 34

T.Marsagishvili, G.Tataishvili. Quantum Model of Polyatomic Polarizable Dipole Particle Adsorption on Metal Surface 41

T.Marsagishvili, G.Tataishvili. Kinetics of the Heterogeneous Elementary Act of Charge Transfer with Participation of Polarizable Multinuclear Particles 46

K.Sulaberidze, G.Bezarashvili, S.Tsirekidze, R.Gigauri, Z.Dzotsenidze. Kinetics of triamyl-arsenite transesterification 50

A.Gogishvili, D.Eristavi, L.Megrelishvili, A.Sarukhanishvili, V.Eristavi. Program for Computation of High-Temperature Values of Heat Capacity of Silicate and Refractory Substances by the Method after Landia 55

I.Nakhutsrishvili, G.Mikadze, O.Mikadze. Mutual Connection of Unisothermal Initial Heating with Isothermal Oxidation Kinetics of Heat Resistant Chromium Alloys 60

CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS

Z.Tabukashvili, N.Doxturishvili, K.Ebralidze, G.Papava, N.Maisuradze, N.Gelashvili, E.Gavashelidze. Physical, Mechanical, and Dielectric Properties of Diatomite-Containing Polymer Compositions 64

N.Kupatadze, O.Mukbaniani, E.Markarashvili, Ts.Vardosanidze. Quantum-Chemical Values of Relative Reaction Ability of Some Thienyl-Containing Methylvinilsilanes in Reactions of Copolymerisation 67



G.Abashidze, L.Ghurtshumelia, G.Papava, T.Metshurtshvili. Thermogravimetric Examination of Certain Polymer Compositions 74

CHEMISTRY OF COORDINATIONAL COMPOUNDS

G.Tsintsadze, T.Sakvarelidze, G.Adeishvili, M.Tsintsadze, I.Gvelesiani. Coordination Compounds of Some 3d-Transition Metals Containing Dinitrobenzoic Ions 77

G.Tsintsadze, T.Sakvarelidze, G.Adeishvili, M.Tsintsadze. Dinitrobenzoic-Containing Hetero-ligand Coordination Compounds of Cobalt and Nickel 83

N.Zhorzholiani, I.Beshkenadze. Tautomeric Conversion of Ethazole and Its Compounds 88

N.Zhorzholiani, I.Beshkenadze. Tetra-Acid Complexes of Ethazole 90

ANALITICAL CHEMISTRY

N.Bokuchava, D.Bibileishvili, D.Jincharadze. Chemical Study of Bazaleti Lake Mud 94

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

M.Gvilava, M.Kurtubadze. The Environmental Effects Research of Chlor-Organic Pollutants Distribution Studies for Relevant Media 99

AGRARIAN CHEMISTRY

T.Andronikashvili, M.Kardava, M.Gamisonia. On a Possibility of Stimulation the Growth Biomass and Yield Seed of Soya by Application of Phillipsite and Phillipsite-Containing Organo-Zeolite Fertilizers 105

CHEMICAL TECHNOLOGY

I.Berdzenishvili. Glass Matrix for Composite Materials on the Basis of Manganese-Containing Carbonate Ore 108

V.Bakhtadze, R.Djandjgava, M.Padjishvili, T.Jaoshvili, N.Chochishvili. High Temperature Oxidation of Methane on Palladium and Manganum-Palladium Catalysts 112

N.Dolidze, M.Datuashvili. Destruction of Polymeric Materials in Process of Formation of Welded Connection at Ultrasonic Welding 116

N.Dolidze, M.Datuashvili. Research of Molecular-Mass Characteristics of Welded Seam of Artificial Fur 119

CONGRATULATION 122

INFORMATION about CONFERENCE 125

INFORMATION for AUTHORS 128

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т.В.Роква, Т.А.Чахунашвили.* Рентгенографическое и электронномикроскопическое исследование активного покрытия из диоксида свинца на анодах с титановой основой 9
- Р.Г.Тушурашвили, Н.М.Чикваидзе, М.И.Мамардашвили, Н.А.Асланишвили.* Влияние излучений высоких энергий на степень регенерации катионита КУ-2 в процессе очистки сточных вод от тяжелых металлов 14

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- С.П.Гогоберишвили, Н.Т.Габелиа, Р.Г.Тушурашвили.* Радиационно-химический распад сложных аллиловых эфиров насыщенных кислот 17
- М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе.* Определение плотности пространственной сетки структурированных полиуретановых клеевых пленок 24
- М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе.* Исследование реологических свойств бутадиен-стирольных термоэластопластов с латентным отвердителем 27
- М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе.* Определение физических параметров пространственной сетки структурированных бутадиен-стирольных каучуков 31

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Л.Г.Эприкашвили, Т.Н.Кордазия, Н.В.Пирицхалава, М.Г.Зауташвили, М.А.Дзаганя.* Влияние полярности неподвижной жидкости и природы твердого носителя на характер разделения соединений отдельных гомологических рядов 34
- Т.А.Марсагишвили, Г.Д.Татишвили.* Квантовая модель адсорбции многоатомной поляризуемой дипольной частицы на металлическую поверхность 41
- Т.А.Марсагишвили, Г.Д.Татишвили.* Кинетика гетерогенного элементарного акта переноса заряда с участием поляризуемых многоатомных частиц 46
- К.Т.Сулаберидзе, Г.С.Безарашвили, С.В.Цирекидзе, Р.Д.Гигаури, З.Г.Дзоценидзе.* Кинетика перезтерификации триамиларсенита 50
- А.Р.Гогшвили, Д.В.Эристави, Л.Г.Мегрелишвили, А.В.Саруханишвили, В.Д.Эристави.* Программа расчета высокотемпературных значений теплоемкости силикатов и тугоплавких систем по методу Н.А.Ландия 55
- И.Г.Нахуцишвили, Г.Ө.Микадзе, Ө.И.Микадзе.* Взаимосвязь неизотермического начального нагрева с кинетикой изотермического окисления жаро-стойких сплавов хрома 60

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- З.Ш.Табукашвили, Н.С.Дохтуришвили, К.Г.Эбралидзе, Г.Ш.Папава, Н.А.Майсурадзе, Н.С.Гелашивили, Э.Ш.Гавашелидзе.* Физико-механические и диэлектрические свойства диатомит-содержащих полимерных композитов 64

<i>Н.О.Кунатадзе, О.В.Мукбаниани, Э.Г.Маркарашвили, Ц.Н.Вардосанидзе.</i>	Квантово-химическая оценка относительной реакционной способности некоторых тиенилсодержащих метилвинилсиланов в реакциях радикальной сополимеризации	67
<i>Г.С.Абашидзе, Л.В.Гурчумелия, Г.Ш.Папая, Т.И.Мечурчлишвили.</i>	Термогравиметрическое исследование некоторых полимерных композиций	74
ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ		
<i>Г.В.Цинцадзе, Т.Н.Сакварелидзе, Г.П.Адеишвили, М.Г.Цинцадзе, И.О.Гвелесиани.</i>	Комплексные соединения 3d-металлов, содержащие динитробензоат-ион	77
<i>Г.В.Цинцадзе, Т.Н.Сакварелидзе, Г.П.Адеишвили, М.Г.Цинцадзе.</i>	Гетеролигандные комплексные соединения кобальта и никеля, содержащие внешнесферный бензоат-ион	83
<i>Н.Б.Жоржوليани, И.А.Бешкенадзе.</i>	Таутомерное превращение этазола и его соединений	88
<i>Н.Б.Жоржوليани, И.А.Бешкенадзе.</i>	Тетра-ацидокомплексы этазола	90
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		
<i>Н.В.Бокучава, Д.В.Бибелишвили, Д.Г.Джигичарадзе.</i>	Химическое исследование лечебной грязи озера Базалети	94
ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ		
<i>М.Н.Гвилава, М.Н.Куртубадзе.</i>	Природоохранное исследование распределения хлор-органических загрязнителей в соответствующих средах	99
АГРОХИМИЯ		
<i>Т.Г.Андроникашвили, М.А.Кардава, М.К.Гамисония.</i>	Возможности стимуляции роста биомассы и урожайности зерна сои при использовании природного цеолита филлипсита и филлипситсодержащего органо-цеолитового удобрения	105
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ		
<i>И.Г.Бердзенишвили.</i>	Стекломатрица для композиционных покрытий на основе карбонатных марганцевых руд	108
<i>В.Ш.Бахтадзе, Р.В.Джанджгава, М.В.Паджишвили, Ц.Г.Джаошвили, Н.М.Чочишвили.</i>	Высокотемпературное окисление метана на палладиевых и марганец-палладиевых катализаторах	112
<i>Н.Долидзе, М.Датуашвили.</i>	Деструкция полимерных материалов в процессе образования сварного соединения при ультразвуковой сварке	116
<i>Н.Долидзе, М.Датуашвили.</i>	Исследование молекулярно-массовых характеристик сварного шва искусственного меха	119
ПОЗДРАВЛЕНИЕ		
ИНФОРМАЦИЯ О КОНФЕРЕНЦИИ		
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ		



РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА НА АНОДАХ С ТИТАНОВОЙ ОСНОВОЙ

Т.В.Роква, Т.А.Чахунашвили

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

Одним из основных требований к качеству малоизнашивающихся анодов (МИА), широко применяемых в электрохимических производствах, является получение коррозионностойких активных покрытий с требуемыми физико-химическими свойствами.

В электрохимических производствах наряду с другими МИА нашли применение аноды с диоксидносвинцовым покрытием на титановой основе – титандиоксидно-свинцовые аноды (ТДСА). Положительные результаты были получены при их применении в производстве электролитического диоксида марганца (ЭДМ) как в лабораторных, так и в опытно-промышленных условиях [1,2]. Стойкость против пассивации таких анодов определяется, в первую очередь, физическими свойствами активного покрытия (кристаллическая структура, фазовый состав, пористость и др.). Ниже приводятся результаты рентгенографических и электронномикроскопических исследований диоксидносвинцового покрытия, наносимого на титановую основу электрохимическим путем.

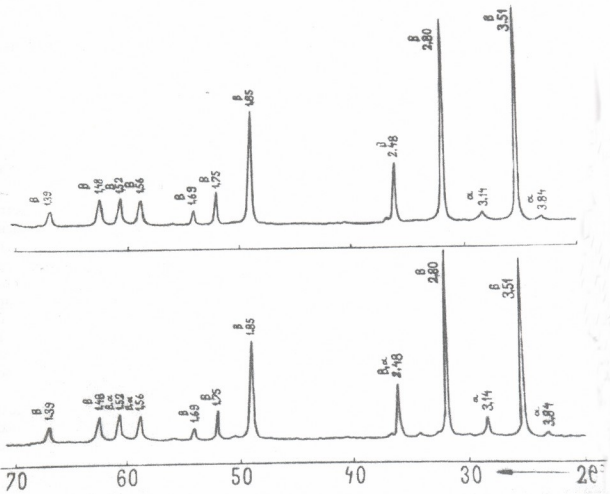
По литературным данным [3], фазовый состав осадка диоксида свинца определяется условиями электролиза, в частности, составом азотнокислого электролита, а также – режимом нанесения покрытия. Так, например, в кислых растворах образуется диоксид свинца β -модификации (β - PbO_2), а в щелочных и нейтральных – α - PbO_2 . При различном соотношении азотной кислоты и соли азотнокислого свинца в электролите, при низких плотностях анодного тока – порядка (1-10) mA/cm^2 , образуются примерно равные количества обеих модификаций PbO_2 . С повышением плотности тока до (25-40) mA/cm^2 получают осадки β - PbO_2 , со следами α - PbO_2 , а при высоких плотностях тока до 100 mA/cm^2 образуется чистая β - PbO_2 . Следовательно, основным фактором, определяющим фазовый состав диоксида свинца, является плотность анодного тока.

В условиях наших исследований использовали нейтральный раствор азотнокислого электролита: 400 г/л $Pb(NO_3)_2$ + 30 г/л $Cu(NO_3)_2$, pH = 4, температура – 65°C. Состав электролита поддерживали постоянным во всех опытах по осаждению PbO_2 . Образцы осадков PbO_2 получали при плотностях анодного тока, равных: 1; 3; 8; 20; 30; 40; 50 mA/cm^2 .

С целью исследования влияния плотности анодного тока на фазовый состав электролитических осадков диоксида свинца, а также – установления соотношения фаз в оксиде, был проведен рентгеноструктурный анализ и сняты рентгенограммы всех образцов осадков PbO_2 .

Рентгенофазный анализ был проведен на приборе Дрон-3 со скоростью сканирования 1 град/мин. Рентгенографический анализ образцов диоксида свинца показал, что осадки, полученные в диапазоне плотностей тока (1-50) mA/cm^2 , являются тетрагональной модификацией β - PbO_2 со следами орторомбической α - PbO_2 .

В силу того, что рентгенограммы всех образцов диоксида свинца отличаются друг от друга лишь по интенсивности дополнительных линий α - PbO_2 , на рисунке 1 представлены только две рентгенограммы, полученные при плотностях анодного тока 1 и 50 mA/cm^2 , которые фактически одинаковы.



რის. 1. Рентгенограммы осадков PbO_2 , полученных при плотностях анодного тока 1 и 50 mA/cm^2

Следовательно, образцы осадков диоксида свинца, полученных при плотностях анодного тока 1; 3; 8; 20; 30; 40 и 50 mA/cm^2 по фазовому составу практически идентичны и соотношение фаз в них не зависит от плотности анодного тока (до $i_A \leq 50 mA/cm^2$).

С целью изучения влияния плотности анодного тока на структуру и пористость диоксидносвинцового покрытия, осажденного на титановую основу, были получены плоские образцы осадков PbO_2 при тех же плотностях тока, что и при определении фазового состава, каждый толщиной ~ 1мм. Затем осадки из PbO_2 снимали с поверхности основы, тщательно промывали в горячей дистиллированной воде и механической обработкой придавали нужную геометрическую форму.

Приготовленные таким образом образцы осадков PbO_2 в дальнейшем подвергали электронномикроскопическому изучению структуры и пористости на растровом электронном микроскопе «Nanolab-7» фирмы «ОРТОН» (ФРГ) с разрешающей способностью 70 Å .

Из полученных микрофотографий (рисунки 2.1-2.7) видно, что форма и величина кристаллов PbO_2 , а также пористость осадков существенно меняются с повышением плотности анодного тока.



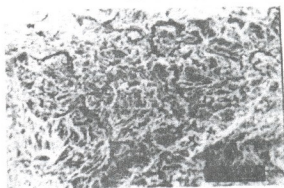
2.1.



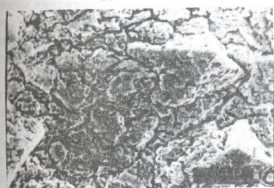
2.2.



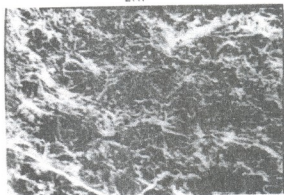
2.3.



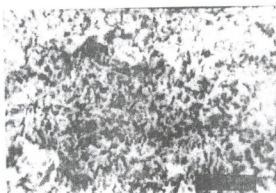
2.4.



2.5.



2.6.



2.7.

რის. 2. მიკროფოტოგრაფიები ოსადკვების PbO_2 , ობუტენილი ორი რიზნიხ ანოდური ობუტენი: 2.1 – 1 მა/სმ²; 2.2 – 3 მა/სმ²; 2.3 – 8 მა/სმ²; 2.4 – 20 მა/სმ²; 2.5 – 30 მა/სმ²; 2.6 – 40 მა/სმ²; 2.7 – 50 მა/სმ².

Изменение величины кристаллов (зерен) PbO_2 в сторону укрупнения наблюдалось в образцах, полученных при плотности тока 1; 3 и 8 mA/cm^2 в следующем порядке (рис. 2.1.-2.3.): $i=1mA/cm^2$, $\ell = 6-10\mu m$; $i = 3 mA/cm^2$, $\ell = 26-30 \mu m$; $i = 8\mu m$, $\ell = 30-40mA/cm^2$. Начиная с плотности тока, равной 20 mA/cm^2 и кончая $i = 50mA/cm^2$, наблюдалось уменьшение величины зерен (рис. 2.4-2.7.): $i=20mA/cm^2$, $\ell = 14-16\mu m$; $i=30mA/cm^2$, $\ell = 8-12\mu m$; $i=40mA/cm^2$, $\ell = 4-6\mu m$; $i=50mA/cm^2$, $\ell = 2-4\mu m$.

Из рассмотренных микрофотографий видно, что образование крупнозернистых, а следовательно, пористых осадков из PbO_2 наблюдается в интервале плотностей анодного тока от 3 mA/cm^2 до 8 mA/cm^2 . В указанном интервале в основном образуются микропоры с общей пористостью до 40%.

При плотностях анодного тока $\leq 1 mA/cm^2$, а также при $i=40-50mA/cm^2$ образуются мелкозернистые плотные осадки PbO_2 с общей пористостью менее 10%.

Образование пор разного вида (микро- и макропоры, поры канальчатого вида) в покрытиях из PbO_2 возможно и при затруднениях роста граней кристаллов в период бокового роста зародышей, а также их сближении и срастании друг с другом.

Большое влияние на физико-механические характеристики ТДСА оказывает возникновение больших внутренних напряжений в покрытии PbO_2 . С повышением внутреннего напряжения растяжения растет число вновь образующихся микро- и макропор, возникают и поры канальчатого типа. Напряжение растяжения также может образовать в осадке PbO_2 так называемые «сетки» трещин, что уменьшает прочность сцепления покрытий с основой вплоть до отслаивания. Следует отметить, что внутреннее напряжение сжатия не способствует возникновению пористости.

Установлено, что в некоторых условиях электролиза внутренние напряжения меняют знак, переходят из внутреннего напряжения растяжения в напряжение сжатия и наоборот. Подбором условий и режима осаждения диоксида свинца принципиально возможно получение покрытия без внутренних напряжений [4], что было учтено нами при подборе режима нанесения покрытия.

На микрофотографиях диоксидносвинцовых образцов (рис. 2.1-2.3.) наблюдается наличие незначительных трещин, что свидетельствует о внутреннем напряжении растяжения в осадке. В образцах с мелкодисперсным осадком (рис. 2.4; 2.5; 2.6; 2.7) трещины не наблюдаются, следовательно, несомненна связь между структурой и внутренним напряжением в осадках.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Роква Т.В., Чахунашвили Т.А., Шадури Л.Ш.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 2006, т. 32, №1-2, с. 176-179.
2. *Роква Т.В., Чахунашвили Т.А., Джапаридзе Л.Н.* Сообщ. АН Грузии, 1984, т. 116, №2, с. 329-331.
3. *Русин А.И., Живилова З.И., Шутова Ю.М., Соловьева К.М.* Журн. прикл. хим., т. XLIII, вып. 12, с. 2614-2619.
4. *Поперека М.Я.* Внутренние напряжения электролитически осажденных металлов. Новосибирск, 1966, с. 335.

ტიტანისფუძიან ანოდებზე დასმული ტყვიის დიოქსიდის აქტიური დანაფარის რენტგენოფაზურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ 1-50 მა/სმ² ანოდური დენის სიმკვრივეზე მიღებული დანაფარები მიეკუთვნებიან PbO₂-ის β ტეტრაგონალურ მოდიფიკაციას α-ორთორომბული მოდიფიკაციის კვალით. ტყვიის დიოქსიდის დანაფარის ნიმუშების რასტრულ ელექტრონულ მიკროსკოპზე გამოკვლევით დადგინდა, რომ 3-8 მა/სმ² ანოდურ დენის სიმკვრივეზე მიიღება მსხვილმარცვლოვანი კრისტალები 40% საერთო ფორიანობით, ხოლო 3 მა/სმ²-ზე უფრო დაბალ და 40 მა/სმ²-ზე უფრო მაღალ (50 მა/სმ²-მდე) ანოდურ დენის სიმკვრივეზე – წვრილმარცვლოვანი მკვრივი დანაფარები 10%-ზე ნაკლები საერთო ფორიანობით.

თეიმურაზ როკვა, თემურ ჩახუნაშვილი

რეზიუმე

ტიტანისფუძიან ანოდებზე ტყვიის დიოქსიდის აქტიური დანაფარის რენტგენოფაზურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ 1-50 მა/სმ² ანოდური დენის სიმკვრივეზე მიღებული დანაფარები მიეკუთვნებიან PbO₂-ის β ტეტრაგონალურ მოდიფიკაციას α-ორთორომბული მოდიფიკაციის კვალით. ტყვიის დიოქსიდის დანაფარის ნიმუშების რასტრულ ელექტრონულ მიკროსკოპზე გამოკვლევით დადგინდა, რომ 3-8 მა/სმ² ანოდურ დენის სიმკვრივეზე მიიღება მსხვილმარცვლოვანი კრისტალები 40% საერთო ფორიანობით, ხოლო 3 მა/სმ²-ზე უფრო დაბალ და 40 მა/სმ²-ზე უფრო მაღალ (50 მა/სმ²-მდე) ანოდურ დენის სიმკვრივეზე – წვრილმარცვლოვანი მკვრივი დანაფარები 10%-ზე ნაკლები საერთო ფორიანობით.

ROENTGENOGRAPHIC AND ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF ACTIVE COATING OF LEAD DIOXIDE DEPOSITED ON TITANIUM-BASED ANODES

Teimuraz Rokva, Temur Chakhunashvili

SUMMARY

According to the X-ray phase analysis data of active coating of lead dioxide on titanium-based anodes it has been shown that in conditions of 1-50mA/cm² current density obtained coatings belong to β-tetragonal modification of PbO₂ with a traces of α-orthorhombic modification. By scanning electron microscopic investigation of the samples of lead dioxide coating it was established that at 3-8 mA/cm² current density a coarse-grained crystals with densities lower than 3 mA/cm² and higher than 40 mA/cm² (up to 50mA/cm²) – fine grained dense coating of total porosity less than 10% are formed.



ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ НА СТЕПЕНЬ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТА КУ-2 В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Р.Г.Тушурашвили, Н.М.Чикваидзе, М.И.Мамардашвили, Н.А.Асланишвили

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

На сегодняшний день вопрос очистки сточных вод (СВ) приобретает всё возрастающее значение с точки зрения экологии. Для очистки СВ от ионов тяжёлых металлов, применяемые методы – реагентный, электрохимический, радиационно-химический и другие, характеризуются рядом недостатков, среди которых надо отметить большие энергорасходы, а также осаждение металлов, в основном, в виде гидратов и др.

За последние годы использование ионнообменных смол получило широкое распространение среди методов, применяющихся для выделения вредных примесей из производственных СВ, а также для разделения веществ в растворах и других нужд. Надо отметить, что ионнообменный метод применяется для выделения ионов железа, хрома и других металлов из СВ [1, 2]. С этой целью обычно используются такие сульфокатиониты, как КУ-1 и КУ-2. Известно также, что эти катиониты применяются для связывания никеля и кобальта.

За последнее время в литературе все чаще встречаются данные по применению катионитных фильтров на основе нетканых материалов, полученных радиационно-химическим методом. Они характеризуются рядом преимуществ по сравнению с КУ-2 (вместо сложного оборудования с колонками используется простое фильтрующее устройство, имеющее в 1,5 – 2 раза большую ионнообменную емкость и характеризующееся на порядок большей скоростью пропускания раствора, а также другими преимуществами).

Исходя из того факта, что катиониты, которые используются для получения таких фильтров, по своему составу аналогичны смолам группы КУ-2, определённый интерес представляет использование гранулированного КУ-2 для выделения различных ионов, например, ионов меди Cu(II)^{2+} .

Исходя из особой актуальности проблемы очистки от ионов меди (II) и мышьяка (III), содержащихся в производственных СВ Маднеульского и Уравского горнообогатительных комбинатов, нами были проведены работы с целью установления возможностей очистки СВ от вышеуказанных ионов с применением реагентного и радиационно-химического методов [3, 4].

Нами также были проведены исследования по извлечению ионов меди (II) из сточных вод и модельных растворов, содержащих ионы меди (II) [5].

Результаты исследования показали возможность многократного использования катионитной смолы. В процессе работы по регенерации КУ-2, насыщенного медью, была использована методика, которая заключается в применении щелочного раствора 0,1н трилона Б, образующего комплексные анионы $[\text{Cu Edta}]^{2-}$ с константой нестойкости $1,6 \cdot 10^{-19}$ [6].

Результаты испытания регенерированного КУ-2 показаны в таблице 1 и на рисунке 1.

Данная методика регенерации КУ-2 даёт возможность многократного его использования. После первого акта регенерации адсорбционная способность КУ-2 уменьшается примерно на 12 %, но после каждой последующей регенерации адсорбционная способность остаётся практически постоянной.

С целью модифицирования ионнообменных свойств КУ-2 было исследовано влияние излучения высоких энергий (гамма излучения Co^{60}) на адсорбционные свойства используемого катионита. Облучения проводили различными дозами в интервале от 0,13 до 7 кГр. Концентрацию меди (II) определяли по изменению оптической плотности фотоколориметрическим методом при длине волны 740 нм. Облученные указанным способом образцы были использованы в качестве ионнообменника для извлечения ионов меди (II) при весовом соотношении $Cu(II):КУ-2 = 1:12$, ибо, как нами было показано ранее, при этом соотношении достигается максимальная степень извлечения ионов меди (II), составляющая $\sim 100\%$ [5].

Таб. 1. Изменение адсорбционной способности КУ-2 в ходе поэтапной регенерации необлученного катионита

Исследуемая система Cu: КУ-2 = 1:12	Оптическая плотность, D	Адсорбционная способность, %
До регенерации	0,34	100
После первой регенерации	0,30	88
После второй регенерации	0,29	86
После третьей регенерации	0,29	86
После четвертой регенерации	0,30	88

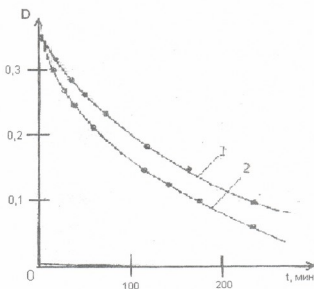


Рис.1. Зависимость степени адсорбции катионита КУ-2 от времени обработки исследуемого раствора:

1 – необлученный катионит; 2 – облученный катионит (доза = 2,6 кГр)

Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что в результате облучения катионита его адсорбционная способность увеличивается; в частности, при поглощенной дозе 6,5 кГр адсорбционная способность катионита возрастает примерно на 11 %.

Следовательно, на основании проведенных исследований можно заключить, что обработка катионита радиационным способом обеспечивает восстановление адсорбционных способностей до исходных параметров.

Исследования в этом направлении продолжаются.

Таб. 2. Изменение адсорбционной способности КУ-2 в ходе поэтапной регенерации катионита, облучённого дозой 6,5 кГр

Исследуемая система Cu: КУ-2 = 1:12	Оптическая плотность, Д	Адсорбционная способность, %
До регенерации	0,34	100
После первой регенерации	0,335	98,5
После второй регенерации	0,32	94
После третьей регенерации	0,33	97

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Овсянко Л.М., Куриленко А.И., Капустина И.Б. Изв. АН БССР, сер.хим., 1971, №4, с. 100-102.
2. Ермоленко И.Р., Буглов Е.Д., Довгалева С.И. Изв. АН БССР, сер.хим. 1966, №4, с. 127-129.
3. Тушурашвили Р.Г., Чикваидзе Н.М., Панчвидзе М.В., Асланишвили Н.А. Изв. АН Грузии, сер.хим., 1997, т. 23, № 1-4. с. 56-59.
4. Мамардашвили М.И., Тушурашвили Р.Г., Бахтадзе И.Г. Сообщения АН ГССР, 1991, т. 142, № 1, с. 69-71.
5. Тушурашвили Р.Г., Чикваидзе Н.М., Мамардашвили М.И., Асланишвили Н.А. Изв. АН Грузии, сер.хим., 2004, т. 30, №1-2, с. 32 – 35.
6. Короткина Л.Г., Сабельева С.С. Журн. прикл. хим., 1967, т. 40, № 7, с.1626-1628.

მაღალი ენერგიების გამოსხივების გავლენა კათიონიტის КУ-2 რემენერაციის უნარზე ჩამოინარჩუნების მიზნით ლითონებისა და მძიმე მეტალების პროცესში

რ. თუშურაშვილი, ნ. ჩიკვაიძე, მ. მამარდაშვილი, ნ. ასლანიშვილი

რეზიუმე

შესწავლილია სპილენძმცველი ჩამდინარე წყლების გაწმენდისათვის გამოყენებული კათიონიტ კუ-2 ადსორბციული უნარის ცვლილება მრავალჯერადი რეგენერაციის შედეგად. დადგენილია, რომ რეგენერაციის პირველი აქტის შემდეგ ეს უნარი მცირდება 12% და ყოველი შემდგომი რეგენერაციის შემდეგ რჩება უცვლელი. ნაჩვენებია, რომ კათიონიტ კუ-2 დასხივების შედეგად (დოზა – 6.5 კგრეი) მისი ადსორბციული უნარი იზრდება 10 – 11% - ით, ე.ი. პრაქტიკულად უბრუნდება საწყის მნიშვნელობას.

EFFECT OF HIGH-ENERGY RADIATION ON THE REGENERATION DEGREE OF CATHIONITE KY-2 DURING THE SEWAGE TREATMENT FROM HEAVY METALS

R.Tushurashvili, N.Chikvaideze, M.Mamardashvili, N.Aslanishvili

SUMMARY

The variation of adsorption capacity of ion exchanger (KY-2) used for copper-containing sewage treatment has been studied after its multiple regeneration. It has been established that after the first act of regeneration the capacity decreases by 12% and remains constant after the every act of regeneration. It has been shown that after irradiation of ion exchanger (KY-2) by dose of 6.5 kGy its adsorption capacity increases by 10-11%, i.e. practically returns to the initial value.



РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСПАД СЛОЖНЫХ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

С.П.Гогоберишвили, Н.Т.Габелиа, Р.Г.Тушурашвили

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

В данной работе изучалось радиационное поведение сложных эфиров аллилового спирта и трех алифатических карбоновых кислот. Исследование проводилось с применением метода электронно-парамагнито-резонансной спектроскопии (ЭПР), которая в сочетании с термообжигом, позволила регистрировать возникающие, вследствие облучения, молекулярные осколки (радикалы) и изучить их электронное строение.

В результате проведенной работы были установлены некоторые общие закономерности процессов распада, идентифицированы парамагнитные частицы CH_2CHCH_2 , RCOO , установлена зависимость выхода радикалов от дозы облучения.

Методика исследования

Объекты исследования

В работе были исследованы представители ряда бифункциональных соединений, в частности, сложных аллиловых эфиров карбоновых кислот, а именно:

1. Аллиловый эфир муравьиной кислоты (аллилформиат) $\text{HCOOCH}_2\text{CHCH}_2$
2. Аллиловый эфир уксусной кислоты (аллилацетат) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2$
3. Аллиловый эфир пропионовой кислоты (аллилпропионат) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2$
4. Аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$

Исходные вещества брались в виде готовых реактивов марки „х.ч.“ и „ч.д.а.“ и перед исследованием очищались перегонкой под вакуумом, а затем характеризовались физико-химическими константами.

Определенное количество очищенного соединения помещали в ампулу из стекла марки „СК-4В“, которое после облучения не дает сигнала ЭПР. Образцы в запаянных ампулах быстро замораживались погружением в жидкий азот и облучались различными дозами в сосудах Дьюара.

После облучения определенной дозы ампула с образцом быстро переносилась из сосуда Дьюара, в котором она облучалась, в кварцевый сосуд Дьюара, который помещался в резонатор радиоспектрометра.

Облучение образцов исследуемых соединений производилось γ -лучами Co^{60} , энергия γ -квантов которого равняется 1,17 МэВ и 1,33 МэВ. В качестве источника излучения использовалась установка К-60000.

В центре облучателя помещали сосуд Дьюара с жидким азотом, в котором находились ампулы с образцами. Дозиметрический раствор облучали в том же сосуде Дьюара при комнатной температуре. При определении дозы облучения не учитывалось ослабление интенсивности γ -излучения слоем жидкого азота, так как величина этого ослабления мала по сравнению с погрешностью используемого метода определения дозы.



Дозиметрия излучения проводилась ферросульфатным методом, по окислению двухвалентного железа в 0,005М растворе ферросульфата в 0,08М серной кислоты [1].

Исследование проводилось методом ЭПР на радиоспектретре ЭПР-2М на частоте 9300 МГц. В качестве бокового эталона применялся монокристалл хлорной меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который был ориентирован так, чтобы его спектр не перекрывался со спектрами исследуемых образцов.

Радиационно-химический выход ПМЧ рассчитывали из зависимости N_R от дозы с применением метода наименьших квадратов [2].

Образование и накопление ПМЧ в пределах используемых описывается выражением:

$$N_R = 10^{-2} GD + N'np (1 - e^{-KD}),$$

где N_R – число ПМЧ в 1 г образца,
 G – выходы ПМЧ на 100 эВ поглощенной энергии,
 D – количество поглощенной энергии в эВ/г,
 $N'np$ – предельная концентрация заряженных частиц,
 K – константа, определяющая концентрацию заряженных частиц.

Экспериментальная часть

1. Изучение аллилового эфира муравьиной кислоты

Спектр ЭПР муравьиноаллилового эфира $\text{HCOOCH}_2\text{CHCH}_2$, облученного дозой $15,2 \times 10^4 \text{ Гр}$ и замороженного при 77К, представляет собой четко выраженный эквидистантный квинтет шириной 5 Мт, с g-фактором 2,0024 и соотношением интенсивностей 1: 4: 6: 4: 1 (рис. 1).

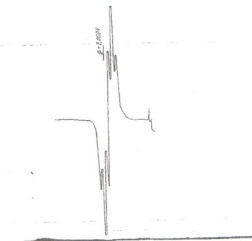


Рис. 1. Спектр ЭПР γ -облученного аллилформиата при $T=77\text{К}$ и $D=15,2 \times 10^4 \text{ Гр}$.
 Время развертки $\tau=3$ мин.

Это соотношение совпадает с биномиальным распределением передаваемым треугольником Паскаля, и следовательно, говорит о том, что неспаренный электрон взаимодействует с четырьмя эквивалентными атомами водорода. В данном случае спектр принадлежит аллильному радикалу [3].



Нагревание в продолжении 3 минут от 77К до 127К приводило к постепенному исчезновению квинтета и заменой его синглетом шириной $\approx 2,4$ мТ и $g=2,001$.

Изучение зависимости образования количества парамагнитных частиц (ПМЧ) от дозы облучения показало, что кривая накопления имела в пределах исследованных доз линейный характер (рис.2 а) и выход, рассчитанный по ней, равнялся $G_{\text{ал}} = 2 \times 10^4$ эВ.

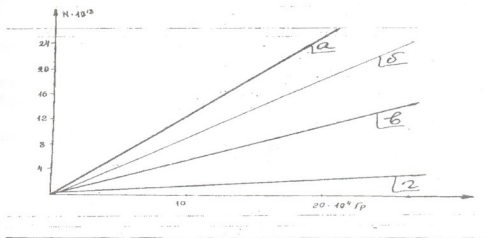


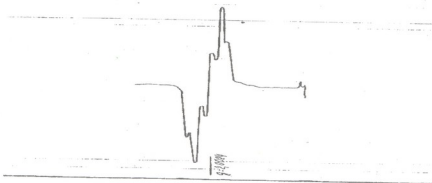
Рис. 2. Кривая накопления ПМЧ γ - облученного:

- а – аллилформиата,
- б – аллилацетата,
- в – аллилпропионата,
- г – аллилового спирта, при $T=77$ К и $D=15,2 \times 10^4$ Gr

2. Изучение аллилового эфира уксусной кислоты

Следующим объектом исследования был член данного гомологического ряда аллиловый эфир уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2$.

Спектр ЭПР этого соединения, при получении дозы облучения $15, 2 \times 10^4$ Gr при температуре 77К, также представляет собой эквидистантный квинтет шириной ≈ 5 мТ, и $g=2,0024$, и соотношением интенсивностей 1: 4: 6: 4: 1 (см. рисунок 3).



რის. 3. სპექტრ ეპრ γ – ირადირებული ალილაკეტატი ტ = 77კ და $D=15,2 \times 10^4$ გრ.
 დროის განვითარება $\tau = 3$ წთ

სიხშირის სპექტრ მურაყინოალილიური ეფირი მკვეთრად გამოხატულია, თუმცა მასში ალილიური კვინტეტი ნაკლებად გამოხატულია.

როგორც პირველ შემთხვევაში, გათბობა 77კ-დან 127კ-მდე 3 წთის განმავლობაში იწვევს კვინტეტის გაქრობას და მისი ჩანაწერის შეცვლას ერთი ხაზით სიგანით $\approx 2,4$ მტ და $g = 2,001$.

კრძის კონტრასტის მონიტორინგი აჩვენებს, რომ დოზის გამომავალი პიკის ინტენსივობა დოზის მიხედვით მკვეთრად იცვლება (რის. 2 ბ), ხოლო მისი მნიშვნელობა $G_{al} = 1,8 \times 10^4$ ავ.

3. ალილიური ეფირი პროპიონური მჟავის

საბოლოო შემთხვევაში გომოლოგიური რიგის ალილიური ეფირი პროპიონური მჟავის $CH_3CH_2COOCH_2CH=CH_2$. სპექტრ ირადირებული დოზით $15,2 \times 10^4$ გრ. ტემპერატურაზე 77კ ეფირი მსგავსად პირველ შემთხვევაში, წარმოადგენს ეკვიდისტანტურ კვინტეტს ინტენსივობის 1:4:6:4:1, სიგანით ≈ 5 მტ, და $g = 2,0024$ (რის. 4) და, შესაბამისად, პირველ შემთხვევაში იწვევს ალილიური რადიკალის $\dot{C}H_2-CH=CH_2$ წარმოქმნას. თუმცა ინტენსივობის მარცხვანი ფონი მასში უფრო მაღალია, ვიდრე წინა შემთხვევაში. ტემპერატურის ამაღლებისას 77კ-დან 127კ-მდე 3 წთის განმავლობაში ხუთკომპონენტური სპექტრი ნაკლებად იცვლება და დარჩენილია მხოლოდ ერთი ხაზი.

კრძის კონტრასტის მონიტორინგი აჩვენებს, რომ დოზის გამომავალი პიკის ინტენსივობა დოზის მიხედვით მკვეთრად იცვლება (რის. 2 ვ), ხოლო მისი მნიშვნელობა $G_{al} = 1,7 \times 10^4$ ავ (რის. 2 ვ).

4. ალილიური სპირტი

სპექტრ ირადირებული დოზით $15,2 \times 10^4$ გრ და ტემპერატურაზე 77კ, მსგავსად წინა შემთხვევაში, წარმოადგენს ეკვიდისტანტურ კვინტეტს ინტენსივობის 1:4:6:4:1, სიგანით ≈ 5 მტ და $g = 2,0024$ (რის. 4), შესაბამისად და აქედან გამომდინარე რადიკალი $\dot{C}H_2-CH=CH_2$. თუმცა კრძის კონტრასტის მონიტორინგი აჩვენებს, რომ დოზის გამომავალი პიკის ინტენსივობა დოზის მიხედვით მკვეთრად იცვლება (რის. 2 ვ), ხოლო მისი მნიშვნელობა $G_{al} = 1,7 \times 10^4$ ავ (რის. 2 ვ).

аддитивная группа соединена с устойчивой неаддитивной, прочность связи ослаблена на величину энергии неаддитивности данной группы

Неаддитивными группами, включенными в молекулы сложных алиловых эфиров, будет двуокись углерода CO_2 и алильный радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Энергия их неаддитивности может быть вычислена либо квантовомеханическим, либо термодинамическим методом.

Например, по данным Л.Полинга для $\text{E}_\text{D} \text{CO}_2$ [4] получаем $\text{E}_\text{D}=85$ кДж/моль. Т.е. дестабилизация связей в области присоединения радикалов и атома водорода к CO_2 равна сумме 85 кДж/моль. Это значительное напряжение, поэтому карбоновая кислота в возбужденном состоянии будет иметь структуру:



Свободный радикал $\text{RCOO}\dot{\text{O}}$, образующийся после γ -облучения карбоновых кислот, должен иметь синглет, т.к. неспаренный электрон локализован на группе CO_2 , вследствие того, что потенциальная яма, в которой он находится, очень глубока / CO_2 очень устойчивая молекула/. Для расчета энергии неаддитивности алильного радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2=\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}_2$ воспользуемся тем, что у алтернантных полиенов, к которым он относится, углеродные атомы нейтральны и следовательно, как и в случае CO_2 можно применит метод М.О.Х. Расчет π -электронной энергии целесообразно однако произвести не из решения векового уравнения, а по уже хорошо известной формуле для сопряженных полиенов.

$$X_k = -2\text{Cos } \pi k \backslash N+1 \quad k = 1, 2, \dots, N$$

Здесь X_k - собственное значение векового определителя, K – номер орбитали, N – число атомов в сопряженной π -системе.

При условии, что энергия изолированной π -связи равна, согласно опыту, 264,18 кДж/моль, $\Delta E_{\text{al}}^{\text{D}} = 108,26$ кДж/моль.

Общее напряжение связи будет равно сумме энергий неаддитивности обоих фрагментов CO_2 и CH_2CHCH_2 .

$$\begin{aligned} E &= \Delta E_{\text{CO}_2} + \Delta E_{\text{al}} \\ E &= 85 + 108,26 = 193,26 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Связь между алиловым и карбоксильным радикалом будет напряжена на 193,26 кДж/моль. Вследствии этого поглощенная энергия будет идти на раздвижение фрагментов по схеме:



что в конце концов будет приводить к распаду молекулы на радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH} \dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $\text{RCOO}\dot{\text{O}}$.

В алиловом спирте дестабилизация достигается присутствием только одной неаддитивной группы $\text{CH}_2\text{CH} \dot{\text{C}}\text{H}_2$ и поэтому напряжение связи будет равно только 108,26 кДж/моль. Это отразится на уменьшении радиационного выхода продуктов его распада и кривая накопления будет очень пологой (рис. 2 г).

ВЫВОДЫ

По проделанной работе впервые было установлено:

1. Главными продуктами распада сложного алилмуравьиного эфира были радикалы: аллил CH_2CHCH_2 и формил $\text{HCO}\dot{\text{O}}$. Направление распада хорошо предсказывается развиваемом в данной работе подходом.

2. Главными продуктами низкотемпературного γ -радиолиза сложного аллилуксусного эфира были, в полном соответствии с развиваемым подходом, аллильный радикал $\text{CH}_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и ацетильный радикал $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{O}}$.
3. Главными продуктами низкотемпературного γ -радиолиза аллилпропионого сложного эфира были: аллиловый радикал $\text{CH}_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и пропионильный радикал $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\dot{\text{O}}$.
4. Распад молекул происходит в основном по связям, объединяющим фрагменты, имеющие в свободном состоянии повышенную устойчивость.
5. По мере увеличения длины углеродной цепи сложного эфира растет доля неселективных превращений, что дает о себе знать в общем увеличении фона на спектрограме ЭПР.
6. Выход главных продуктов γ радиолиза падает с ростом углеродной цепи, что объясняется частичной делокализацией энергии напряжения на соседние связи.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Паулинг Л. Природа химической связи. Москва: ИЛ, 1949, 440 с.
2. Гогоберишвили С.П., Нанобаიшვილი Е.М. Первичные процессы радиолиза бифункциональных сераорганических соединений. В сб.: Тезисы докладов совещания по радиационной химии органических соединений, посвященного памяти Н.А.Баха. Москва, 1980, с.
3. Нанобаიшვილი Е.М., Гვილაва С.Е., Гогоберишვილი С.П. Радиолиз сернистых соединений. Тбилиси: Мешниереба, 1982, 110 с.
4. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей. Москва: Мир, 1972, 695 с.

ნაჯერი მუშაობის ალილის რთული ეთერების რადიაციულ-ქიმიური დაზღვა სვიატოსლავ გოგობერიშვილი, ნათია გაბელია, რიმზეტ თუშურაშვილი

რეზიუმე

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე დამტკიცებულ იქნა, რომ ბიფუნქციონალურ ნაერთებში ქიმიური ბმების გადაანაწილების თავისებურებები განირობებულია, მოლეკულის შემადგენელი ალიფატური ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთქმედებით. წარმოქმნილი რადიკალების ეპრ სპექტრები და პმნ-ის გამოსავლიანობა ამტკიცებს თეორიული მოსაზრების სისწორეს.

RADIATIONAL-CHEMICAL DECAY OF COMPLEX ALILE ETHERS OF SATURATED ACIDS

Sviatoslav Gogoberishvili, Natia Gabelia, Rimzet Tushurashvili

Summary

On the bases of experimental data it has been proved that peculiarities of redistribution of chemical bonds in bifunctional combinations are determined by interactions of aliphatic functional groups which are constituent part of molecules. ESR (electron-spin-resonance) spectra of formed radicals and PMF (para-magnetic-fraction) quantity confirm the correctness of the theoretical considerations.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КЛЕЕВЫХ ПЛЕНОК

М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе

Кутаисский государственный университет им. А.Церетели

Процесс образования сшитых структур линейных уретановых полимеров как с латентным (соединения, проявляющие свою активность при повышенных температурах, 90-110°C), так и с полиизоцианатным отвердителем представляет собой комплекс сложных и многостадийных химических реакций. Теоретические вопросы образования пространственных структур в линейных полимерных материалах рассмотрены в трудах ряда зарубежных исследователей [1-3].

Структурированные уретановые полимеры, имеющие пространственную химическую сетку способны только к ограниченному набуханию и не могут быть переведены в растворенное состояние. Одной из количественных характеристик процесса набухания является степень набухания. Набухание структурированных уретановых полимеров в жидкостях зависит от следующих физико-химических факторов: химической природы полимера и растворителя, фазового состояния полимера, плотности упаковки макромолекул, плотности и густоты пространственной сетки, температуры и других.

Процесс набухания протекает во времени, кинетику этого процесса можно выразить зависимостью степени набухания от времени. Кинетические кривые выражают зависимость $\alpha = f(t)$, где α – степень набухания, t – время набухания. Предельная величина степени набухания называется равновесной степенью набухания.

При набухании трехмерной сетки структурированных уретановых полимеров на первой стадии происходит проникновение растворителя в клубок макромолекул и изменение свободной энергии вследствие смешения молекул полимера и растворителя. Беспредельному раздвижению цепей (растворению) препятствуют поперечные химические связи, соединяющие макромолекулы друг с другом.

Одной из количественных характеристик пространственной химической сетки структурированных уретановых полимеров является плотность межузловых сшивок макромолекул.

Плотность пространственной сетки структурированных уретановых полимеров определяется по теории равновесного набухания и с помощью уравнения Флори-Ренера [2-3]:

$$\frac{1}{\varphi_2} \left(\ln \frac{a_1}{1-\varphi_2} - \varphi_2 \right) = \chi + \frac{V_0 n_c}{\varphi_2^2} \left(\varphi_2^{1/3} - \frac{2}{f} \varphi_2 \right), \quad (1)$$

где a_1 – активность паров растворителя, для жидкости $a_1=1$; V_0 – молярный объем растворителя; f – функциональность узла сетки; φ_2 – объемная доля полимера в набухшем образце,

$$\varphi_2 = \frac{\rho_1 m}{\rho_1 m + \rho_2 \Delta W}, \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность растворителя и полимера соответственно; ΔW – количество поглощенного растворителя или его паров; m – навеска полимера; χ – константа Хаггинса – параметр взаимодействия полимер-растворитель; n_c – плотность сетки пространственно-структурированных полимеров.

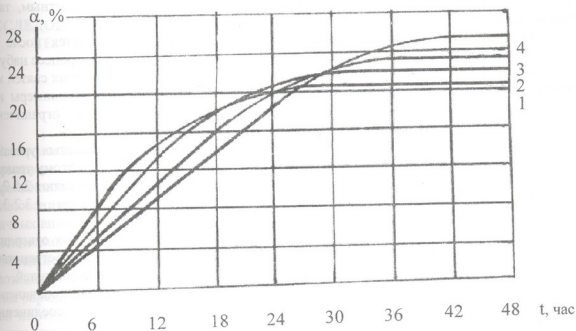


Рис. 1. Кинетика набухания структурированных уретановых каучуков в диметилформамиде: 1 – каучук УК-1, 2 – каучук Десмоколл-400 с латентным отвердителем; 3 – каучук УК-1, 4 – каучук Десмоколл-400 с изоцианатным отвердителем

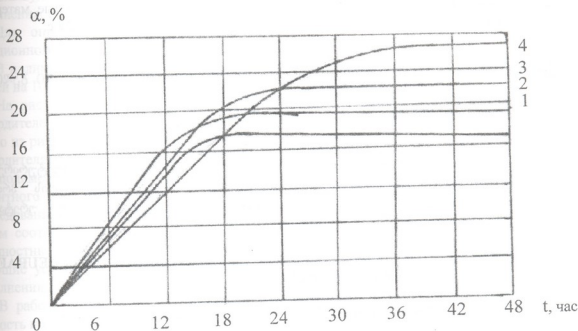


Рис. 2. Кинетика набухания структурированных уретановых каучуков в толуоле: 1 – каучук УК-1, 2 – каучук Десмоколл-400 с латентным отвердителем; 3 – каучук УК-1, 4 – каучук Десмоколл-400 с изоцианатным отвердителем

На рисунках 1 и 2 представлены кинетические кривые процесса набухания пространственно-структурированных уретановых полимеров как с латентным, так и с полиизоцианатным отвердителем, в диметилформамиде и в толуоле.

Как видно из кривых, равновесная степень набухания достигается после 22-26 часовой выдержки полимеров в растворителях. Как видно из рис. 1 и 2, процесс набухания полимеров непосредственно связан с образованием поперечных химических связей между цепями макромолекул линейных полимеров. Так как, вышеуказанные полимеры имеют пространственную "химическую сетку", они способны только к ограниченному набуханию и не переводятся в растворенное состояние.

Для определения плотности пространственной сетки структурированных уретановых полимеров использовали уравнение Флори-Ренера (1). Рассчитанные по этому уравнению плотности сетки уретановых полимеров с латентным отвердителем составляют $2,5-2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/мм³ и для уретановых полимеров с изоцианатным отвердителем - $3,2-3,4 \cdot 10^{-6}$ моль/мм³.

Таким образом, как показали исследования, с применением латентных отвердителей в полиуретановых клеевых композициях образуется более плотная пространственная "химическая сетка", чем с применением полиизоцианатных отвердителей. Этим подтверждается тот факт, что прочность полиуретановых клеевых соединений с латентным отвердителем, составляющая 9,7 кН/м, выше, чем соединений с полиизоцианатным отвердителем (5,5 кН/м).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. Москва: "Химия", 1978, 470 с.
2. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: "Наукова думка", 1979, 160 с.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы (Перевод с английского Ковышиной Н.В.). Москва: "Мир", 1984, 327 с.

სტრუქტურირებული პოლიურეტანის წებოს ავსკვების სივრცული ბადის სიმკვრივის განსაზღვრა

მერაბ შალამბერიძე, ზურაბ კოპაძე, ნატალია ლომთაძე

რეზიუმე

გამოკვლეულია ლატენტური და პოლიიზოციონატურ-გამამყარებელიანი სტრუქტურირებული ურეტანული პოლიმერების "УК1" და "დესმაკოლ - 400" გაჯირჯეების პროცესი დიმეთილფორმამიდში და ტოლუოლში. განსაზღვრულია სტრუქტურირებული ურეტანული პოლიმერების სივრცული ბადის ფიზიკური პარამეტრები.

DEFINITION OF THE STRUCTURED POLYURETHANE GLUE'S PLEURAE SPACIOUS NET'S COMPACTNESS

Merab Shalamberidze, Zurab Kopaladze, and Natalia Lomtadze

SUMMARY

Solidification process of latent and polyizocyanative solidified structured urethane polymers UK-1 and Dismekol-400 has been investigated in dimethylformamide and toluene. Determination of physical parameters of network for the structured urethane polymers is given.



ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе

Кутаисский государственный университет им. А.Церетели

Реологические свойства полимерных материалов характеризуют их способность к деформациям и течению. В настоящее время большое внимание уделяется деформационным свойствам полимерных материалов вследствие их широкого использования и исключительно своеобразного реологического поведения, а также различных аномалий, сопровождающих течение и технологические процессы переработки синтетических материалов.

Определение и регулирование оптимальных реологических свойств полимерных композиционных материалов в каждом конкретном случае – задача весьма важная, и во многом определяющая технологические и эксплуатационные свойства готовой продукции. Одной из технологических характеристик литьевых подошвенных материалов на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов с латентным отвердителем является их реологическое поведение – свойство, от которого зависит текучесть и технологические процессы переработки полимеров [1-3].

В ходе эксперимента основным технологическим параметром была температура литья полимерных материалов. Реологические свойства бутадиен-стирольных термоэластопластов определяли в температурном интервале 150⁰–170⁰С, обеспечивающем наибольшую активность латентного отвердителя ЛО-3 (латентные отвердители – это соединения, проявляющие свою активность при повышенных температурах).

Для определения реологических свойств полимеров использовали пласмограф ротационного типа "Брабендер" (Германия).

В полимерную систему вводили латентный отвердитель (ЛО-3) от 1 до 5 массовых частей на 100 массовых частей полимера.

На рис.1 представлены результаты исследования влияния содержания латентных отвердителей на реологические свойства бутадиен-стирольных термоэластопластов. Как видно из рисунка, вязкость бутадиен-стирольных ТЭП снижается с введением латентного отвердителя ЛО-3. Для полимера ДСТ-30 вязкость снижается на 0,07·10⁴ Па·С (кривая 1), а для полимера Сибилен на 0,08·10⁴ Па·С (кривая 2) в пределах 3,0-3,5 массовых частей латентного отвердителя ЛО-3 на 100 массовых частей бутадиен-стирольных ТЭП. При исследовании деформационно-прочностных свойств данных полимеров выявлено, что при таком соотношении отвердителя и полимера достигаются наилучшие деформационно-прочностные показатели [4]. Снижение вязкости полимеров, в свою очередь, создает хорошие условия для их литья на обувных предприятиях, что способствует лучшему заполнению пресс-форм, и соответственно, повышению качества готовой продукции.

В работе была также исследована зависимость влияния времени пластикации на вязкость полимерных смесей с латентным отвердителем ЛО-3.

На рис. 2 представлены реокинетические кривые бутадиен-стирольных термоэластопластов с латентным отвердителем ЛО-3 в температурном интервале 150-170⁰С (оптимальная температура литья данных полимерных материалов). Как видно из рисунка, в течение 3 мин. вязкость полимерных материалов остается почти без изменения. В интервале времени до 6 мин. наблюдается повышение вязкости на 0,3·10⁴Па·С для полимера ДСТ-30 (кривая 1) и на 0,25·10⁴Па·С для полимера Сибилен (кривая 2). При

дальнейшем продолжении пластикации 9 мин. и выше происходит резкое повышение рабочей вязкости полимерных смесей. Исходя из вышесказанного процесс структурирования бутадиен-стирольных сополимеров с латентным отвердителем ЛО-3 можно разделить на три стадии.

$\eta, 10^4 \text{ Па}\cdot\text{С}$

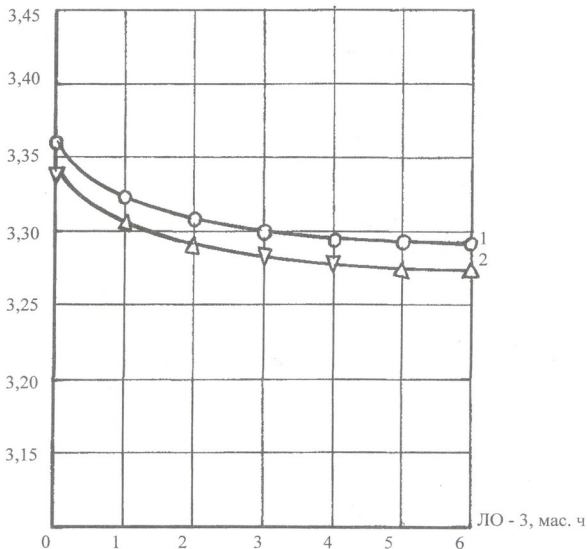


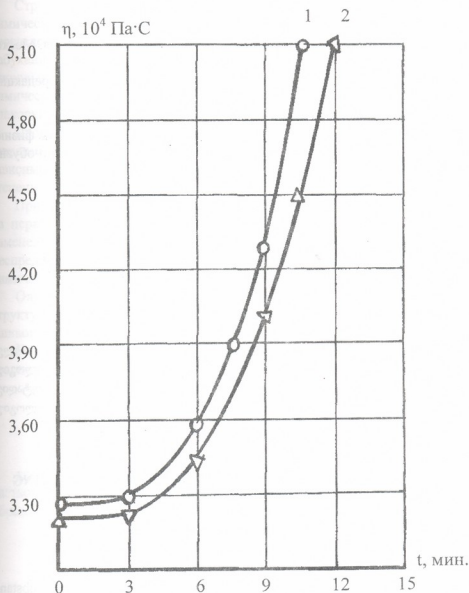
Рис. 1. Влияние содержания латентного отвердителя ЛО – 3 на вязкость бутадиен-стирольных термоэластопластов.
1 – ДСТ – 30, 2 – Сибилен

На первой стадии (до 3 мин.) происходит процесс активации латентного отвердителя ЛО-3 с образованием функциональных групп, которые при взаимодействии с бутадиен-стирольным термоэластопластом могут вызывать процесс структурирования полимеров.

На второй стадии (от 3 до 6 мин.) происходит процесс взаимодействия отвердителя с полимером, и как видно из рис. 2, вязкость материалов постепенно увеличивается. На этой

სტადიის პროცედირს პროცედირს რავტვლინა მარომოლეულ, ოხვავთვავოი ვეს ობჟემ მარიალა, ნო ობსუტვუთ ედინა ხიმიაქსეა სეკა.

ნა ტრეტჟეა სტადიის (9 მინ. ი ბოლეს) პროცედირს რესკო პოვთვლინე ვიკოსი პოლიმერნო მარიალოვ – ეთო უჟე ნოპოსედვთვთვო სვიაზანო ს პროცედირს სტრუქტურირვანია – ობრავონიემ პროსტრანსთვნი ხიმიაქსეა სეკის ი პოტერეი ტეკუქსეი პოლიმეროვ.



რის. 2. ვლინე ვრემეი პლასტიკაციის ნა ვიკოსე ბუტადიენ-სტიროლნო თერმოელასტოპლასთოვ ს ლატენტნო ობრავთვთვლო LO-3.
1 – დსტ-30, 2 – სიბილენ

Полученные закономерности позволяют сделать вывод, что бутадиен-стирольные термоэластопласты с латентным отвердителем ЛО-3 обладают лучшими реологическими и деформационно-прочностными свойствами, чем их серные вулканизаты. Кроме того, при серной вулканизации в полимерную систему требуется вводить замедлители подвулканизации, активаторы, ускорители вулканизации и другие агенты, что создает большие трудности в производстве синтетических материалов для низа обуви.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. Москва: "Химия", 1979, 302 с.
2. Фридман М.Л. В кн.: "Новое в реологии полимеров. (Под редакцией Г.В.Виноградова)". Москва: АН СССР, 1992, 296 с.
3. Shiga, Futura. Rubb. Chem. Techn., 1995, v. 58, p. 1-21.
4. Шаламберидзе М.М., Полухина Л.М. Влияние латентного отвердителя на физико-механические свойства бутадиен-стирольных сополимеров. Кожевенно-обувная промышленность, 2003, № 5, с. 33-34.

ლატენტურგამამყარებელიანი ბუტადიენ-სტიროლის
თერმოელასტოპლასტიკის რეოლოგიური თვისებების კვლევა
მერაბ შალამბერიძე, ზურაბ კოპალაძე, ნატალია ლომთაძე

რეზიუმე

სტატიაში გამოკვლეულია ლატენტური გამამყარებლის ЛО-3 შემცველობის გავლენა ბუტადიენ-სტიროლის თერმოელასტოპლასტიკის DST-30 და სიბილენის რეოლოგიურ თვისებებზე. გამოკვლეულია აგრეთვე ლატენტურგამამყარებელიანი (ЛО-3) ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების DST-30, და სიბილენის პლასტიკაციის დროის გავლენა რეოლოგიურ თვისებებზე.

RESEARCH OF REOLOGICAL PROPERTIES OF LATENTAL-SOLIDIFYING BUTADIENE-STYROLE THERMOELASTICPLASTS

Merab Shalamberidze, Zurab Kopaladze, and Natalia Lomtadze

SUMMARY

The article is about the investigation of the influence of the latent solidifier substance containing LO-3 on the reological quality of the thermoelasticplasts DST -30 and sibyllene. There is made investigation of the plastication time influence of the latent solidifying (LO-3) rubbers of the butadiene styrole DST-30 and sibyllene, on the reological qualities.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе

Кутаисский государственный университет им. А.Церетели

Структурированные бутадиен-стирольные каучуки, имеющие пространственную химическую сетку способны только к ограниченному набуханию и не могут быть переведены в растворенное состояние. Одной из количественных характеристик процесса набухания является степень набухания. Набухание структурированных бутадиен-стирольных каучуков в жидкостях зависит от следующих физико-химических факторов: химической природы полимера и растворителя, фазового состояния полимера, плотности упаковки макромолекул, плотности и густоты пространственной сетки, температуры и др.

Процесс набухания протекает во времени, кинетику этого процесса можно выразить зависимостью степени набухания от времени. Кинетические кривые выражают зависимость $\alpha = f(t)$, где α – степень набухания, t – время набухания. Предельная величина степени набухания называется равновесной степенью набухания.

При набухании трехмерной сетки структурированных бутадиен-стирольных каучуков на первой стадии происходит проникновение растворителя в клубок макромолекул и изменение свободной энергии вследствие смещения молекул полимера и растворителя. Беспредельному раздвижению цепей (растворению) препятствуют поперечные химические связи, соединяющие макромолекулы друг с другом.

Одной из количественных характеристик пространственной химической сетки структурированных бутадиен-стирольных каучуков является плотность межузловых шпиков макромолекул.

Плотность пространственной сетки структурированных каучуков определяется по теории равновесного набухания и с помощью уравнения Флори-Ренера [1-2]:

$$\frac{1}{\varphi_2} \left(\ln \frac{a_1}{1-\varphi_2} - \varphi_2 \right) = \chi + \frac{V_0 n_c}{\varphi_2} \left(\varphi_2^{1/3} - \frac{2}{f} \varphi_2 \right), \quad (1)$$

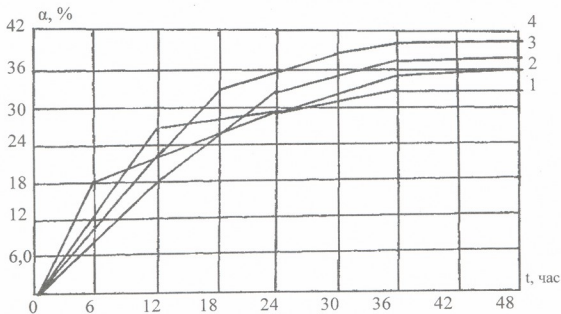
где a_1 – активность паров растворителя, для жидкости $a_1=1$; V_0 – молярный объем растворителя; f – функциональность узла сетки; φ_2 – объемная доля полимера в набухшем образце,

$$\varphi_2 = \frac{\rho_1 m}{\rho_1 m + \rho_2 \Delta W}, \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность растворителя и полимера соответственно; ΔW – количество поглощенного растворителя или его паров; m – навеска полимера; χ – константа Хаггинса – параметр взаимодействия полимер-растворитель; n_c – плотность сетки пространственно-структурированных полимеров.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые процесса набухания структурированных бутадиен-стирольных каучуков как с латентным отвердителем, так и серных вулканизатов в циклогексаноле (рис. 1) и в бензине (рис. 2). Как видно из кривых, равновесная степень набухания достигается после 36-40 часовой выдержки структурированных каучуков в растворителях. Беспредельному раздвижению цепей

(растворению) препятствуют поперечные химические связи, соединяющие макромолекулы друг с другом. Объем набухающей сетки стабилизируется, когда



ოსმოსიკური წნევა, რომელიც უწყობს ქსელის გაშვას, ბალანსირდება ქსელის დეფორმაციის ელასტიკური ძალით.

Рис. 1. Кинетика набухания структурированных бутадиен-стирольных каучуков в циклогексаноле. 1 – СКС – 30 АРК и 3 – СКС – 30 АРКМ-15, серный вулканизат, 2 – СКС – 30 АРК и 4 – СКС – 30 АРКМ-15 с латентным отвердителем ЛО-3

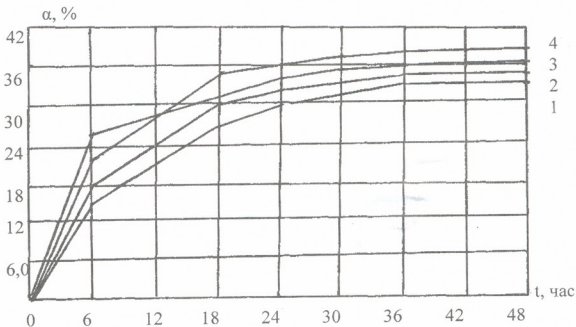




Рис. 2. Кинетика набухания структурированных бутадиен-стирольных каучуков в бензине. 1 – СКС – 30 АРК и 3 – СКС – 30 АРКМ-15, серный вулканизат, 2 – СКС – 30 АРК и 4 – СКС – 30 АРКМ-15 с латентным отвердителем ЛО-3

Плотность пространственной сетки рассчитали по уравнению Флори-Ренера. Для бутадиен-стирольных каучуков с латентным отвердителем ЛО-3 плотность сетки составляет $n_c=1,4-1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/мм³ и для серных вулканизатов соответствующих каучуков $n_c=1,2-1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/мм³.

Таким образом, как показали исследования, с применением латентных отвердителей ЛО-3 в бутадиен-стирольных каучуках образуется более гибкая пространственная сетка (так как латентный отвердитель ЛО-3 является отвердителем олигомерного типа), чем у серных вулканизатов соответствующих каучуков.

Рассмотренный метод позволяет достаточно точно описывать параметры пространственной химической сетки структурированных бутадиен-стирольных каучуков, характеризующие ее поведение в равновесных условиях. Количественные характеристики полученные в ходе эксперимента могут быть использованы для описания свойств реальных полимерных материалов сшитой структуры.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: "Наукова думка", 1979, 160 с.
2. *Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы (Перевод с английского Ковышиной Н.В.). Москва: "Мир", 1984, 327 с.

სტრუქტურული ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების სივრცული ბადის ფიზიკური პარამეტრების განსაზღვრა
მერაბ შალამბერიძე, ზურაბ კოპალაძე, ნატალია ლომთაძე

რეზიუმე

გამოკვლეულია ლატენტურგამაფარებლიანი ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების СКС-30АРК და СКС-30АРКМ-15 და შესაბამისი კაუჩუკების გოგირდოვანი ვულკანიზატების გაჯირჯების პროცესი ციკლოქსანოლში და ბენზოლში. განსაზღვრულია სტრუქტურული ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების სივრცული ბადის ფიზიკური პარამეტრები.

THE DEFINITION OF THE SPECIOUS NET PHYSICAL PARAMETERS OF THE STRUCTURED BUTADIENE-STYROLE RUBBERS

Merab Shalamberidze, Zurab Kopaladze, and Natalia Lomtadze

SUMMARY

This article is about investigation on the latent solidifical Butadiene - styrole rubbers SKS-30 ARK and SKS-30 ARK-15 and solidifying process of the suitable sulphuric vulcanizates of rubbers in cyclonexanole and benzole. Hereby is given definition of the physical parameters of the specious net of the structured Butadiene - styrole rubbers.



ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОСТИ И ПРИРОДЫ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕР РАЗДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ОТДЕЛЬНЫХ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ

Л.Г.Эприкашвили, Т.Н.Кордзахия, Н.В.Пирцхალავა, М.Г.Зауташвили, М.А.Дзаганია

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

Найдено, что наиболее четкое разделение смесей соединений, входящих в состав гомологического ряда предельных углеводородов нормального строения, имеет место на неполярной неподвижной жидкости, нанесенной на твердый носитель Целит-545, а соединений гомологического ряда одноатомных спиртов нормального строения – наоборот, на полярной неподвижной жидкости, нанесенной на твердый носитель Хроматон N-AW. Установлено, что для разделения смесей ароматических углеводородов целесообразно использование неполярной неподвижной жидкости, нанесенной на твердый носитель – Целит-545.

Полярность неподвижных жидких фаз, связанная с наличием в них различных функциональных групп, в основном, определяет характер их разделительной способности в газо-жидкостной хроматографии. Разделительная способность неподвижных жидкостей в процессе хроматографирования, в свою очередь, вызвана силами взаимодействия между молекулами растворенного компонента и жидкой фазы. Эти силы можно разделить на четыре типа: 1) силы между постоянными диполями анализируемого вещества и жидкой фазы (ориентационный эффект Кезома); 2) силы между постоянными диполями растворенного вещества и индуцированными диполями неподвижной фазы (индукционный эффект Дебая); 3) специфические и химические силы взаимодействия (водородная, донорно-акцепторная и другие виды связи); 4) силы, действующие между неполярными молекулами растворенного вещества и неполярными молекулами неподвижной жидкой фазы (дисперсионный эффект Лондона) [1]. Для полярных жидких фаз характерны все четыре из вышеперечисленных сил взаимодействия.

К неполярным неподвижным фазам относятся вещества, молекулы которых не содержат полярных функциональных групп, состоящие только из атомов углерода и водорода [2]. Для этих фаз, в основном, характерны взаимодействия, вызванные наличием дисперсионных сил. На неполярных жидких фазах обычно наиболее четко разделяются смеси, состоящие из неполярных соединений, при этом последовательность элюирования отдельных компонентов находится в соответствии с возрастанием их температур кипения и молекулярных масс. Как правило, такие фазы не являются селективными для веществ с одинаковыми или близкими температурами кипения [3]. Установлено также, что время удерживания полярных соединений закономерно возрастает с увеличением полярности неподвижной фазы, а время удерживания неполярных соединений, наоборот, возрастает с уменьшением полярности жидкой фазы [1]. Таким образом, можно сделать заключение, что степень полярности неподвижной фазы определяет ее селективность к определенным классам соединений.

Целью нашего исследования было определение возможности использования неполярных и полярных жидких фаз, характеризующихся хорошо выраженной селективностью для разделения в гомологических рядах различных соединений, отличающихся друг от друга на метиленовую группу.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили две неподвижные жидкости: неполярная – диметилсилоксановый каучук, (торговая марка SE-30) полярная –полиэтиленгликоль адипат (ПЭГА, торговая марка LAC-13R-741). В качестве растворителя этих фаз обычно используется хлороформ или толуол [4]. По данным [5] неподвижная жидкость ПЭГА является сильнополярной. По классификации Я.И.Яшина она может быть отнесена к III типу жидких фаз, имеющих локально сконцентрированные положительные и отрицательные заряды [6].

Эти неподвижные жидкости в количестве 15% (мас.) наносились соответственно на два твердых носителя диатомитового происхождения (зернение 0,25-0,315 мм): Целит-545 (США) и Хроматон-N-AW (Чехия), которые близки по физико-химическим характеристикам, но отличаются друг от друга некоторыми показателями. Так, эффективный радиус пор для Целита-545 равен 3.1 мкм, а для Хроматона N-AW – 6 мкм; общий объем пор соответственно равен 1.88 см³/г и 1.3 – 1.4 см³/г. Кроме того, для Хроматона N-AW характерна большая адсорбционная емкость, что приводит к образованию асимметричных пиков на хроматограммах, особенно в случае полярных соединений [7]. Эксперимент выполнялся на примере разделения модельных систем, состоящих из органических соединений следующих гомологических рядов:

- I. предельных углеводородов нормального строения (пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан);
- II. одноатомных спиртов нормального строения (метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол, гексанол, гептанол);
- III. ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол).

Эксперименты проводились в изотермическом режиме-нагрев хроматографической колонки – 100°C, испарителя 200°C; детектор-катарометр; газ-носитель – азот.

Для всех исследованных соединений было определено влияние природы (полярности) неподвижной жидкости и твердого носителя на следующие параметры: элюционные показатели (относительные времена удерживания t_R), коэффициенты асимметричности K_a , число теоретических тарелок в пересчете на один метр длины колонки N , коэффициенты разделения K_p и селективности K_c отдельных бинарных смесей, а также критерий равномерности разделения Δ многокомпонентных смесей каждой модельной системы, вернее гомологического ряда [8, 9].

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены величины относительных времен удерживания t_R , коэффициентов асимметричности кривых разделения K_a , а также число теоретических тарелок N в пересчете на один метр длины хроматографической колонки.

Использование такого показателя хроматографического процесса, как относительное время удерживания, объясняется тем, что он в меньшей степени зависит от условий эксперимента, а именно, от скорости газа-носителя, количества неподвижной фазы, длины хроматографической колонки и других параметров [10]. Им определяется только отношение констант распределения двух соединений между неподвижной фазой и потоком газа-носителя.



Таблица 1. Влияние природы неподвижной фазы на величины относительных времен удерживания (t'_R), исследуемых соединений, коэффициентов асимметричности (K_a) соответствующих пиков на хроматограммах и на эффективность хроматографической колонки (N^*). Температура нагрева хроматографической колонки 100°C.

Модельные системы	Неподвижная жидкость SE-30					
	Твердый носитель Целит-545			Твердый носитель Хроматон N-AW		
	t'_R	K_a	N	t'_R	K_a	N
I Предельные углеводороды нормального строения						
1. Пентан	1.00	1.00	2223	1.00	1.00	1756
2. Гексан	1.32	0.97	2279	1.33	0.95	2164
3. Гептан	1.90	0.95	2307	2.03	0.92	2207
4. Октан	2.97	0.90	2331	3.27	0.87	2236
5. Нонан	5.29	0.85	2358	5.82	0.75	2244
6. Декан	9.54	0.80	2401	10.51	0.70	2257
II Одноатомные спирты нормального строения						
1. Метанол	1.00	0.92	1458	1.00	0.95	1527
2. Этанол	1.16	0.87	1480	1.10	0.90	1578
3. Пропанол	1.18	0.80	1507	1.36	0.85	1589
4. Бутанол	1.68	0.75	1522	1.86	0.80	1605
5. Пентанол	2.75	0.70	1535	3.21	0.77	1620
6. Гексанол	4.71	0.68	1557	5.54	0.70	1646
7. Гептанол	8.59	0.60	1578	9.71	0.65	1661
III Ароматические углеводороды						
1. Бензол	1.00	1.00	2672	1.00	1.00	2666
2. Толуол	1.53	0.97	2696	1.60	0.95	2678
3. Этилбензол	2.50	0.93	2711	2.62	0.87	2696
Модельные системы	Неподвижная жидкость LAC-13R-741					
	Твердый носитель Целит-545			Твердый носитель Хроматон N-AW		
	t'_R	K_a	N	t'_R	K_a	N
I Предельные углеводороды нормального строения						
1. Пентан	1.00	0.80	1638	1.00	0.77	1629
2. Гексан	1.07	0.77	1664	1.09	0.75	1641
3. Гептан	1.24	0.75	1674	1.24	0.73	1669
4. Октан	1.63	0.72	1731	1.70	0.70	1709
5. Нонан	1.89	0.69	1818	1.98	0.67	1809
6. Декан	2.72	0.67	1863	3.19	0.65	1859
II Одноатомные спирты нормального строения						
1. Метанол	1.00	0.67	1491	1.00	0.70	1509
2. Этанол	1.14	0.65	1503	1.16	0.67	1531
3. Пропанол	1.64	0.63	1531	1.84	0.65	1558
4. Бутанол	2.68	0.60	1548	3.12	0.62	1564
5. Пентанол	4.55	0.57	1563	5.36	0.59	1581
6. Гексанол	7.77	0.55	1599	9.15	0.57	1629
7. Гептанол	14.54	0.53	1626	15.97	0.55	1633
III Ароматические углеводороды						
1. Бензол	1.00	0.87	2521	1.00	0.85	2494
2. Толуол	1.30	0.85	2532	1.62	0.83	2502
3. Этилбензол	2.11	0.82	2536	2.32	0.80	2532

* В пересчете на один метр длины хроматографической колонки

Сравнение этих величин для соединений гомологического ряда предельных углеводов нормального строения, хроматографируемых на полярных и неполярных жидких фазах, свидетельствует о том, что эти показатели занижены для полярных неподвижных фаз по сравнению с данными на неполярных фазах; причем разница особенно велика с утяжелением молекулярного веса соединения. Так, например, относительное время удерживания декана на неполярной фазе равно 9.54, а на полярной фазе 2.72; для гексана же соответственно 1.32 и 1.07. Таким образом, подтверждается закономерность, что неполярные жидкие фазы более избирательны относительно неполярных соединений [3].

Определенное влияние на этот показатель оказывает и природа твердого носителя. На Хроматон-N-AW, на обеих стационарных фазах, по сравнению с Целитом-545, величины относительных времен удерживания предельных углеводов несколько увеличены. Вероятно, это связано с адсорбционным эффектом, характерным для Хроматона-N-AW, ввиду большей адсорбционной активности и наличия широких пор.

Этот же эффект способствует образованию более асимметричных кривых разделения на обеих стационарных фазах, где в качестве твердого носителя используется Хроматон N-AW. Использование твердого носителя Целит-545, в случае разделения предельных углеводов способствует образованию более симметричных кривых разделения. Эффективность хроматографической колонки, заполненной неполярной жидкой фазой, как и следовало ожидать, повышена по сравнению с колонкой, заполненной полярной неподвижной фазой.

Для соединений гомологического ряда одноатомных спиртов нормального строения величины относительных времен удерживания повышены на полярной жидкой фазе из-за большой селективности этой фазы к полярным соединениям. Так, относительные времена удерживания на полярной фазе для спиртов в 5,3 – 9,4 раза выше, чем для соответствующих предельных углеводов с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле на этой же неподвижной фазе. На обеих стационарных фазах для одноатомных спиртов наблюдается большая асимметричность кривых разделения, чем для предельных углеводов. Эффективность хроматографических колонок понижена по сравнению с тем, что имело место при разделении предельных углеводов. Использование твердого носителя Хроматона N-AW способствует некоторому повышению эффективности для обеих стационарных фаз.

В случае ароматических углеводов для параметров, приведенных в таблице 1, не наблюдается четко выраженной зависимости от полярности неподвижной жидкости и природы твердого носителя. Под воздействием полярной фазы имеет место незначительный рост асимметричности кривых разделения. Эффективность хроматографических колонок, заполненных как полярной, так неполярной фазами, близка, даже несколько превосходит эффективность разделения предельных углеводов.

В таблице 2 приведены коэффициенты разделения K_p и коэффициенты селективности K_s отдельных бинарных смесей, входящих в состав трех гомологических рядов. Найдено, что бинарные смеси предельных углеводов наиболее четко разделяются на неполярных фазах, причем коэффициенты селективности возрастают с увеличением молекулярной массы углеводов и меняются в диапазоне от 0.26 – 0.28 до 0.58-0.61 в случае обоих твердых носителей. Для полярных фаз этот показатель несколько ниже – от 0.20-0.23 до 0.36-0.47. Бинарные смеси, состоящие из одноатомных спиртов нормального строения наоборот, лучше разделяются на полярных фазах. В этом случае, также как в случае предельных углеводов, коэффициенты селективности

растут с утяжелением молекул спиртов и меняются в диапазоне от 0.13-0.15 до 0.61-0.63, в то время как на неполярных фазах, коэффициенты селективности меняются в диапазоне от 0.00-0.13 до 0.54-0.58. Следует также отметить, что на неполярной фазе практически не разделяется бинарная смесь: метанол-этанол. В случае ароматических соединений, то здесь наблюдается разделение, с коэффициентом селективности в пределах 0.39-0.50. Незначительное преимущество имеет место при использовании в качестве неподвижной жидкости SE-30, нанесенной на оба твердых носителя: Целит-545 и Хроматон N-AW

Таб. 2. Коэффициенты разделения (K_p) и коэффициенты селективности (K_c) отдельных бинарных смесей. Нагрев хроматографической колонки – 100°C.

Бинарная смесь	Неподвижная жидкость SE-30				Неподвижная жидкость LAC-13R-741			
	Твердый носитель Целит-545		Твердый носитель Хроматон N-AW		Твердый носитель Целит-545		Твердый носитель Хроматон N-AW	
	K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c
I Предельные углеводороды нормального строения								
Пентан - Гексан	1.12	0.28	1.07	0.26	1.10	0.23	1.04	0.20
Гексан - Гептан	1.55	0.47	1.40	0.42	1.47	0.27	1.35	0.22
Гептан - Октан	1.84	0.52	1.65	0.47	1.70	0.29	1.58	0.24
Октан - Нонан	2.63	0.58	2.50	0.56	2.35	0.32	2.20	0.27
Нонан - Декан	3.43	0.61	3.18	0.58	3.37	0.47	3.09	0.36
II Одноатомные спирты нормального строения								
Метанол - Этанол	0.00	0.00	1.10	0.11	1.09	0.13	1.28	0.15
Этанол - Пропанол	1.18	0.13	1.36	0.21	1.30	0.36	1.40	0.45
Пропанол - Бутанол	1.30	0.29	1.45	0.32	1.42	0.48	1.63	0.50
Бутанол - Пентанол	1.97	0.48	2.06	0.54	2.06	0.53	2.25	0.55
Пентанол - Гексанол	2.37	0.52	2.43	0.56	2.85	0.57	3.14	0.58
Гексанол - Гептанол	2.55	0.54	3.58	0.58	3.24	0.61	3.74	0.63
III Ароматические углеводороды								
Бензол-Толуол	1.20	0.48	1.14	0.46	1.15	0.46	1.06	0.39
Толуол-Этилбензол	2.00	0.50	1.94	0.48	1.40	0.47	1.32	0.40

В таблице 3 приведены значения критериев равномерности разделения многокомпонентных смесей Δ , а именно, шестикомпонентной смеси, состоящей из предельных углеводородов, семикомпонентной смеси одноатомных спиртов и трехкомпонентной смеси ароматических углеводородов. Как и следовало ожидать, наиболее полное разделение смеси предельных углеводородов происходит на неполярной жидкости, нанесенной на твердый носитель Целит-545, что соответствует данным, приведенным в таблице 2.

Разделение семикомпонентной смеси одноатомных спиртов наоборот, лучше происходит на полярной жидкости, нанесенной на твердый носитель Хроматон N-AW, в то время как на неполярной жидкости, нанесенной на твердый носитель Целит-545 имеет место разделение только шестикомпонентной смеси, так как метанол и этанол на хроматограмме представлены единым пиком.

Tab. 3. Критерии равномерности разделения многокомпонентных смесей (Δ).
Температура нагрева хроматографической колонки - 100°C.

Многокомпонентные смеси	Неподвижная жидкость SE-30		Неподвижная жидкость LAC-13R-741	
	Твердый носитель Целит-545	Твердый носитель Хроматон-N-AW	Твердый носитель Целит-545	Твердый носитель Хроматон-N-AW
I Предельных углеводородов нормального строения (6-компонентов) пентан-гексан-гептан-октан-нонан-декан	0.18	0.16	0.16	0.12
II Одноатомных спиртов нормального строения (7 компонентов) метанол-этанол-пропанол-бутанол-пентанол-гексанол-гептанол	0.11*	0.15	0.14	0.19
III Ароматических углеводородов (3 компонента) бензол-толуол-этилбензол	0.35	0.29	0.28	0.22
IV Пентан – гексан – гептан	0.45	0.41	0.34	0.30
Пентанол-гексанол-гептанол	0.30	0.40	0.45	0.66

Трехкомпонентная смесь ароматических углеводородов наиболее четко разделяется на неполярной жидкости SE-30, нанесенной на твердый носитель Целит-545.

В этой же таблице 3 приведены результаты разделения трехкомпонентных смесей органических соединений с одинаковым числом атомов углерода в молекулах, а именно предельных углеводородов (пентан-гексан-гептан) и одноатомных спиртов (пентанол-гексанол-гептанол), то есть веществ, содержащих функциональные группы (-ОН) и не содержащих их. Как и в остальных случаях лучшее разделение предельных углеводородов имеет место на неполярной фазе, а спиртов - на полярной. Наиболее полное разделение характерное для спиртов, вероятно, можно объяснить специфическими взаимодействиями в системе спирты – концентрированные заряды полярной фазы [6].

Таким образом показано, что на разделение соединений различных гомологических рядов заметное влияние оказывает как полярность неподвижной жидкой фазы, так и природа твердого носителя.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газо-жидкостная хроматография, Ленинград: "Недра", 1966, 420 с.
2. Король А.Н. Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии, Москва: "Химия", 1985. 240 с.

* Разделяется только шестикомпонентная смесь: метанол + этанол элюируются одним пиком.

3. *Вяхрев Д.А., Шушунова А.Ф.* Руководство по газовой хроматографии, Москва: "Высшая школа", 1975, 302 с.
4. *Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии, Москва: "Мир", 1976, 200 с.
5. *Сакодынский К.И. и др.* Аналитическая хроматография Москва: "Химия", 1993, 464 с.
6. *Яшин Я.И.* Физико-химические основы хроматографического разделения, Москва: "Химия", 1976, 210 с.
7. *Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И.* Твердые носители в газовой хроматографии, Москва: "Химия", 1975, 200 с.
8. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию, Москва: "Химия", 1990, 351 с.
9. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии, Москва: "Мир", 1987, 260 с.
10. *Березкин В.Г.* Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография, Москва: "Знание" 1987, 48 с.

შპრავი თხევადი ფაზის კოლუმნის და მყარი სარჩუმის ბუნების ბავშვნა სხვადასხვა კომპოზიციური რიგის ნაერთების დაყოფაზე

ლუბა ეპრიკაშვილი, თეიმურაზ კორძაქია, ნინო ფირცხალავა, მარინე ზაუტაშვილი, მაია ძაგანია

რეზიუმე

ნაბონია, რომ ნორმალური აღნაგობის ნაჯერი ნახშირწყალბადების ნარეგების დაყოფა უფრო მკვეთრია არაპოლარულ უძრავ ფაზაზე, რომელიც დაფენილია მყარ სარჩულზე ცელიტი-545, ხოლო ნორმალური აგებულების ერთატომიანი სპირტების ნარეგები უკეთესედ იყოფა პოლარულ უძრავ ფაზაზე, რომელიც დაფენილია მყარ სარჩულზე ქრომატონი N-AW. დადგენილია, რომ არმატული ნახშირწყალბადების ნარეგების დასაყოფად მიზნშეწონილია, მყარ სარჩულზე ცელიტი-545 დაფენილი არაპოლარული უძრავი ფაზის გამოყენება.

INFLUENCE OF LIQUID PHASE POLARITY AND OF SOLID SUPPORTS NATURE ON INTENSITY OF SEPARATION FOR COMPOUNDS OF DIFFERENT HOMOLOGOUS SERIES

Luba Eprikashvili, Teimuraz Kordzakhia, Nino Pirtskhalava, Marine Zautashvili, Maia Dzagania

SUMMARY

It was proven that especially clear separation of mixtures of saturated normal hydrocarbons takes place on nonpolar stationary liquid coated on the solid support Celite-545. On the contrary, better separation of mixtures of monoatomic alcohols with normal structure takes place on polar liquid coated on solid support Chromaton N-AW. It was deduced that for separation of mixtures of aromatic hydrocarbons, it is appropriate to use nonpolar liquid that is coated on the solid support Celite-545.

КВАНТОВАЯ МОДЕЛЬ АДсорбЦИИ МНОГОАТОМНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОЙ ДИПОЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Т.А.Марсагишвили, Г.Д.Татишвили

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

Уровень развития фундаментальной химической науки, проблемы нанотехнологий, миниатюризация современных приборов для аналитических исследований зачастую требуют проведения детальных исследований сложных процессов, протекающих на границе раздела фаз: твердое тело – полярная жидкость. Изучение таких процессов в первую очередь связано с разработкой современных квантовых моделей для каждого из элементарных актов переноса заряда, которые в результате в сумме и обеспечивают протекание сложных процессов в гетерогенных системах.

В настоящей работе исследованы адсорбционные процессы на границе раздела фаз: твердое тело (металл) – полярная жидкость. Процессы адсорбции рассматриваются в рамках квантовой модели и в них принимают участие дипольные, поляризуемые многоатомные частицы со сложной структурой. Для учета влияния среды (электролита) на процесс адсорбции также принимается квантовая модель в приближении одностепенной функции Грина операторов поляризации среды.

В качестве нулевого приближения при аналитических расчетах кинетических параметров процессов адсорбции приняты соответствующие газофазные характеристики адсорбированной частицы на данной поверхности, которые могут быть получены либо квантовохимическими расчетами, либо в их качестве могут быть использованы экспериментальные значения соответствующих параметров.

В начальном состоянии гамильтониан системы имеет вид:

$$H^i = H_m^i + H_e^i + H_a^i + H_{im}^i + V^i \quad (1)$$

где H_m^i - гамильтониан среды, H_e^i - гамильтониан электрода, H_a^i - гамильтониан адсорбирующейся частицы, V^i - гамильтониан взаимодействия этой частицы с электродом, H_{im}^i - гамильтониан взаимодействия этой частицы со средой и электрода со средой.

Взаимодействие H_{im}^i можно выразить через поляризацию среды и напряженность электрического поля [1], создаваемого электродом и частицей. Под действием этого поля происходит поляризация среды, которая, в свою очередь, воздействует на электрод и частицу. Под действием поляризованной среды адсорбирующаяся частица дополнительно поляризуется и ее будет характеризовать не газофазное значение дипольных моментов химических связей и частот внутримолекулярных колебаний, а соответствующие значения дипольных моментов этих связей и частот внутримолекулярных колебаний в полярной среде.

С учетом этого можно получить некоторое выражение для взаимодействия H_{im}^i , которое позволяет получить характеристики поляризованных и сольватированных частицы и электрода. Если потенциал на электроде равен нулю, то сольватационный эффект поверхности будет мал, хотя он не нулевой из-за взаимной поляризации двух систем (электрод и частица), находящихся в контакте друг с другом. В этом случае, для исследования эффектов сольватации поверхности, необходимо учитывать распределение

электронной плотности металла вблизи поверхности. Соответствующая модельная функция для металлов или ионных кристаллов может быть представлена в виде некоторой затухающей функцией в направлении перпендикулярном поверхности электрода. Как правило, для гетерогенных процессов этим эффектом можно пренебречь. Ниже, для краткости, будем пренебрегать этим эффектом и сольватацией поверхности электрода и предполагаем, что электрод не заряжен.

Если напряженность электрического поля E , создаваемого адсорбирующейся частицей, разложить в ряд по нормальным координатам внутримолекулярных колебаний Q частицы и ограничиться линейным приближением по операторам нормальных координат, то можно ввести гамильтониан поляризованной сольватированной частицы [2] в виде:

$$H_{\alpha}^i = H_a^i + \sum_n d_n^i Q_n^{0i} + \sum_{m'} h_{m'}^{2i} Q_n^{0i} Q_{n'}^{0i} \quad (2)$$

величины d и h определены как:

$$d_n^i = \frac{1}{2} \left(E^0 g_{pp}^R \frac{\partial E^{0i}}{\partial Q_n^{0i}} + \frac{\partial E^{0i}}{\partial Q_n^{0i}} g_{pp}^R E^{0i} \right) \Big|_{Q_n^0=Q_n^0} ; \quad h_{m'}^{2i} = \frac{1}{2} \frac{\partial E^{0i}}{\partial Q_n^0} g_{pp}^R \frac{\partial E^{0i}}{\partial Q_{n'}^0} \Big|_{Q_n^0=Q_n^0} \quad (3)$$

где g – одночастичная функция Грина операторов поляризации среды.

Гамильтониан системы в начальном состоянии можно представить в виде:

$$H^i = H_m^i + H_c^i + H_a^i + V^i - \int \delta P(\vec{r}) \vec{E}^i(\vec{r}, Q) d\vec{r} + F_s^i \quad (4)$$

где

$$F_s^i = -\frac{1}{2} \int E_{\alpha}^0(\vec{r}, Q^0) g_{p\alpha p\beta}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) E_{\beta}^0(\vec{r}, Q^0) d\vec{r} d\vec{r}' \Big|_{Q_n^0=Q_n^0} \quad (5)$$

есть энергия сольватации адсорбирующейся частицы.

Это выражение учитывает эффекты пространственной дисперсии среды через зависимость от пространственных координат функции Грина. Такой подход позволяет вопрос относительно значения диэлектрической проницаемости на малых расстояниях решать посредством соответствующего моделирования функции Грина.

Гамильтониан адсорбирующейся частицы H_a^i может быть приведен к диагональному виду в некоторой системе координат, с равновесными длинами и частотами внутримолекулярных колебаний поляризованной сольватированной частицы.

По аналогии гамильтониана начального состояния записывается и гамильтониан конечного состояния H^f .

Предположим, что характер тепловых флуктуаций в процессе адсорбций не меняется. При этом гамильтониан среды, который фактически учитывает тепловые колебания среды в начальном и конечном состояниях вблизи соответствующих равновесных значений, будет иметь один и тот же вид ($H_m^i = H_m^f = H_m$).

Будем предполагать, что процесс адсорбции может быть описан в электронно-неадиабатическом приближении. Соответствующий переход для электронно-адиабатических процессов см. работу [1]. В этом приближении вероятность элементарного акта адсорбции запишем в виде:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} e^{\beta E_i} \sum_{m'} \left| \langle \Psi_i | V^i | \Psi_f \rangle \right|^2 \delta(E_m - E_{m'}) ; \quad \beta = 1/kT \quad (6)$$

где n, n' – квантовые числа колебательных состояний системы в начальном и конечном состояниях, F_i – свободная энергия системы в начальном состоянии; E_m, Ψ_i ; E_m, Ψ_f –

энергетический спектр и волновые функции в начальном и конечном состояниях соответственно, V^i - недиагональный элемент взаимодействия, приводящего к переходу, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Для описания электрода воспользуемся одноэлектронным приближением. При этом, в кондоновском приближении получается:

$$W_{if} = \frac{\beta L^2}{i\hbar} \int d\theta e^{i\beta V} \text{Sp} e^{-\beta(1-\theta)H^i} e^{-\beta\theta H^f} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) n_F(\varepsilon) e^{i\theta(\varepsilon - \varepsilon_F)} \quad (7)$$

где временная зависимость гейзенберговская и по электронам в электроде взято одночастичное представление. Здесь шпур берется по всем координатам системы, кроме электронных, контур интегрирования определим при взятии интеграла, ε - энергия электрона в электроде, n_F - функция распределения ферми, L - электронный резонансный интеграл для адсорбций, $\rho(\varepsilon)$ - плотность одноэлектронных уровней в электроде. Отсчет энергии производится от уровня ферми ε_F . Для большинства металлов $\rho(\varepsilon)$ медленная функция от $\varepsilon - \varepsilon_F$ (зависимость носит корневой характер). Учитывая, что n_F экспоненциально зависящая функция от $\varepsilon - \varepsilon_F$, интеграл по ε можно взять методом перевала:

$$W_{if} = \frac{\beta L^2}{i\hbar} \int d\theta e^{i\beta V} \text{Sp} e^{-\beta(1-\theta)H^i} e^{-\beta\theta H^f} \rho(\varepsilon^*) \Delta\varepsilon^* n_F(\varepsilon^*) \quad (8)$$

где ε^* точка, в которой подинтегральное выражение по ε достигает максимума, а $\Delta\varepsilon$ - эффективная ширина интеграла по энергиям. В нормальной области [3] ($\theta \approx 1/2$) $\Delta\varepsilon^* \approx \pi kT$, а в безактивационной области ($\theta \approx 0$), или в безбарьерной ($\theta \approx 1$) $\Delta\varepsilon \approx \pi kT / \sin(\pi\theta)$.

В общем виде выражение для вероятности можно записать:

$$W_{if} = \frac{\beta L^2(\varepsilon^*)}{i\hbar} \int d\theta e^{i\beta V} \frac{\rho(\varepsilon^*)}{\sin(\pi\theta)} \text{Sp} e^{-\beta(1-\theta)H^i} e^{-\beta\theta H^f} \quad (9)$$

Дальнейшее упрощение выражения W_{if} требует некоторых модельных предположений. Напряженность электрического поля $\vec{E}(\vec{r}, Q)$, входящую в выражениях для H^i (см. формулу 4) и H^f разложим в ряд по отклонениям нормальных координат внутримолекулярных колебаний сольватированной поляризованной частицы Q_s от соответствующих равновесных значений Q_{s0} . В результате чего получим:

$$H_{int}^{i,f} = H_{int}^{i_1,f_1} + H_{int}^{i_2,f_2}; \quad H_{int}^{i_1,f_1} = \int d\vec{r} \vec{P}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, Q_0) d\vec{r},$$

$$H_{int}^{i_2,f_2} = \int d\vec{r} \vec{v}_s^{i,f}(\vec{r}) \delta \vec{P}(\vec{r}) (Q_s^{i,f} - Q_{s0}^{i,f}); \quad v_s^{i,f}(\vec{r}) = \left. \frac{\partial E^{i,f}}{\partial Q_s} \right|_{Q_s=Q_{s0}^{i,f}} \quad (10)$$

где $H_{int}^{i_1,f_1}$ есть взаимодействия подярной среды со статическим полем частицы до и после перехода электрона соответственно (i и f), а $H_{int}^{i_2,f_2}$ - взаимодействия внутримолекулярных колебаний частицы с флуктуациями поляризации среды в начальном и конечном состояниях.

В выражении шпура в формуле (9) из гамильтонианов $H_a^{i,f}$, $H_{int}^{i_1,f_1}$ необходимо выделить гамильтонианы, описывающие трансляционное вращательное движение частицы как целой. При этом, будем предполагать, что движение носит классический характер. В результате, шпур (обозначим его через I) примет вид:

$$I(\vec{R}, \vec{\psi}) = \text{Sp} \left\{ \exp \left[-\beta \left(H_m + H_s^i(\vec{R}, \vec{\psi}) + F_s^i + H_{int}^i(\vec{R}, \vec{\psi}) \right) \right] S_{i_1} \cdot \right. \\ \left. \exp \left[\beta \theta \left(H_m + H_s^i(\vec{R}, \vec{\psi}) + F_s^i + H_{int}^i(\vec{R}, \vec{\psi}) \right) \right] \cdot \exp \left[-\beta \theta \left(H_m + H_s^f(\vec{R}, \vec{\psi}) + F_s^f + H_{int}^f(\vec{R}, \vec{\psi}) \right) \right] S_{i_2} \right\} \quad (11)$$

где $\vec{R}, \vec{\psi}$ - линейные и угловые координаты частицы, S_{i_1, i_2} - матрицы взаимодействий $H_{int}^{i_1, i_2}$.

Расчет функций I проводим для случая линейного приближения по $\nu_{i,f}$. Для чего S_2 -матрицы разлагаются в ряд до линейных членов, проводится факторизация по координатам среды и нормальных координат внутримолекулярных колебаний частицы. Если в процессе адсорбций внутримолекулярная структура частицы не меняется, то при описаний внутримолекулярных колебаний до и после перехода электрона можем использовать одну и ту же систему координат, и при расчетах можно пользоваться результатами работы [4].

После проведения расчетов по координатам и подстановки полученных результатов в выражении для вероятности адсорбций (9), останется взятие интеграла по θ , при чем обычно применим метод перевала, хотя для каждого конкретного случая применимость метода необходимо проверить.

Для простоты, окончательный результат представим в предположении, что частица имеет нулевой равновесный дипольный момент. При этом в соответствующих выражениях необходимо учитывать только кулоновские поля частицы до и после перехода электрона. Если, к тому же, производная дипольного момента частицы мала, выражение для вероятности адсорбции существенно упрощается и имеет вид:

$$W_{if} = \frac{|L|^2}{\sqrt{\Phi^i}} \exp \left[-\beta \theta^* \Delta F - \Psi^m(\vec{R}, \vec{\psi}; \theta^*) - \sum_k \beta E_{r_k} \frac{\theta^* (1 - \theta^*) \omega_k^i \omega_k^f}{\left[(\omega_k^i)^2 (1 - \theta^*) + (\omega_k^f)^2 \theta^* \right]^2} \right] \cdot \\ \cdot \prod_k \left(\frac{\omega_k^i}{\omega_k^f} \right)^{-\theta} \left(\sum_k \frac{2\sqrt{E_{r_k} \omega_k^i}}{\omega_k^f} \right)^{-\theta} \prod_s \frac{\omega_s^i}{\sqrt{(1 - \theta^*) (\omega_s^i)^2 + \theta^* (\omega_s^f)^2}} \cdot \frac{2\sqrt{2E_{r_s} \omega_s^i} \theta^* (\omega_s^f)^2}{\left[(1 - \theta^*) (\omega_s^i)^2 + \theta^* (\omega_s^f)^2 \right]^{3/2}} \quad (12)$$

где Φ^i - вторая производная по θ от функции в фигурных скобках, ΔF - изменение свободной энергии, E_r - энергия реорганизации, ω - частота внутримолекулярных колебаний частицы.

Соответствующее уравнение для определения θ^* имеет вид:

$$\beta \Delta F + \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{\psi}; \theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_s \left[\beta E_{r_s} \frac{\omega_s^i \omega_s^f \theta (1 - \theta)}{(\omega_s^i)^2 (1 - \theta) + (\omega_s^f)^2 \theta} \right] = 0 \quad (13)$$

Полученные выше соотношения позволяют исследовать адсорбционные процессы для довольно таки большого числа моделей. Обобщения для ряда моделей, в частности для переноса электрона с частицы на электрод, для случая заряженных электродов, для полупроводниковых электродов (интегрирование по энергиям ϵ в формуле (7) необходимо проводить по границам зоны проводимости и валентной зоны), не представляет труда. Так же возможен учет некондоновских эффектов для частиц с малым ν , эффектов агармоничности (для тех потенциалов, для которых известен вид матриц плотности ρ^i, ρ^f).



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика химических реакций в полярных растворите-лях. В кн.: "Итоги науки и техники. Физическая химия, Кинетика". Москва: ВИНТИ, 1973, т.2., с. 5-209.
2. Marsagishvili T.A., Machavariani M.N. Free Energies of the Polyatomic Polarizable Dipole Active Particles in Polar Media. Phys. Stat. Sol. (b), 1989, v. 154, №1.
3. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика химических реакций в растворе. В кн.: "Итоги науки и техники. Физическая химия, Кинетика". Москва: ВИНТИ, 1973, т.5., с. 5-223.
4. Marsagishvili T.A., Machavariani M.N. Электронный перенос в конденсированных системах при учете взаимодействия колебания реагентов с поляризацией среды. Хим. физика, 1989, т. 8, №1, с. 49-58.

მეტალის ზემოპირზე მრავალბატომიანი პოლარიზებადი დიპოლური ნაწილაკის აღსორბციის კვანტური მოდელი
თამაზ მარსაგიშვილი, გრიგოლ ტატიშვილი

რეზიუმე

შესწავლილია აღსორბციული პროცესები ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე: მყარი სხეული (მეტალი) – პოლარული სითხე. ეს პროცესები განხილულია კვანტური პროცესების ჩარჩებში და მათში მონაწილეობას იღებენ რთული სტრუქტურის მქონე დიპოლური, პოლარიზებადი, მრავალბატომიანი ნაწილაკები. აღსორბციის პროცესებზე გარემოს (ელექტროლიტი) ზემოქმედების გასათვალისწინებლად ასევე გამოყენებულია კვანტური მოდელი გარემოს პოლარიზაციის ოპერატორებზე აგებული ერთნაწილაკიანი გრინის ფუნქციების მიახლოებაში. მიღებულია ანალიზური გამოსახულებები აღსორბციის პროცესების კინეტიკური მახასიათებლებისათვის. ამ გამოთვლების დროს ნულოვან მიახლოებად გამოიყენება მოცემულ ზედაპირზე აღსორბირებული ნაწილაკის გაზოფაზური მახასიათებლები, რომლებიც მიღებული არიან კვანტურქიმიური გამოთვლებით, ან შესაბამის პარამეტრთა ექსპერიმენტულად მიღებული მნიშვნელობები.

QUANTUM MODEL OF POLYATOMIC POLARIZABLE DIPOLE PARTICLE
ADSORPTION ON METAL SURFACE

Tamaz A. Marsagishvili, Grigol. J. Tatishvili

SUMMARY

Adsorption processes on the interface: solid (metal) – polar liquid has been studied. These processes are considered in the framework of quantum model. Polyatomic polarizable dipole particle of complete structure participate on this processes. Quantum model of medium polarization operators one-particle Green function approximation is used also for consideration of medium (electrolyte) influence on adsorption processes. Analytic expressions for kinetic characteristics of adsorption processes are obtained. During these calculations gasphase characteristics of the particle adsorbed on given surface are applied as zero approximation. These characteristics are obtained by quantum-chemical calculations or are used experimentally obtained values of corresponding parameters.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОГО ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА С УЧАСТИЕМ ПОЛЯРИЗУЕМЫХ МНОГОАТОМНЫХ ЧАСТИЦ

Т.А.Марсагишвили, Г.Д.Татишвили

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

Рассмотрены процессы переноса заряда в гетерогенных системах. Рассчитана плотность тока для процессов переноса заряда через границу раздела фаз с участием многоатомных дипольных поляризуемых частиц при учете взаимодействия внутримолекулярных колебаний частиц с флуктуациями поляризации электролита. Электролит описывается с помощью температурных функций Грина операторов поляризации. Получены аналитические выражения для кинетических параметров процесса.

Кинетические исследования элементарного акта гетерогенных процессов переноса заряда существенны для огромного числа процессов и представляют интерес как с точки зрения фундаментальных научных исследований, так и для практики, для тех или иных технологий. Одним из важных сегментов, где используются результаты изучения гетерогенных процессов переноса заряда, большое число всевозможных приборов. Миниатюризация измерительных приборов, основанных на использовании процессов переноса через границу раздела фаз, приводит к необходимости разработки математических моделей для гетерогенных процессов с максимальным учетом возможности теории.

В представленной работе рассматривается кинетика элементарного акта процесса переноса заряда через границу раздела фаз с участием дипольных поляризуемых многоатомных частиц. Для определенности рассматривается процесс переноса электрона с металлического электрода на частицу в растворе электролита с предположением, что в одном элементарном акте участие принимает одна восстанавливающаяся частица.

В соответствии с общей теорией процессов переноса заряда, плотность катодного тока запишется в виде:

$$I_c = e \frac{N_0}{S} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) n_f(\varepsilon) W_c(\varepsilon), \tag{1}$$

где N_0 - число восстанавливающихся частиц некотором объеме V_0 (N_0/V_0 - объемная концентрация частиц), S - площадь поверхности электрода, $\rho(\varepsilon)$ - плотность одноэлектронных состояний в электроде, $n_f(\varepsilon)$ - Фермиевская функция распределения электронов, а $W_c(\varepsilon)$ - вероятность элементарного акта переноса электрона с энергетического уровня с энергией ε на частицу в единицу времени. Интегрирование по ε проводится по всему энергетическому спектру электрода.

Вероятность элементарного акта переноса электрона с электрода на частицу согласно работы [1] имеет вид:

$$W_c(\varepsilon) = \frac{\beta}{i} e^{\beta F_i} \int d\theta \mathcal{D}p \left[e^{-\beta(1-\theta)H_i} L e^{-\beta\theta H_f} \right]; \quad \beta = 1/kT \tag{2}$$

Здесь H_i и H_f гамильтонианы начального и конечного состояний системы, F_i - свободная энергия начального состояния, включая энергию электрона на электроде и иона в растворе электролита, L - электронный резонансный интеграл перехода электрона



с электрода на частицу. Контур интегрирования проходит параллельно мнимой оси в полосе $0 < \text{Re } \theta < 1$.

Из гамильтониана начального состояния H_i и соответствующей свободной энергии F_i выделим энергию электрона ε , отсчитанную от энергии Ферми ε_F :

$$H_i = \varepsilon - \varepsilon_F + H_{if} ; \quad F_i = \varepsilon - \varepsilon_F + \varepsilon_{if} ; \quad (3)$$

и выражение для плотности тока представится в виде:

$$I_c = e \frac{N_0}{S} \int_{C_0} d\theta \text{Sp} \left[e^{-\beta(1-\theta)H_{if}} L e^{-\beta H_i} L \right] \frac{\beta}{i} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} n_F(\varepsilon). \quad (4)$$

При проведении аналитических расчетов плотности тока, сначала проводится интегрирование по энергиям ε . Для металлов зависимость плотности одноэлектронных состояний $\rho(\varepsilon)$ как функция от энергии ведет себя как медленноменяющаяся функция (например, в модели свободных электронов зависимость ρ от ε носит корневой характер).

Предположим, что зависимость электронного резонансного интеграла L от энергии ε носит слабый характер. Как правило, для металлов это приближение выполняется достаточно хорошо. При этом, интегрирование по ε в (4) можно провести приближенно методом перевала. В этом случае можно показать, что:

$$I_c = e \frac{N_0}{S} \frac{\beta}{i} e^{\beta \varepsilon^*} \int_{C_0} d\theta \rho(\varepsilon^*) \text{Sp} \left[e^{-\beta(1-\theta)H_{if}} L(\varepsilon^*) e^{-\beta H_i} L(\varepsilon^*) \right] \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon^* e^{\beta(\varepsilon^* - \varepsilon_F)} n_F(\varepsilon^*), \quad (5)$$

где ε^* – точка, в которой выражение по ε достигает максимума.

Для дальнейших расчетов необходимо выделить движение вдоль трансляционно-вращательных координат восстанавливающейся частицы, которое опишем в классическом приближении. Берется модель, в которой концентрация восстанавливающихся частиц зависит только от координаты X , перпендикулярной поверхности электрода. Расчеты могут быть сделаны для конкретных моделей. В частности, для классического приближения по внутримолекулярным колебаниям частиц для плотности катодного тока получаем (интегрирование по θ проводится методом перевала):

$$I_c = \frac{e\pi\sqrt{2\pi}}{\sqrt{|\Psi''_{\theta\theta}|}} \int dX d\Psi C_0(X, \Psi) \rho(\varepsilon^*(\theta^*)) L(X, \Psi, \varepsilon^*(\theta^*))^2 \prod_{n=1}^N \frac{\omega_n^i}{\sqrt{(1-\theta^*)(\omega_n^i)^2 + \theta^*(\omega_n^i)^2}} \cdot \\ \cdot \left\{ 1 + \sum_{k=1}^N \left[G_k(X, \Psi) + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(X, \Psi) \right] (\beta\theta^* - F_{\omega}(\theta^*)) \sqrt{2E_{rk}} \omega_k^i \frac{\theta^*(\omega_k^f)^2}{\left[(1-\theta^*)(\omega_k^i)^2 + \theta^*(\omega_k^i)^2 \right]^{3/2}} \right\} \cdot \\ \cdot \exp \left\{ -\ln[\sin(\pi\theta^*)] - \theta^* \ln \prod_{n=1}^N \frac{\omega_n^f}{\omega_n^i} - \beta\theta^* \Delta F(X, \Psi) - \beta\theta^* \Delta I_{F0} + e\eta - \Psi^m(X, \Psi; \theta^*) - \right. \\ \left. - \beta \sum_{n=1}^N E_m \frac{\theta^*(1-\theta^*) \omega_n^i \omega_n^f}{(1-\theta^*)(\omega_n^i)^2 + \theta^*(\omega_n^i)^2} - \theta^* \ln \left[1 + \sum_{k=1}^N \left(G_k(X, \Psi) + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(X, \Psi) \right) \frac{\sqrt{2E_{rk}} \omega_k^i}{\omega_k^f} \right] \right\}$$

Здесь функции - Ψ^m , G , \bar{G} имеют вид:

$$\Psi^m(X, \Psi; \theta) = E_r^m(X, \Psi) \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2} f(\omega) \frac{\text{sh}[\beta \hbar \omega(1-\theta)/2] \text{sh}[\beta \hbar \omega \theta/2]}{\text{sh}[\beta \hbar \omega/2]},$$

$$G_k = \int d\vec{r} d\vec{r}' \left. \frac{\partial E_\alpha(\vec{r})}{\partial q_k} \right|_{q_k=0} g_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega=0) \Delta E_\beta(\vec{r}'); \quad \bar{G}_k = \Delta E g \left. \frac{\partial E}{\partial q_k} \right|_{q_k=0} = 0, \quad (7)$$

где E_r^m - энергия реорганизации, ΔE - изменение напряженности электромагнитного поля в ходе процесса переноса заряда.

В (6) Ψ представляет собой набор углов, определяющих пространственную ориентацию реагирующей частицы относительно поверхности электрода. В качестве этого набора для описания ориентации частицы можно использовать три угла Эйлера. Точка перевала θ^* по θ определяется из уравнения:

$$\beta \Delta F + \beta E_r^m(X, \Psi) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} f(\omega) \text{sh} \frac{\beta \omega(1-2\theta)}{2} \cdot \text{sh}^{-1} \frac{\beta \omega}{2} + \beta \sum_{m=1}^N E_\alpha \omega_k^i \omega_k^f \frac{(1-\theta)^2 (\omega_k^i)^2 - \theta^2 (\omega_k^f)^2}{(1-\theta)^2 (\omega_k^i)^2 + \theta^2 (\omega_k^f)^2} +$$

$$+ \sum_{k=1}^N \ln \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} + \ln \left[1 + \sum_{k=1}^N \left(G_k(X, \Psi) + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(X, \Psi) \right) \frac{\sqrt{2E_\alpha \omega_k^i}}{\omega_k^f} \right] + \pi \text{tg}(\pi \theta) = 0$$

$\Psi_{\theta\theta}''$ - вторая производная по θ от выражения в фигурных скобках в (6).

Если значения производных дипольных моментов восстанавливающейся частицы до и после перехода электрона малы и можно пренебречь взаимодействиями H_{int}^1 и H_{int}^2 , то расчет плотности катодного тока I_c нетрудно провести не прибегая к классическому приближению по внутримолекулярным колебаниям частицы. Для этого необходимо ввести матрицы плотности ρ_i и ρ_f , от координат Q и Q' перейти к полусумме и к полуразности их $-\xi$ и η . Интегрирование по ξ и η приводит к результату (остающейся интеграл по θ тоже берется методом перевала):

$$I_c = \int dX d\Psi C_0(X, \Psi) \sqrt{\frac{2\pi}{|\Psi_{\theta\theta}''|}} e^{\pi \frac{\rho[\varepsilon^*(\theta^*)]}{\sin(\pi\theta^*)}} \left| L(X, \Psi, \varepsilon^*(\theta^*)) \right| \cdot$$

$$\bullet \exp[-\beta \theta^* (e\eta + \Delta I_{F0} + \Delta F(X, \Psi)) - \Psi^m(X, \Psi; \theta^*) - \Psi^p(\theta^*)]$$

где перевальная точка θ^* определяется из соотношения:

$$\pi \text{tg}(\pi \theta) + \beta [e\eta + \Delta I_{F0} + \Delta F(X, \Psi)] + \frac{d\Psi^m(X, \Psi; \theta)}{d\theta} + \frac{d\Psi^p(\theta)}{d\theta} = 0, \quad (10)$$

$\Psi_{\theta\theta}''$ - вторая производная по θ от функции $\Psi(\theta) = \Psi^m(X, \Psi; \theta) + \Psi^p(\theta) + \ln[\sin(\pi\theta)]$.

После перехода электрона из начального i в конечное f состояние происходит перераспределение плотности заряда системы и релаксация по координатам \vec{R} и Ψ в равновесное состояние. Этот процесс представляет интерес с точки зрения возможного низкочастотного электромагнитного излучения, регистрация которого позволяет получить дополнительную информацию относительно свойств исследуемой системы.

Неравномерное движение частицы как целой может привести к электромагнитному излучению, интенсивность которой пропорциональна количеству элементарных актов переноса заряда в единицу времени и, следовательно, плотности тока в системе.

Выражение вектор-потенциала для электромагнитного излучения можно привести лишь для конкретных моделей, который будет иметь вид: некоторый структурный фактор, связанный в основном с геометрическими размерами гетерогенной системы и свойствами двойного электрического слоя, умноженный на вероятность переноса электрона [2].

При рассмотрении конкретных процессов необходимо учитывать ряд факторов, но в любом случае, для расчета полной интенсивности излучения, необходимо проводить интегрирование по начальным координатам излучающих частиц с учетом наличия или отсутствия у частицы начальной скорости в момент начала излучения.

Расчет вектор-потенциала электромагнитного излучения следует проводить отдельно для каждого типа частиц и процессов, а затем, в соответствии с принципом суперпозиции, определить суммарное поле.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М.* Кинетика гетерогенных химических реакций в растворе. В кн.: Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Москва: ВИНТИ, 1978, т.5, с.5-223.
2. *Марсагишвили Т.А., Татишвили Г.Д.* К теории электромагнитного излучения диапазона радиоволн в нестационарных гетерогенных системах. Поверхность, 1993, № 5, с. 9-14.

მრავალატომიანი პოლარიზებადი ნაწილაკების მონაწილეობით მუხტის გადატანის კომპარატიული ელემენტარული აქტის კინეტიკა
 თამაზ მარსაგიშვილი, გრიგოლ ტატიშვილი

რეზიუმე

განხილულია ჰეტეროგენულ სისტემებში მუხტის გადატანის პროცესები. ნაწილაკების შიდამოლეკულური რხევების და ელექტროლიტის პოლარიზაციის ფლუქტუაციების ურთიერთქმედების გათვალისწინების შემთხვევაში გამოთვლილია დენის სიმკვრივე მრავალატომიანი დიპოლური პოლარიზებადი ნაწილაკების მონაწილეობით ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მუხტის გადატანის პროცესებისთვის. ელექტროლიტი აღწერილია პოლარიზაციის ოპერატორებზე აგებული ტემპერატურული გრინის ფუნქციების მეშვეობით. პროცესის კინეტიკური პარამეტრებისთვის მიღებულია ანალიზური გამოსახულებები.

KINETICS OF THE HETEROGENEOUS ELEMENTARY ACT OF CHARGE TRANSFER WITH PARTICIPATION OF POLARIZABLE MULTINUCLEAR PARTICLES

Tamaz A. Marsagishvili, Grigol D. Tatishvili

SUMMARY

Charge transfer processes in heterogeneous systems are considered. Current density is calculated for charge transfer processes through the interface with participation of polyatomic dipole polarized particles with consideration of interaction intramolecular vibrations of the particles with fluctuations of electrolyte polarization. Electrolyte is described with the help of temperature Green Functions of polarization operators. Analytic expressions for kinetic parameters of the process are obtained.

KINETICS OF TRIAMYLARSENITE TRANSESTERIFICATION

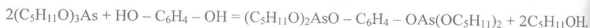
Kakhaber Sulaberidze, George Bezarashvili, Sophio Tsirekidze, Roman Gigauri, Zurab Dzotsenidze

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

The reaction between Triamylarsenite and 1,4-dioxibenzene under nonisothermal conditions (434K- 478K) and stoichiometric relationship of reactant amounts was studied by means of kinetic experiment realization. The process was being observed using a volumetric method via distillation of the by-product (Amyl alcohol). The reaction rate values were determined by the method of graphical differentiation of the kinetic curve obtained. Specific kinetic equations describing the dependence of the depth of chemical conversion on time under the given experimental conditions are presented. The numerical value of the rate constant of the transesterification reaction is as follows: $k = 1.41 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

One of the most significant problems of chemical kinetics is the quantitative description of various chemical processes proceeding in time [1,2]. From this viewpoint the study of complex reactions taking place in liquid phase is particularly urgent because for many of them reliable numerical values of kinetic parameters have not been yet determined [3]. The present work is devoted to the investigation of the liquid-phase process of tributylarsenite and 1,4-dioxibenzene interaction. The reactions of the above mentioned type are frequently used to obtain arsenic substituting organic compounds. However, from the viewpoint of chemical kinetics these processes are not studied sufficiently [4-8].

The reaction was carried out under condition of stoichiometric relationship of reactant amounts. The stoichiometric equation of the process is as follows:



The reaction mixture was placed in a distilling flask, which was connected with a graduated receiver equipped with a reflex condenser. The observation of the reaction course in time was realized according to the growth of condensate (amyl alcohol as by-product) amount in the receiver. In the course of reaction the temperature of reaction mixture was increasing from 407 K to 468 K; at the same time, the volume of liquid phase in the distilling flask remained almost unchanged.

The results obtained are illustrated in Figures 1 and 2. In Fig. 1 the curve (1) shows the variation of x - depth of chemical conversion to time - t , and in Fig. 2 the growth of temperature - T in the course of the reaction is presented.

The rate of chemical reaction (ω) in the given case can be expressed in the form of the following differential equation [1,3]:

$$\omega = dx/dt = k_0 (C_0 - x)^m e^{-E/RT}, \quad (1)$$

wherein C_0 denotes the initial molarity of hydroquinone in liquid phase (interaction mixture); m is the overall order of the reaction, E is the activation energy and R is the gas constant in energy units. k_0 - coefficient of proportionality corresponds to the preexponent factor in Arrhenius equation.

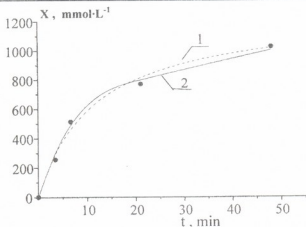


Fig. 1. Variation of the depth of chemical conversion relative to time in conditions of stoichiometric relation. Initial composition of reaction mixture: $2,544 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{As} + 1,272 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. (1) – experimental data, (2) – the curve plotted by equation (5).

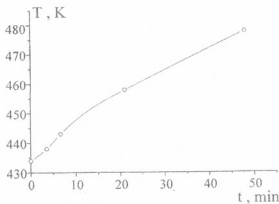


Fig. 2. Temperature variation in the course of reaction under conditions of stoichiometric relation

By graphical differentiation of experimental curve №1 (Fig. 1) the numerical values of the process rate (ω) have been determined for different time moments (the results obtained are presented in Fig. 3).

In order to establish the overall kinetic order, proportionality coefficient and activation energy, the reduction of equation (1) to the linear has been performed with its presentation in a logarithmic form:

$$\lg \omega = \lg k_0 + m \lg (C_0 - x) - E/(2.3RT). \quad (2).$$

In accordance with equation (2) the experimental data represented in Figures 1 and 2 were processed using the statistical method of two – factorial linear regression analysis [9] (the main factors were the values $\lg(C_0 - x)$ and $10^3/T$). It has been proved that the activation energy of the reaction in question is approximately equal to zero ($E \approx 0$). Therefore one may write:

$$\lg \omega = \lg k_0 + m \lg (C_0 - x). \quad (3)$$

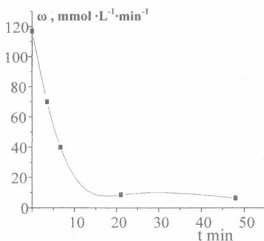


Fig.3. Kinetic curve of the reaction rate variation in conditions of stoichiometric relation of reagents concentrations

The results obtained were processed using the statistical method of one – factorial regression analysis [9] (the main factor was the value $\lg(C_0 - x)$). The results of calculations are given below; corresponding standard deviations are indicated as well:

$$\begin{aligned} \lg k_0 &= -3,85; & m &= 1,91; \\ S(\lg k_0) &= 0,43; & S(m) &= 0,15; \end{aligned}$$

From the results obtained it may be stated that $k_0 = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $m \approx 2$.

With account of the obtained data differential equation (1) takes the following specific form:

$$dx/dt \approx 1,41 \cdot 10^{-4} (C_0 - \chi)^2, \quad \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}. \quad (4)$$

Integration of equation (4), under initial condition $\chi = 0$ when $t=0$, yields the following expression:

$$\chi/(C_0 - \chi) = (kC_0)t. \quad (5)$$

This relationship is confirmed by our experimental data (Fig. 4).

From equation (4) we find

$$\chi(t) \approx \frac{(kC_0^2)t}{1 + (kC_0)t} = \frac{228,13 \cdot t}{1 + 0,18 \cdot t}, \quad \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (6)$$

With the aid of this expression numerical values of $x(t)$ function were calculated for different time moments. The obtained results are illustrated in Fig. 1 by curve 2. As

shown in the Figure, theoretical curve $x(t)$ corresponds to the experimental data with satisfactory precision in time interval $0 < t < 50$ min.

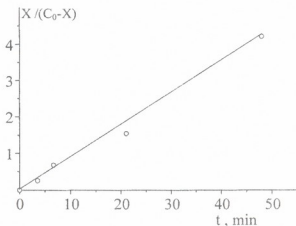


Fig. 4. Changes in the quantity of $\chi/(C_0-\chi)^{-1}$ with time in conditions of stoichiometric relation of reagents concentrations

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Wright M. R. Introduction to Chemical Kinetics. N-Y: Willey, 2004, 462 p.
2. Masel K.J. Chemical Kinetics and Catalysis. N-Y: Willey, 2001, 968 p.
3. Connors R.A. Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in Solutions. N-Y: Willey, 1996, 480 p.
4. ნინიასვილი ნ.ტ., კეკენაძე მ.გ., ძოციანიძე ზ.გ., ბეზარაშვილი გ.ს., გიგაური რ.დ. Georgian Engineering News, 2001, №4, p. 99-103.
5. სულაბერიძე კ.ტ., ბეზარაშვილი გ.ს., ძოციანიძე ზ.გ., გიგაური რ.დ. Georgian Engineering News, 2002, № 3, p. 134-136.
6. Niniasvili N., Kekenadze M., Dzotsenidze Z., Gigauri R., Bezarashvili G. Bull. Georg. Acad. Sci., 2002, v. 166, № 3, p. 505-507.
7. Sulaberidze K., Dzotsenidze Z., Bezarashvili G., Gigauri R. Bull. Georg. Acad. Sci., 20023, v. 167, № 1, p. 81-83.
8. Касрадзе Х.А., Русия М.Ш., Бездарашвили Г.С., Дзотсенидзе З.Г., Гигаური Р.Д. Georgian Engineering News, 2004, № 1, p. 92-94.
9. Sebor G.A.F., Lee A. J. Linear Regression Analysis. N-Y: Willey, 2003, 582 p.

ტრიამილარსენიტის ბაღაქთერმის კინეტიკა

კახაბერ სულაბერიძე, გიორგი ბეზარაშვილი, სოფიო ცირეკიძე, რომან გიგაური,
ზურაბ ძოწენიძე

რეზიუმე

კინეტიკური ექსპერიმენტის ჩატარების გზით შესწავლილი იქნა ტრიამილარსენიტსა და 1,4-დიოქსიბენზოლს შორის არაიზოთერმულ პირობებში (434-478K) მიმდინარე რეაქცია, რეაგენტთა რაოდენობების სტექიომეტრული თანაფარდობისას. პროცესზე დაკვირვება ზორციელდებოდა კოლუმეტრული მეთოდის გამოყენებით თანაური პროდუქტის (ამილის სპირტის) გადადენის გზით. რეაქციის სიჩქარის მნიშვნელობები ისაზღვრებოდა კინეტიკური მრუდის გრაფიკული დიფერენცირების მეთოდით. დაზუსტებულია კინეტიკური განტოლებანი, რომლებიც აღწერენ მოცემული ექსპერიმენტის პირობებში ქიმიური გარდაქმნის სიღრმის დროზე დამოკიდებულებას. განსაზღვრულია გადაეთერების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობა: $k = 1.41 \cdot 10^{-4}$ ლ·მმოლი⁻¹·წთ⁻¹.

КИНЕТИКА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИАМИЛАРСЕНИТА

К.Т.Сулаберидзе, Г.С.Безарашвили, С.В.Цирекидзе, Р.Д.Гигаури, З.Г.Дзоценидзе

РЕЗЮМЕ

Путем проведения кинетического эксперимента была изучена реакция между трибутил-арсенидом и 1,4-диоксибензолом, протекающая в неизотермических условиях (434-478K) при стехиометрическом соотношении количеств реагирующих веществ. Наблюдение над процессом осуществлялось с применением волюметрического метода, путем перегонки побочного продукта (амилового спирта). Численные значения скорости реакции определялись методом графического дифференцирования кинетической кривой. Конкретизированы уравнения, которые описывают зависимость глубины химического превращения от времени в условиях данного эксперимента. Определено численное значение константы скорости реакции переэтерификации: $k = 1.41 \cdot 10^{-4}$ л·ммоль⁻¹·мин⁻¹.

PHYSICAL CHEMISTRY

PROGRAM FOR COMPUTATION OF HIGH-TEMPERATURE VALUES OF HEAT CAPACITY OF SILICATE AND REFRACTORY SUBSTANCES BY THE METHOD AFTER LANDIA

Ana Gogishvili, Dmitri Eristavi, Leri Megrelishvili, Archil Sarukhanishvili, Vadim Eristavi

Georgian Technical University

Development of many theoretical and applied aspects of chemistry has led the scientists to the undoubtedly logical conclusion about expediency of study of physical-chemical processes going on in these systems, instead of empirical methods, and namely to address computer experiment. Namely in this case we'll be able to exclude absolutely from the study of any object the traditional experimentation, connected with a rather significant material, energy and time and to limit these expenditures to their minimum.

It is quite clear, that the most appropriate for definition of the spontaneous character of any reaction, determination of limits of this spontaneous reaction, determination of maximum quantity of works performed by a system, minimum quantity of works necessary for realization of the process and many other factors of chemical reaction - is the thermodynamic approach. This is proved by many works, including those carried out by the use of computer modeling (e.g. such as [1-3]).

But there are cases, and not rare, that absence of any starting thermodynamic data lead to errors, exceeding the permissible limits. High-temperature values of heat capacities belong namely to such data. Probably the resolution of the function $C_p=f(T)$ leads to spreading of the values of heat effect ($\Delta H_{T,p}$), free energy ($\Delta G_{T,p}$) and other thermodynamic functions determining the process character, exceeding 15 and more percents, especially at temperatures above 1000-1200K.

Series of works had been dedicated to the problem of computation of high-temperature values of heat capacities of stable compounds, among those works according to the obtained results and according to "fitness", with the view of computer experiment, the method of computing of high-temperature heat capacities developed by Landia - is of specific interest [4]. In distinct from other methods of computing, method of Landia consists of accurate succession of branching paths. Choice of direction of further movement is made according to the result of the preceding spacing and (or) according to the extra information demanded by the researcher. The final result of computing is given in the form of a coefficient of equation (equations in case of polymorph transformations) of heat capacities. Method of Landia should be attributed to the logical-approximation, in distinct from the purely approximation character, which use regressive equations. (e.g. [5]). This peculiarity of the method of N.Landia is based, on the one hand is based on approximation of dependencies of Debb functions for thermal capacity and entropies, and on the other hand, is based on the fact that approximation expressions are construed according to the accurate logical base.

Thus, for thermal capacity of the atom, at the constant volume (C_v^{at}) N. Landia offers the formulae:

$$C_v^{at} = 6,6 - \frac{2200}{S^{at}}, S^{at} = S^o_{298} / n$$

$$S^{at} = n S^{amT}$$

where S^o_{298} - is for entropy of the compound at 298,15K, n - for atom number in the compound.

It should be emphasized that N.Landia didn't try to offer any integral expression for all possible cases, which could be very complex and which could need recalculation of all coefficients at possible precision of values of heat capacities and S°_{298} of the compound, for which the equation was construed. Instead he used the approach ideally close to partial approximation.

Efforts to use the algorithm of N.Landia as a dialogue program was realized for the first time in the work [6] in the language Fortran-IV for congruently and non-congruently melting oxygen containing compounds. Debugging of the program and its testing were carried out on the small computer CM-4 within the frames of operation system "RAFOS". For the resolution of linear equations the program addressed the standard program of library "BMTR" of resolutions of linear equations SJMA. But, the program offered by the authors enabled us to calculate polynoms of heat capacities only for the limited group of individual compounds, while the compounds such as crystallohydrates were not included in the logical chain of computing at all.

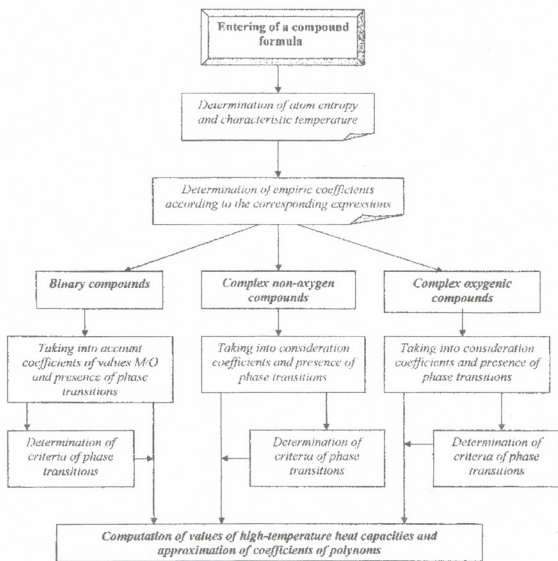


Fig.1. Abstracted scheme of computing of high-temperature values of heat capacities of silicate and refractory substances



The program complex offered by us – "Landia", enables one to compute practically the whole specter of silicate and refractory substances (including crystallohydrates). The scheme of computing of high-temperature values of heat capacities, according to the logic of N.Landia, might be presented in the form, offered on Figure 1.

All information, necessary for computing, is demanded in a dialogue regime. The program complex consists of the database, which is served by the special program, working also in the autonomous regime. Such a regime enables one to work with the database, without addressing the complex, for the support and renovation of the parcel of thermodynamic data.

The program works as follows:

In the working window, on Fig. 2 the chemical formula of the compound is entered. To exclude the possibility of an error while writing the formula of the compound the program is provided with the validator and the special library for chemical compounds, from which the substance-participant of the compound is selected. Coefficients are written by hand on the key board. Button <Clear> is used for clearing information line.

We are selecting the packing:

- Binomial oxygen
- Complex non-oxygen
- Crystal oxygen
- Crystallohydrates

Binomial oxygen

In this packing there are three fields of entering the information.

In the field "No=" the number of oxygen molecules is entered.

In the field "NMe=" the number of metal molecules is entered.

After pressing the button "Recalculate q/p" the corresponding ratio of quantity of atoms of a metal to the quantity of oxygen atoms is calculated and written in the field of entering "q/p". Then the button "Pressing" becomes active which enables us to carry out the computation, taking into consideration the exits of corresponding switches, which show to the system what type of element is written in the field of formula.

- o Polymorphous conversion
- o Non-polymorphous conversion
- o Dissociative compounds

In case of successful termination, after pressing of the button "Processing", the system issues the corresponding information.

Complex non-oxygen

This packing contains the following elements (Fig. 3)

- o Polymorphous
- o Non- Polymorphous

There are no transformations fixing the polymorphous compounds

Likewise there are no reciprocally excluding switches fixing dissociative compounds

- o Dissociative
- o Other compounds

Complex Oxygen

On this packing (Fig. 4) there are four fields for entering information. Two of these fields suffer activation if the entered formula of the element is crystallohydrate. These fields are "T common melting" in which melting temperature, common for all components of

crystallohydrate is entered and the change of standard enthalpy at $T=198$ - " ΔS_{298} " - is entered.

Two other fields suffer activation if solid oxides contain non polymorphous compounds.

Field "n1" - quantity of cations of oxygen is entered;

Field "n2" - quantity of anions is entered.

The elements of control, which are presented are those which refer in the principal to the character of the compound:

o Contain solid oxygen

o Contain gas oxide

o Crystallohydrate

Additional are:

o Polymorphous

o Non Polymorphous

As well as

o Melting Incongruent ,

which suffers activation in case solid oxides contain non polymorphous compounds.

In case the compound is crystallohydrate, we receive a dialogue (Fig. 5) in which we enter, by parts, the elements of the crystallohydrate (main field of the formula is blocked). Simultaneously, by the use of the leading elements such as:

o Binomial oxygen

o Complex oxygen

We refer to the fact that the entered part is the binomial complex-oxygen compound.

Entering of the next part of crystallohydrate is realized by pressing of the key "Enter next part"; termination of entering and transition to the process of computation is realized by "Processing".

Then the computation is performed taking into consideration the appearance of corresponding switches, which show to the system as to what type of element is written in the field of formula.

When the coefficients are computed on the base of these approximation coefficients the calculation of polynom is performed, which will enable later to calculate C_p at any temperature with the permissible accuracy. Calculation of a polynom is made by the use of a method of the least quadrants, which is most fit for approximation of experimental data. The results of the present work are given in the form of a file bearing the name of the corresponding element, in which (in the case "result") this file will be written after computing...

The values of C_p at corresponding temperatures were used for computation of coefficients A, B and C polynoms. As a rule, this might be the temperature 298K, melting point of phase transition. All these values are written in the database of the record corresponding to the starting element. Atom enthalpy values are also recorded.

The offered program enables us to follow the behavior of the schedule of polynom by pushing the button "GetGraphs" . In this case the dialogue appears which mirrors the relationship of temperature and coefficients C_p (Fig. 6).

The program is written in the universal program language C++ on the platform Microsoft.Net v.1.1.

To finish with, we will state that the offered program complex was tested for more than 100 different compounds with the known experimental values of high-temperature heat capacities. The error didn't exceed 5-7%.



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Ting-Pol, Nancollas G.H.* EQUIL – A General Computational Method for the Calculation of Solution Equilibria. *Anal. Chem.*, 1972, v. 44, No 2, p. 1940-1950.
2. *Trusov B.G.* Multipurpose program complex ASTRA. Moscow: Bauman MSTU, 1993.
3. *Eristavi D.V., Gogishvili A.R., Sarukhanishvili A.V., Eristavi V.V., Kutsiava N.A.* Application of methods of computer chemistry for the solution of tasks of optimization of terms for obtaining borides and silicides from complex heterogeneous boron and silicon containing systems. *Azerbaijani Chemical Journal*, 2006, No 2, p. 191-194.
4. *Landia N.A.* Selected Works. Tbilisi: "Metsniereba", 1990, p. 10-196.
5. *Karpov I.K., Kashik S.A.* Calculation of standard isobar-isothermal potentials of silicates on computer by the method of multiple regression on the base of crystallo-chemical classification. *Geochemistry*, 1968, No 7, p. 806-814.
6. *Mindin V.Yu., Sarukhanishvili A.V., Galuashvili Zh.S.* Calculation of thermodynamic compounds by a computer by the method of N.A.Landia. In: N.Landia, (Ed G.Tsintsadze).

სილიკატებისა და ძნელდნობადი ნივთიერებების მაღალტემპერატურული სითბოტემპერატორების გაანგარიშების ნ.ა.ლანდია მეთოდის პროგრამა

ანა გოგიშვილი, დიმიტრი ერისთავი, ლერი მეგრელიშვილი, არჩილ სარუხანიშვილი, ვადიმ ერისთავი

რეზიუმე

წინამდებარე ნაშრომი ისახავს მიზნად შეავსოს საინფორმაციო ბაზა ნივთიერებათა მაღალტემპერატურული სითბოტემპერატორების შესახებ. ნ.ა.ლანდიას ალგორითმის გამოყენების აღრიხული მცდელობისაგან განსხვავებით, შემოთავაზებული პროგრამული კომპლექსი იძლევა სილიკატური და ძნელდნობადი ნაერთთა, კრისტალოკიდრატების ჩათვლით, მაღალტემპერატურული სითბოტემპერატორების გაანგარიშების საშუალებას.

**ПРОГРАММА РАСЧЕТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗНАЧЕНИЙ
ТЕПЛОЕМКОСТИ СИЛИКАТОВ И ТУГОПЛАВКИХ СИСТЕМ
ПО МЕТОДУ Н.А.ЛАНДИЯ**

А.Р.Гогішвили, Д.В.Эристави, Л.Г.Мегрелишвили, А.В.Саруханишвили, В.Д.Эристави

РЕЗЮМЕ

Для восполнения информационной базы по высокотемпературным теплоемкостям предлагается использование логико-аппроксимационного метода Н.А.Ландия. В отличие от осуществленной ранее попытки использования алгоритма Н.А.Ландия в виде диалоговой программы для расчета высокотемпературных теплоемкостей ряда силикатов, предлагаемый авторами работы программный комплекс позволяет рассчитывать практически весь спектр силикатных и тугоплавких веществ, включая кристаллогидраты.

ВЗАИМОСВЯЗЬ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАЧАЛЬНОГО НАГРЕВА С КИНЕТИКОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЖАРСТОЙКИХ СПЛАВОВ ХРОМА

И.Г.Нахуцришвили, Г.О.Микадзе*, О.И.Микадзе**

Институт кибернетики

**Грузинский технический университет*

***Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе*

Главной особенностью высокотемпературного окисления известных жаростойких сплавов на основе хрома являются одновременно протекающие процессы диффузионного массопереноса через первичный сплошной оксидный слой, формирования диффузионных барьеров из высокостабильных фаз в этом слое, ограничения потока реагирующих частиц сквозь этот слой из-за уменьшения эффективной площади диффузии и истощения окалины за счет «окислительного испарения» ее основной фазовой составляющей - Cr_2O_3 [1-3].

Поскольку образование первичного оксидного слоя происходит в переменном температурном поле в процессе нагрева с той или иной скоростью вплоть до высоких оперативных или испытательных температур, он может оказать значительное влияние на ход последующего изотермического окисления. В связи с этим, в данной работе предпринята попытка установления взаимосвязи неизотермического и изотермического составляющих полного окислительного процесса таких известных жаростойких сплавов хрома, какими являются ВХ-2К, ВХ1-17А и ВХ1-17Б [4].

На рисунке 1, в координатах удельный привес (W) - время (τ), схематически изображена кинетическая кривая исследуемого процесса, показывающая за время неизотермического нагрева (τ_0) удельный привес величиной w_0 , соответствующий удельной массе первичной оксидной пленки.

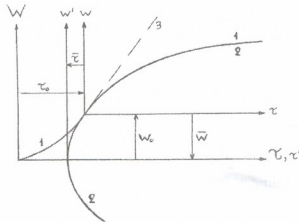


Рис. 1 – схематическое изображение кинетической зависимости $W-\tau$ в полном окислительном цикле; 2 – график функции (1); 3 – касательная к кинетической кривой в точке $w=0, \tau=0$.

Очевидно, что в дальнейшем для описания кинетики изотермического процесса, следует использовать новую систему координат ($w=W-w_0 - \tau=T-T_0$) с началом в точке перегиба ($T=T_0, W=W_0$) рассматриваемой кривой. Кинетические кривые изотермического окисления сплавов с уменьшающейся реакционной поверхностью, в данном случае, лежащая в первом квадранте новой системы координат ветвь кривой, описываются неявной кинетической зависимостью [5]:

$$\tau = \frac{2}{K^2 K_p} [e^{kw}(kw-1)+1] + \frac{1}{KK_r} (e^{kw}-1), \quad (1)$$

где K - коэффициент уменьшения реакционной поверхности, K_p - параболическая константа скорости процесса, $K_r \equiv dw/d\tau|_{\tau=0, w=0}$ - прямолинейная константа (мгновенная скорость $dw/d\tau$, т.е. величина наклона касательной к кинетической кривой в точке $\tau=0, w=0$).

Формальное математическое исследование неявной функции (1) в области как положительных, так и отрицательных значений переменных величин показывает, что ее график должен иметь вершину в третьем квадранте системы координат $w-\tau$ с ординатой

$$w|_{d\tau/dw=0} \equiv \bar{w} = -\frac{K_p}{2K_r}, \quad (2)$$

а соответствующую абсциссу ($\bar{\tau}$) можно найти подстановкой (2) в уравнение (1). Кинетическая кривая на рисунке построена таким образом, что

$$w_0 = -\bar{w} = \frac{K_p}{2K_r}. \quad (3)$$

Однако нет никакого математического обоснования утверждению, что начальный привес (w_0) и ордината вершины кинетической кривой (\bar{w}) должны быть равны по абсолютной величине, т.к. соотношение входящих в уравнение (3) параметров зависит гугубо от экспериментальных предпосылок. Тем не менее, справедливость этого уравнения можно установить эмпирически.

В таблице 1 приведены экспериментальные величины w_0 и рассчитанные по уравнению (1) значения констант K_p, K_r процесса окисления вышеуказанных сплавов хрома. Из таблицы видно, что для исследуемых сплавов соотношение (3) реализуется с погрешностью в пределах $\sim(5-15)\%$. Таким образом, следует считать, что это соотношение имеет физическое обоснование. Оно может быть использовано для проверки корректности определенных по экспериментальным данным значений констант K_p и K_r в уравнении (1).

Tab. 1. Рассчитанные значения констант и экспериментальные величины начального удельного привеса сплавов при предварительном нагреве на воздухе со скоростью $24^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Сплав	Параметры окисления при $t^\circ\text{C}$							
	$K_p, \text{мг}^2/\text{см}^4, \text{час}$		$K_r, \text{мг}/\text{см}^2, \text{час}$		$K_p/2K_r, \text{мг}/\text{см}^2$		$W_0, \text{мг}/\text{см}^2$	
	1300	1400	1300	1400	1300	1400	1300	1400
VX-2K	-	9,36	-	3,07	-	1,52	-	1,37
VX-1-17A	2,72	6,50	2,00	2,60	0,68	1,25	0,65	1,10
VX1-17Б	2,08	-	1,82	-	0,57	-	0,66	-

При повторном сдвиге начала координат в точку $(\bar{\tau}, \bar{w})$ можно рассмотреть идеальную кинетическую кривую в системе координат $w'-\tau'$ (см. рис. 1), соответствующую привесу сплава в процессе с моментальным достижением рабочей температуры. Лежащая в первом квадранте этой новой системы координат ветвь кинетической кривой описывается уравнением

$$\tau' = \frac{2}{K^2 K_p} [e^{kw'}(kw'-1)+1], \text{ где } w' = w - \bar{w} = w + w_0 = W, \tau' = \tau - \bar{\tau}. \quad (4)$$

В уравнении (4) отсутствует содержащее прямолинейную константу слагаемое, поскольку в системе координат $w'-\tau'$, $dw'/d\tau'|_{\tau'=0, w'=0} \equiv K'_t = \infty$ (касательная к формальной кинетической кривой в точке $\tau'=0, w'=0$ совпадает с осью w' (см. рис. 1)), т.е. $1/K'_t = 0$. При этом, согласно уравнению (3), $w'_0 = K_p/2K'_t = 0^*$, что также видно из рисунка 1. Кинетические кривые, описываемые уравнением (4), получены для исследуемых сплавов при начальном нагреве со скоростью 50°C/сек, когда экспериментальные значения начального удельного привеса пренебрежимо малы.

Таким образом, на примере процесса окисления конструкционных сплавов хрома получено эмпирическое соотношение, связывающее удельный привес за время неизотермического нагрева (w_0) с кинетическими параметрами дальнейшего изотермического процесса (K_p, K_t).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Tavadze F.N., Mikadze O.I., Keshelava N.P., Bulia B.P.* High Temperature Corrosion of Low-Alloyed Chromium. Oxidation of Metals, 1986, v. 25, № 5-6, p. 335.
2. *მიკაძე ო.ი., ნახუციშვილი ი.გ., მაისურაძე ნ.ი., მიკაძე გ.ო.* Кинетические закономерности роста окалины на жаростойких сплавах с барьерными слоями из стабильных оксидов. Металлофизика и новейшие технологии. Киев, 2007 (в печати).
3. *Saito Y.* Selected Topics in High Temperature Chemistry (Ed. A.Andersen). Elsevier. Amsterdam-Oxford-NY-Tokyo: Elsevier, 1989, p. 227.
4. Конструкционные сплавы хрома. Сборник научных трудов. Киев: "Наукова думка", 1986, 216 с.
5. *ნახუციშვილი ი.გ.* Новое кинетическое уравнение окалинообразования с уменьшающейся реакционной поверхностью. Georgian Engineering News, 2006, № 4, с. 134.

* Среди всех констант, входящих в используемых уравнениях, с изменением системы отсчета координат изменяется только значение K_p .



არაიზოთერმული საწყისი ბაზუბების ურთიერთკავშირი ძრომის
მხურვალმედი შენაღნობის იზოთერმული ჟანგვის კინეტიკასთან

ირაკლი ნახუცრიშვილი, გიორგი მიქაძე, ომარ მიქაძე

რეზიუმე

ძრომის მხურვალმედი შენაღნობის იზოთერმული ჟანგვის კინეტიკური მონაცემების საფუძველზე მიღებულია საწყისი არაიზოთერმული გახურების შესაბამისი კუთრი წონის ნაბატის დამაკავშირებელი ემპირიული გამოსახულება შემდგომი იზოთერმული პროცესის კინეტიკურ მახაციათებლებთან.

MUTUAL CONNECTION OF UNISOTHERMAL INITIAL HEATING WITH
ISOTHERMAL OXIDATION KINETICS OF HEAT RESISTANT CHROMIUM
ALLOYS

Irakli Nakhutsrishvili, Giorgi Mikadze, Omar Mikadze

SUMMARY

On the kinetic data base of high temperature oxidation of heat resistant chromium alloys it has been obtained the empirical expression providing connection for the weight gain of initial unisothermic heating with kinetic parameters of the subsequent isothermal oxidation.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

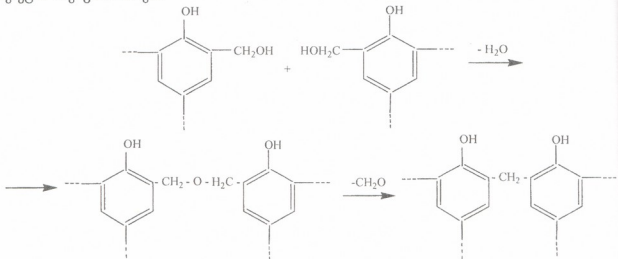
დიატომიტის შემცველი კომპოზიტების ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრიკული თვისებები

ზურაბ თაბუკაშვილი, ნორა დოხტურიშვილი, ქეთევან ებრალიძე, გივი პაპავა, ნუნუ მაისურაძე, ნაზი გელაშვილი, ეთერ გავაშელიძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

თერმორეაქტიულ პოლიმერებს შორის თავისი პრაქტიკული მნიშვნელობით გამოირჩევიან ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერები, რომლებიც ხასიათდებიან მაღალი თერმო- და თბომდეგობით, მექანიკური სიმტკიცით, დიელექტრიკული მაჩვენებლებით და ქიმიური მდეგობით. ისინი მიიღებიან პოლიმერული კომპოზიციებიდან, რომელთა შემადგენლობაში უმნიშვნელოვანეს როლს ასრულებენ შემავსებლები. პოლიმერულ კომპოზიციებში შემავსებლები იძლევიან პოლიმერის წილის შემცირების საშუალებას, რაც მნიშვნელოვნად ამცირებს პოლიმერული მასალების ღირებულებას. ამავე დროს მათ შესწევთ მაღალი ტემპერატურისა და კუთრი დატვირთვის პირობებში მუშაობის უნარი [1-2].

ახალი ტიპის თერმორეაქტიული, მაღალი ხარისხით შევსებული პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად, კვლევის ძირითად ობიექტად გამოყენებული იყო რეზოლის ტიპის ფენოლ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერები, რომლებიც მიღებული იყო ფენოლისა და ფორმალდინის ურთიერთმოქმედებით. კონდენსაციის პირველ ეტაპზე - 120°C-ზე მეთილოლური ჯგუფების ურთიერთმოქმედებით წარმოიქმნება პროდუქტი დიმეთილენეთერული ბმებით. შემდგომი გახურებისას 180-250°C-ზე, დიმეთილენეთერული ბმები იშლება ფორმალდეჰიდის გამოყოფით და იზრდება პოლიმერის გაკერვის ხარისხი. სქემატურად რეაქცია ასე გამოისახება:



შემავსებლად გამოყენებული იყო არამოდიფიცირებული დიატომიტი.

პოლიმერული კომპოზიციები მიღებული იყო მეთილოლწარმოებული ფენოლის (რეზოლის) ხსნარით დიატომიტის გაყენებით, შემდგომ მისი გაშრობით და დაფქვით.

რეზოლის საფუძველზე მიღებული პოლიმერული კომპოზიციების გადამუშავებისათვის დადგენილი იყო ძირითადი ტექნოლოგიური პარამეტრები: ტემპერატურა 180°C, ხვ. წნევა 60 მპა, დაყოვნების დრო 40 წმ ნაკეთობის 1 მმ სისქეზე.

შესწავლილი იყო რეზოლის და დიატომიტის საფუძველზე მიღებული ფენოლასტის ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრიკული მაჩვენებლები. შედეგები მოტანილია 1 და 2



ცნობილებში. აქვე მოტანილია ცნობილი სამრეწველო, ანალოგიური დანიშნულების მქონე, სხვადასხვა მარკის ფენოლასტების თვისებები, რომლებიც ხის ფქვილის გარდა სხვა შემავსებლებსაც შეიცავენ.

30 მას.% დიატომიტის შემცველ ფენოლასტს აქვს შედარებით დაბალი მექანიკური (დარტყმით სიმტკიცეზე) და დიელექტრიკული მაჩვენებლები. პოლიმერულ კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობის გაზრდისას 80 მას.%-მდე, ფენოლასტის მექანიკური და დიელექტრიკული მაჩვენებლები მატულობს, მაგრამ მნიშვნელოვნად მცირდება მისი დენადობა, რაც პოლიმერული კომპოზიციების გადამამუშავების დროს მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს. გამოკვლევების შედეგად დადგენილია, რომ ოპტიმალური შედეგების მისაღწევად ისეთი კომპოზიციები, რომლებშიც დიატომიტის შემცველობა 40-60 მას.%-მდეა. პლასტიკური მასალები, რომლებიც ასეთი პოლიმერული კომპოზიციების საფუძველზე მიღებული, რაც შემთხვევაში მნიშვნელოვნად უკეთესი მაჩვენებლებით ხასიათდებიან ცნობილ სამრეწველო, ანალოგიური დანიშნულების მქონე ფენოლასტებთან შედარებით.

ცხრილი 1 რეზოლისა და დიატომიტის საფუძველზე მიღებული ფენოლასტების თვისებები

№	მაჩვენებლის დასახელება	დიატომიტის შემცველობა კომპოზიციაში				სამრეწველო მარკები
		30	40	60	80	
1	დენადობა, მმ	150-200	150-200	100-190	80-160	90 - 190
2	ხვედრითი დარტყმითი სილანტი, კვ/მ ²	4,5	6,0	7,0	4,5	4,5 - 5,5
3	მრღვევი ძაბვა ლუნვისას, მპა	55,0	85,0	90,0	80,0	55,0 - 65,0
4	ელექტრონული სიმტკიცე, კვ/მმ	16,0	20,0	22,0	22,0	12,5 - 16,0
5	ხვედრითი ზედაპირული ელ. წინააღობა, ომი	2•10 ¹⁴	5,0•10 ¹⁵	5,5•10 ¹⁵	5,5•10 ¹⁵	1•10 ¹³ - 5•10 ¹³
6	ხვედრითი მოცულობითი ელ. წინააღობა, ომი.სმ	1,0•10 ¹⁴	2,0•10 ¹⁵	2,5•10 ¹⁵	2,5•10 ¹⁵	1•10 ¹¹ - 5•10 ¹²

ცხრ. 2 რეზოლისა და დიატომიტის საფუძველზე მიღებული ფენოლასტის ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრიკული თვისებები

№	მაჩვენებლის დასახელება	ფენოლასტი დიატომიტის საფუძველზე	სამრეწველო მარკები
1	ხვედრითი ზედაპირული წინააღობა, ომი	5,5•10 ¹⁵	1•10 ¹³ - 5•10 ¹³
2	ხვედრითი მოცულობითი წინააღობა, ომი.სმ	2,5•10 ¹⁵	1•10 ¹¹ - 5•10 ¹²
3	დიელექტრიკული დანაკარგის კუთხის ტანგენსი, 50 კერცის დროს	0,04	0,08
4	ელექტრონული სიმტკიცე, კვ/მმ	22	12,5-16,0
5	რკალმდეგობა, წმ	20	-
6	ხვედრითი დარტყმითი სილანტი, კვ.ძ.სმ/სმ ²	7,0	4,5-5,5
7	მრღვევი ძაბვა ლუნვისას, კვ.ძ./სმ ²	900	550-650
8	სისალე, კვ.ძ./სმ ²	2500	2000
9	მრღვევი ძაბვა კუმშვისას, კვ.ძ./სმ ²	2500	1400-1500
10	დრეკადობის მოდული კუმშვისას, მპა	90•10 ³	/70-90•10 ¹³

პოლიმერულ კომპოზიციებში შესაძლებელია მთლიანად იქნას შეცვლილი ძვირადღირებული და დეფიციტური შემავსებლები უფრო იაფი და ადვილად ხელმისაწვდომი,

ადგილობრივი ბუნებრივი მინერალური ნედლეულით. ასეთი ფენოლასტების საფუძველზე მიღებული პლასტიკური მასალა შეიძლება გამოყენებულ იქნას ელექტროტექნიკურ, რადიოტექნიკურ მრეწველობაში, მანქანათმშენებლობაში და სხვაგან.

შესაძლებელია რეკომენდირებული იქნას საქართველოს ბუნებრივი მინერალური ნედლეული – არამოდიფიცირებული დიატომიტი მაღალი ხარისხით შევსებული რეზოლური ტიპის ფენოლასტის პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად, მასში დიატომიტი 60 – 80 მას.% შემცველობით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Sergeev V.A. u dr.* Термореактивные сополимеры фенолов и фенолов сложного строения с формальдегидом. Высокомогл. Соед., А 10 (1968), 10, с. 2304.
2. *Papava G., Tabukashvili Z., Dokhturishvili N., Gelashvili N., Datuashvili M., Gurgenishvili M., Ramishvili M.* On Some regularities of Hardening Process of Resole Oligomer in Diatomite Containing Phenol-Formaldehyde Polymer Composition. Bull. of Acad. of Sci. v. 164, №2, p. 309 – 311.

PHYSICAL, MECHANICAL, AND DIELECTRIC PROPERTIES OF DIATOMITE-CONTAINING POLYMER COMPOSITIONS

Zurab Tabukashvili, Nora Doxturishvili, Ketevan Ebralidze, Givi Papava, Nunu Maisuradze, Nazi Gelashvili, Eter Gavashelidze

SUMMARY

Phenol-formaldehyde oligomers of resol type have been synthesized. Polymer compositions on the base of synthesized oligomers have been prepared with application of unmodified diatomite as an additive. Conclusion is made, that in optimum composition contains 40 – 60% of diatomite. Physical, mechanical and dielectric properties of prepared plastics have been investigated. In most cases prepared polymers are characterized by better characteristics in comparison with analogous phenolic plastics.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАТОМИТ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

З.Ш.Табукашвили, Н.С.Дохтуришвили, К.Г.Эбралидзе, Г.Ш.Папава, Н.А.Майсурадзе, Н.С.Гелашвили, Э.Ш.Гавашелидзе

РЕЗЮМЕ

Синтезированы феноло-формальдегидные олигомеры резольного типа. Для получения полимерных композиций на их основе в качестве наполнителя использован немодифицированный диатомит. Установлено, что оптимальным является состав композиции, в котором содержание диатомита составляет 40 – 60%. Изучены физико-механические и диэлектрические свойства полученных пластических масс. В большинстве случаев, по сравнению с фенопластами аналогичного назначения, эти полимеры характеризуются лучшими показателями.



მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

თინილშემცველი ზოგიერთი მეთილვინილსილანის ფარმოლოგიური რამაქციისუნარიანობის კვანტურ-ქიმიური შეფასება რადიკალური თანაპოლიმერიზაციის რამაქციეზში

ნინო კუპატაძე, ომარ მუქბანიანი, ელზა მარქარაშვილი, ცისანა ვარდოსანიძე

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

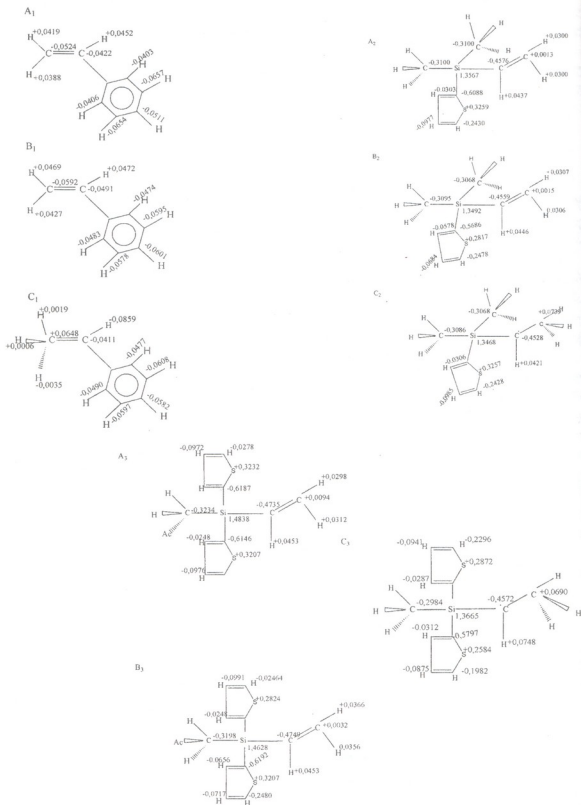
თინილშემცველი მეთილვინილსილანების ბაზაზე მიღებული თანაპოლიმერები პერსპექტიულია როგორც ბენზო- და ზეთმდევი კომპოზიციების მისაღებად, ასევე მდიცინასა და სოფლის მეურნეობაში აუცილებელი სხვადასხვა პოლიმერული მასალების დასაზადებლად, რომლებიც ხასიათდებიან მაღალი ბიოლოგიური აქტივობით [1-2].

ბლოკური რადიკალური თანაპოლიმერიზაციის რეაქციებში სხვა მრავალ ფაქტორთან ერთად, მიღებული თანაპოლიმერის მიკრო- და მაკროსტრუქტურა ძირითადად დამოკიდებულია მორეაგირე მონომერების ფარდობით რეაქციისუნარიანობაზე, ამიტომ მათი რეაქციისუნარიანობის შეფასებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მიზანდასახული თვისებების მქონე თანაპოლიმერების მისაღებად.

უკანასკნელ წლებში, ყურადღება ექცევა თანაპოლიმერიზაციის რეაქციებში მონაწილე მონომერების კვანტურ-ქიმიურ გათვლებს მათი თეორიული რეაქციისუნარიანობის მახასიათებელი პარამეტრების მნიშვნელობების დასადგენად [3]. მართალია, მხოლოდ კვანტურ-ქიმიური გათვლების საფუძველზე ძნელია ცალსახად დავახასიათოდ რეაქციაში მონაწილე მონომერების ჭეშმარიტი რეაქციისუნარიანობა, მაგრამ ზმირ შემთხვევაში ასეთი გათვლების საფუძველზე შეიძლება წინასწარ იქნას შეფასებული ახალი, ჯერ კიდევ შესწავლელი მონომერების რეაქციისუნარიანობა. გარდა ამისა, ეს გათვლები საშუალებას იძლევა ექსპერიმენტულად დადგენილ რეაქციისუნარიანობის მახასიათებლებთან შებირისპირების საფუძველზე განვსაზღვროთ ჩვენთვის საინტერესო მონომერის ჭეშმარიტი რეაქციისუნარიანობა. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგ შემთხვევაში მხოლოდ კვანტურ-ქიმიური გათვლები იძლევიან საშუალებას აიხსნას ის ანომალური ეფექტი, რომელსაც აღვნიშნავთ აქვს ზოგიერთი მონომერის რადიკალური თანაპოლიმერიზაციის დროს.

წარმოდგენილი ნაშრომი ეხება სტიროლის, დიმეთილთიენილვინილსილანისა (დმთვს) და დითიენილმეთილვინილსილანის (დმთვს) კვანტურ-ქიმიური პარამეტრების შესწავლის საკითხებს. აღნიშნული მონომერების, მათი მოლეკულების და ასევე გამარტივებული α -რადიკალების მოდელების გათვლები შესრულებულ იქნა ნახევრად ემპირიული მეთოდის MNDO-ს [4] გამოყენებით. საჭირო გათვლები შესრულებულია მონომერების მოლეკულებში, მათ სრული ოპტიმიზაციით. ნახაზზე მოცემულია აღნიშნული მონომერების მოლეკულებში, მათ აღზნებულ მდგომარეობებში და გამარტივებულ α -რადიკალებში მუხტების განაწილება. ნახაზიდან ჩანს, რომ თავისი დიექტრონული აგებულებით ეს მოდელები მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან.

როგორც ცნობილია, რადიკალური პოლიმერიზაციის რეაქციებში ვინილური მონომერების ძირითად სარეაქციო ცენტრს უკავრე ბმ წარმოადგენს, ამიტომ ჩვენ ყურადღება გავამახვილეთ კვანტურ-ქიმიური პარამეტრების იმ მნიშვნელობებზე, რომლებიც განსაზღვრავენ ვინილური ტიპის მონომერების რეაქციისუნარიანობას (ცხრილი 1-3).



ნახაზი 1. სტიროლის დმთეს-ს და დმთეს-ს მოლეკულებში, მათ აგზნებულ მდგომარეობებში და გამარტივებულ α -რადიკალებში მუხტების განაწილება



ცხრილი 1. სტიროლის და თიენილშემცველი მეთილვინილსილანების მოლეკულების რეაქციისუნარიანობის მახასიათებელი კვანტურ-ქიმიური პარამეტრების მნიშვნელობები

მონომერის მოლეკულა	q_{α}	q_{β}	$P_{c=c}^{\pi}$	$P_{c=c}^{\pi+\sigma}$	$F_{c\beta}$
სტიროლი	- 0,0524	- 0,0615	0,9552	1,9159	0,8171
დომეს	- 0,4735	0,0094	1,0087	1,9803	0,8037
დმთვს	- 0,4576	0,0013	1,0100	1,9815	0,8013

მონომერის მოლეკულა	წარმოქმნის სითბო ΔH , კკალ/მ	E_{HOMO} , ev	E_{LUMO} , ev	იონიზაციის პოტენციალი I , ev	μ , სრული დებაი
სტიროლი	39,0396	- 8,8358	- 0,10669	8,8358	0,065
დომეს	19,9159	- 9,4232	- 0,0938	9,4232	0,590
დმთვს	- 8,9166	- 9,4668	- 0,0488	9,4668	0,882

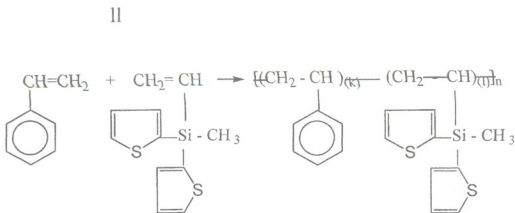
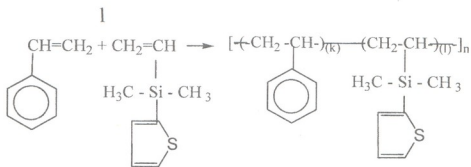
ცხრილი 2. სტიროლის და ზოგეერთი თიენილშემცველი მეთილვინილსილანების მოლეკულების რეაქციისუნარიანობის მახასიათებელი კვანტურ-ქიმიური პარამეტრების მნიშვნელობები მათი მოლეკულების აგზნებული მდგომარეობებისათვის

მონომერის მოლეკულა	q_{α}	q_{β}	$P_{c=c}^{\pi}$	$P_{c=c}^{\pi+\sigma}$	$F_{c\beta}$
სტიროლი	- 0,0407	- 0,0592	0,2837	1,1953	0,8178
დომეს	- 0,4559	0,0015	1,0096	1,96099	0,8046
დმთვს	- 0,4749	0,0032	1,0010	1,9784	0,8099

მონომერის მოლეკულა	წარმოქმნის სითბო ΔH , კკალ/მ	E_{HOMO} , ev	E_{LUMO} , ev	იონიზაციის პოტენციალი I , ev	μ , სრული დებაი
სტიროლი	81,6547	- 4,3423	0,4776	4,3423	2,777
დომეს	25,4964	- 3,3675	0,9993	3,3675	1,093
დმთვს	50,9324	- 3,3939	- 0,03324	3,3939	0,509

ცხრილი 3. სტიროლის და ზოგიერთი თიენილშემცველი მეთილენილსილანების გამარტივებული α -რადიკალების მოდულების რეაქციისუნარიანობის განმსაზღვრელი კვანტურ-ქიმიური პარამეტრების მნიშვნელობები

α -რადიკალები	F_{α}	ρ_{α}	წარმოქმნის სითბო ΔH , კკალ/მ	E_{SOMO}	E_{LUMO}	q_{α}	μ , სრული დები
სტიროლი	0,804	0,4901	39,5520	- 4,3423	0,4776	- 0,0859	0,146
დომეს	0,8937	0,9025	49,2084	- 4,4219	0,1096	- 0,4572	0,544
დმთვს	0,9022	0,9017	- 11,0461	- 4,5152	- 0,0706	- 0,4528	0,751



აღნიშნული კვანტურ-ქიმიური პარამეტრების შეპირისპირების საფუძველზე დადგენილია მოცემული მონომერების ფარდობითი რეაქციისუნარიანობის შემდეგი რიგი:

დმთვს > დომეს > სტიროლი.

ჩვენთვის მოულოდნელი არ იყო თიენილშემცველი მონომერების გაცილებით ნაკლები რეაქციისუნარიანობა სტიროლთან შედარებით, ვინაიდან, თიენილვინილსილანებში შეუღლება არამატული თიენილისა და ვინილის ჯგუფს შორის შეუძლებელია მათ შორის არსებული სილიციუმის ატომის გამო, რაც შედარებით პასიურს ხდის ვინილის ჯგუფს და შესაბამისად, თიენილშემცველი მონომერების რეაქციისუნარიანობა ნაკლებია.

რაც შეეხება ზემოთაღნიშნული მონომერების რადიკალებს, ვათვლებმა აჩვენა, რომ მოცემული გამარტივებული α -რადიკალის მოდელები ხასიათდებიან ბრტყელი აღნაგობით (გაუწყვილებელი ელექტრონი sp^2 -ჰიბრიდულ ორბიტალზე იმყოფება), ამასთანავე ბენზოლის ჯგუფი (სტიროლის შემთხვევაში) პერპენდიკულარულია იმ sp^2 ორბიტალისა, რომელზეც გაუწყვილებელი ელექტრონი იმყოფება. შესაბამისად, ეს ელექტრონი შეუღლებულია ბენზოლის რადიკალთან ($C_6H_5\cdot$), რის გამოც მისი სპინური სიმკვრივე შემცირებულია შესაბამისი ტიპის რადიკალებში.

მართალია, თიენილშემცველი მონომერების შესაბამის α -რადიკალებში გაუწყვილებელი ელექტრონი ასევე ჰიბრიდულ sp^2 ორბიტალზეა (ეს რადიკალებიც ბრტყელია), მაგრამ მოცემული ორბიტალი არ არის შეუღლებული თიენილის ჯგუფთან მათ შორის სილიციუმის ატომის მდებარეობის გამო, ამიტომ მათი რეაქციისუნარიანობა მეტია სტიროლის რადიკალთან შედარებით.

ამრიგად, განხილული მონომერების α -რადიკალების შესწავლამ აჩვენა, რომ ნაკლებად აქტიური მონომერების შესაბამისი რადიკალები მეტი აქტივობით ხასიათდებიან, რაც უთანადება მონომერისა და მისი შესაბამისი რადიკალის რეაქციისუნარიანობის ანტიპარადოქსის ფაქტს [5]:

$$R_{\text{დმთვს}} > R_{\text{დმთვს}} > R_{\text{სტიროლი}}$$

ზემოთაღნიშნული მოსაზრებები მოცემული მონომერების ფარდობითი რეაქციისუნარიანობის შესახებ, დასტურდება მათი რეაქციისუნარიანობის მახასიათებელ ექსპერიმენტულ მონაცემებთან (r_{12}, r_{21}) შეპირისპირებით [6] ცხრილი (4-6).

ცხრილი 4. ზოგიერთი თიენილმეთილვინილსილანების სტიროლთან თანაპოლიმერიზაციის რეაქციის კონსტანტები, გათვლილი ანალიზური მეთოდით

მონომერული წყვილი	თანაპოლიმერიზაციის რეაქციის კონსტანტები		1/r ₁₂	1/r ₂₁
	r ₁₂	r ₂₁		
სტიროლი-დმთვს	0,965±0,16	0,151±0,008	1,036	6,622
სტიროლი-დმთვს	2,348±0,399	0,654±0,087	0,425	1,529

ცხრილი 5. თიენილშემცველი მეთილვინილსილანების რეაქციისუნარიანობის მახასიათებელი გათვლილი და ექსპერიმენტული პარამეტრების შეპირისპირება (სტიროლთან მიმართებაში)

მონომერის მოლეკულა	P _{c=c}	P _{c=c}	F _{cβ}	E _{აგზ} კკალ/მოლ	1/r ₁₂ სტიროლთან
დმთვს	1,0087	1,9803	0,8077	31,0165	1,036
დმთვს	1,0100	1,9815	0,8063	34,4130	0,425



dithienylmethylvinylsilane (DTMVS), as well as their excited condition and simplified α -radicals, the sequence of their activity in chemical reactions: $DMTVS < Styrol$, is determined, that is proved by comparing them with experimental data [6].

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ТИЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛВИНИЛСИЛАНОВ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Н.О.Купатадзе, О.В.Мукбаниани, Э.Г.Маркарашвили, Ц.Н.Вардосанидзе

РЕЗЮМЕ

В последнее время, помимо экспериментальных исследований относительной реакционной способности мономеров, участвующих в реакциях сополимеризации, большое внимание уделяется их квантово-химическим расчетам в целях установления значений параметров их реакционной способности. На основе квантово-химических исследований молекул стирола, диметилтиенилвинилсилана (ДМТВС) и дитиенилметилвинилсилана (ДТМВС), а также их возбужденных состояний и упрощенных α -радикалов, можно утверждать, что новые тиенилсодержащие мономеры характеризуются меньшей реакционной способностью, чем стирол, и порядок их активности можно представить следующим образом: $DMTVS < ДТМВС < Стирол$, что подтверждается сопоставлением с экспериментально определенными параметрами их реакционной способности [6].

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Г.С.Абашидзе, Л.В.Гурчумелия, Г.Ш.Папава, Т.И.Мечурчлишвили

Горный институт им. Г.А.Цулукидзе

Постановка данного исследования вызвана необходимостью уточнения механизма термического разложения и горения некоторых перспективных полимерных материалов строительного назначения. Объектами исследования были:

А. Материалы конструкционного назначения

- A1. Стеклопластик на основе перхлорвинилового лака, представляющий собой пропитанный лаком стеклоткани ВПР-10, ТСЖ-07. Перхлорвиниловый лак – это винилхлорид с винилацетатом в смеси с толуолом (ацетоном);
- A2. Стеклотекстолит, состоящий из модифицированной феноло-формальдегидной смолы и стеклоткани Т или ТС-8/3-250;
- A3. Полиэфирный стеклопластик, состоящий из полиэфирной смолы ПН-1 и стеклянной сетки ССП-30. Смолა ПН-1 получена взаимодействием двухосновных ненасыщенных и насыщенных кислот с гликолями и последующим смешиванием полученных смол со стиролом.

Б. Защитно-изоляционные материалы

- Б1. Эпоксидная смола ЭИС-1, представляющая собой продукт конденсации эпихлоргидрина и сланцевых алкилрезорцинов;
- Б2. Эпоксидно-полиэфирная композиция, состоящая из эпоксидной смолы ЭД-20, полиэфира П-6 и отвердителя – полиэтиленполиамина (ПЭПА);
- Б3. Эпоксидно-каменноугольная композиция, состоящая из смеси эпоксидных смол ЭД-20 и МСЭ-2, каменноугольной смолы и ПЭПА;
- Б4. Композиция, состоящая из хлорсульфированного полиэтилена и титанового бенила;
- Б5. Композиция, полученная из хлоркаучука, хлорпафинов, титанового бенила, микробарита, сажи, тиксотропной добавки;
- Б6. Резиновая композиция, состоящая из дивинилстирольного эластомера, инденкумароновой смолы, графита, бутилацетата, аэросила.

Все вышеперечисленные ингредиенты, необходимые для получения композиций – продукты химических производств Российской Федерации.

Термогравиметрические параметры композиций определялись по методике, основанной на работах [1,2]. Использовался дериватограф фирмы МОМ (Венгрия) системы Ф.Паулик, И.Паулик. Л.Эрдей. Оптимальная скорость нагрева образцов, определенная из опытных данных, составляла 5⁰С в минуту. При меньшей скорости нагрева максимумы отдельных процессов разложения для некоторых исследуемых композиций малы и, следовательно, снижалась точность их качественной оценки, а при большей скорости эти максимумы расширялись, перекрывали друг друга и, таким образом, затруднялась как качественная, так и количественная оценка дериватограммы.

Установка чувствительности весов и гальванометров производилась так, чтобы кривые, записываемые приборами, были помещены на имеющейся фотобумаге и в то же время заполняли её. Для большинства исследуемых композиций приняты: ДТГ-1/10, ДТА-1/10, ТГ-500 и Т-1273К. С помощью кривых нагревания определялись степень деструкции, скорость потери массы и температурный интервал процесса деструкции материалов. Энергия активации деструкции определялась с использованием методик, изложенных в работах [3,4]. Расчётная формула энергии активации термоокислительной деструкции имеет вид $E_a = RT_{ДТГ}^2 \operatorname{tg} \alpha$, где $T_{ДТГ}$ – температура, наблюдаемая при максимальной скорости реакции (К), т.е. температура, соответствующая пику кривой ДТГ; $\operatorname{tg} \alpha$ – угловой коэффициент прямой $\Theta - \ln \ln d$. Θ представляет собой разницу между данной температурой и температурой максимальной скорости деструкции – $\Theta = T - T_{ДТГ}$; d – доля разложившегося вещества, вычисляемая по формуле $d = (M_o - M_{кон}) / (M_T - M_{кон})$, где M_o – начальная масса (навеска), мг; M_T – масса при данной температуре, мг; $M_{кон}$ – конечная масса, мг.

Специфические особенности термоокислительной деструкции полимерных композиций изучались с помощью кривых нагревания, скорости потери массы и температурного интервала процесса деструкции.

Термическое разложение исследуемых материалов происходит ступенчато. Первый этап – низкотемпературный (от 293 до 473К), он связан с выделением адсорбированной воды и легколетучих примесей. Кроме того, протекают процессы поликонденсационного уплотнения с выделением воды, летучих продуктов и образованием разветвленных и пространственных структур. Этим процессам на кривых ДТА для исследованных материалов соответствуют эндоэффекты до 473К с максимумами при 363-453К (за исключением стеклопластика на основе перхлорвинилового лака и полиэфирного стеклопластика). Второй этап – интенсивное разложение полимеров (473-873К). Процессы в этой температурной области отвечают наиболее интенсивному разрушению структуры исходных полимеров с выделением большей части летучих и газообразных продуктов деструкции. Очевидно, что интенсивное разложение имеет экзотермический характер, и на кривых ДТА этим процессам соответствуют экзоэффекты с максимумами при 573-893К.

Таким образом, получены термограммы некоторых полимерных композиций. Детальный анализ этих термограмм позволит выяснить механизм термоокислительной деструкции и горения композиций. Установление же этого механизма поможет созданию максимально устойчивых к воздействию повышенных температур полимерных композиций.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Paulik F., Paulik J., Erday H. Anal. Chem., 1958, v. 4, p. 160.
2. Берг Л.Г. Введение в термографию. Москва: Наука, 1969.
3. Топор Н.Д. Изучение кинетики реакций термического разложения материалов методом получения кривых потери веса. Вестник МГУ, 1967, №1.
4. Horowitz H., Metzger G. Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 11.

ზოგიერთი პოლიმერული კომპოზიციის თერმოგრაჰიმეტრული კვლევა

გურამ აბაშიძე, ლალი ღურტუმელია, გივი პაპავა, თეიმურაზ მეჭურჭლიშვილი

რეზიუმე

მიღებულია ზოგიერთი პერსპექტიული საკონსტრუქციო და დამცველ-საიზოლაციო პოლიმერული კომპოზიციის თერმოგრამები, რომლებიც საშუალებას მოგვცემს დავადგინოთ ამ კომპოზიციების თერმოჟანგვითი დესტრუქციისა და წვის მექანიზმები. აღნიშნული მექანიზმების შესწავლა ხელს შეუწყობს მომატებული ტემპერატურის მიმართ მედეგი ახალი პოლიმერული კომპოზიციების შექმნას.

THERMOGRAVIMETRIC EXAMINATION OF CERTAIN POLYMER COMPOSITIONS

Guram Abashidze, Lali Ghurtshumelia, Givi Papava, Teimuraz Metshurtshvili

SUMMARY

Some very promising structural and protective-isolative thermograms of polymer compositions have been developed. They will give us the possibility to find out mechanisms of thermo-oxidative destruction and combustion of these compositions. The study of these mechanisms will contribute to the creation of new polymer compositions resistant to high temperatures.



КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИНИТРОБЕНЗОАТ-ИОН

Г.В.Цинцадзе, Т.Н.Сакварелидзе, Г.П.Адеишвили, М.Г.Цинцадзе, И.О.Гвелесиани

*Институт физической и органической химии им. П.Меликишвили
Грузинский технический университет*

С целью изучения некоторых вопросов механизма действия летучих ингибиторов коррозии, нами ранее были синтезированы и изучены модельные координационные соединения некоторых металлов со вторичными аминами динитробензоатов (dnb.AmH), в которых ион динитробензоата выполнял монодентатную функцию посредством кислорода карбоксильной группы [1]. Установлена была также преимущественная координация динитробензоат-иона по сравнению со вторичным амином [2]. Как известно, ингибирование является хемосорбционным процессом, и в этих случаях на поверхности металла возможна адсорбция как органического катиона (вторичный амин AmH – пиперидин, диэтиламин, диэтаноламин) так и органического аниона – динитробензоат-иона.

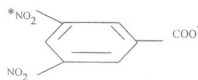
Для характеристики модельных систем важно установление атомов или атомных групп, принимающих участие в адсорбции. Динитробензоат-ион ($\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6$)^{*} содержит функциональные группы COO^- и NO_2^- и, в зависимости от вида атома металла и реакционной среды, реализуется различный способ координации. Особым разнообразием в этой связи обладает карбоксильная группа. Она может выступать в роли монодентатного, бидентатного или бидентатно-мостикового лиганда, а иногда – выполнять функцию внешнесферного аниона.

Известно, что в соединении кобальта состава $\text{Co}(\text{n-ab})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ пара-аминобензойная кислота выступает в роли монодентатного лиганда [3], тогда как анион орто-аминобензойной кислоты в бис-(орто-аминобензоате) меди является бидентатным лигандом [4]. Пара-аминобензоат бидентатен также в соединениях типа $\text{M}(\text{n-ab})_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, где М – редкоземельный металл [5].

В соединении $[\text{Co}(\text{dnb})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходит замещение двух молекул воды в гексааквакомплексе двумя монодентатными динитро-бензоат-ионами, тогда как в соединениях Mg и Co состава $\text{M}(\text{n-ab})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, вообще не происходит замещение воды в гексаакваионах металлов [6]. Для бензоатов характерна также бидентатно-мостиковая функция посредством кислорода карбоксильной группы [7], бидентатно-мостиковая функция реализуется также в полиядерном соединении меди, состава $[\text{Cu}_3(\text{dnb})_6(\text{CH}_3\text{O})_2]$, которое имеет весьма интересное строение, так как содержит атомы меди с различным окружением. Два атома меди из трёх находятся в окружении пяти атомов кислорода бензоат-иона и образуют тетрагональную пирамиду, а третий атом меди находится в квадратном окружении посредством кислорода мостикового бензоат-иона и метанола. Соединение в целом имеет полимерное строение [8].

Интересным является предположение авторов [9] о динитробензоате натрия $\text{NaH}_2(\text{dnb})_3$ (где dnb – 3,5 динитробензоат),

которое одновременно содержит ионы dnb^- и молекулы 3,5-динитробензойной кислоты в соотношении 1:1:2, причём, dnbH является бидентатным лигандом и, что весьма интересно, связь осуществляется кислородами карбоксильной группы и нитрогруппы.



Синтезированное нами ранее соединение $[\text{Cu}_2(\text{ac})_2(2,4\text{dnb})_2(\text{OH}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является димером, в котором динитробензоат ион выступает в роли монодентатного лиганда ($\text{ac} = \text{CH}_3\text{COO}$) [2].

Способность замещения лиганда зависит от его электронных характеристик лиганда и регулировать их возможно введением соответствующей донорно-акцепторной группы.

2,4- и 3,5-динитробензоаты синтезированы при добавлении на соответствующие соли металлов вторичных аминов динитробензоатов (AmH.dnb) в водно-метанольной среде, при соотношении реагирующих веществ 1:1. (AmH.dnb -3,5- и 2,4-динитробензоат пиперидина, 2,4-динитробензоат диэтиламина, 3,5-динитробензоат диэтанолamina).

Реакция протекает следующим образом:



Как видно из уравнения реакции, образуются две различные фазы. Из-за низкой растворимости $\text{M}(\text{dnb})_2$ происходит её преимущественное выделение из раствора, поэтому идентификация фаз не затруднена.

Данные элементного анализа приведены в таблице 1.

Таб. 1. Результаты элементного анализа синтезированных соединений

№	Соединение	Получено, %				Найдено, %			
		М	С	Н	Н	М	С	Н	Н
1	$\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,10	32,16	2,17	11,08	12,18	32,23	1,93	10,73
2	$\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,57	32,91	2,24	11,15	12,18	32,23	1,93	10,73
3	$\text{Cu}(2,4\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,92	31,84	1,75	10,24	12,18	32,23	1,93	10,73
4	$\text{Zn}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10,74	26,98	3,82	9,61	10,65	27,40	3,28	9,12
5	$\text{Zn}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10,43	27,16	2,94	9,23	10,65	27,40	3,28	9,12
6	$\text{Co}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11,04	30,82	2,41	10,61	10,65	30,40	2,55	10,12
7	$\text{Co}(2,4\text{dnb})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10,28	31,07	2,83	10,95	10,65	30,40	2,55	10,12
8	$\text{Ni}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	11,34	31,82	2,46	10,83	10,97	31,44	2,24	10,47

В виде примера приведён синтез $\text{Zn}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

1,43 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды, отдельно 1,58 г диэтиламин-3,5-динитробензойнокислый растворяли в 15 мл метанола. Растворы смешивали, полученный

раствор отфильтровывали и ставили на кристаллизацию. После определённого срока выделялись коричневые кристаллы, которые отфильтровывали от маточного раствора, промывали эфиром, высушивали и анализировали.

Состав и некоторые характеристики полученных соединений приведены в таблице 2.

В случае соединений меди было получено два соединения, анализ которых показал, что они имеют одинаковый состав. Окраска одного из них синяя, а другого – зелёная.

При взаимодействии $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $3,5\text{dnbpir}$ в соотношении 1:1 в метанольной среде получены синие кристаллы, которые не содержат катион пиперидина и анион хлора. В соответствии с результатами элементного анализа соединению приписана формула $\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При действии на ацетат меди в уксуснокислой среде $3,5\text{dnb.dea}$ (dea – катион диэтанолamina) из раствора выделились кристаллы зелёного цвета, брутто-формула которых также может быть представлена в виде $\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оба соединения при температуре свыше 350°C разлагаются со взрывом. На основании результатов рентгенофазового анализа они не содержат исходные компоненты и не являются соединениями с одинаковой структурой (см. таблицу 3).

Tab. 2. Состав и некоторые характеристики синтезированных соединений

№	Формула*	t°C пл.	Растворимость				Цвет
			Вода	Этанол	Эфир	Ацетон	
1	$\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	350	нр (т)	Нр	нр	р (т)	Синий
2	$\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	320	нр	Нр	нр	р (т)	Зелёный
3	$\text{Cu}(2,4\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	220	-	-	-	-	Зелёный
4	$\text{Zn}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	330	-	-	-	-	Коричневый
5	$\text{Zn}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	213	нр (т)	нр (т)	нр (т)	-	Коричневый
6	$\text{Co}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	220	нр	Нр	нр	нр (т)	Светло красный
7	$\text{Co}(2,4\text{dnb})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	110	нр (т)	нр (т)	нр (т)	-	Тёмно зелёный
8	$\text{Ni}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	330	-	-	нр	-	Светло зелёный

Tab. 3. Данные дифрактограмм зеленой и синей форм соединений $\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Зеленая форма				Синяя форма			
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
72	9,01	15	3,62	100	5,43	9	2,56
15	6,85	22	3,22	66	4,03	13	2,53
50	5,24	15	3,01	7	3,72	15	2,35
100	4,55	46	2,85	49	3,32	10	2,20
10	4,19	10	2,40	9	3,08	15	2,09
30	3,98	6	2,14	5	2,79	5	2,02
10	3,86	2	2,19	36	2,72	9	1,99
				45	2,63	18	1,84

* $3,5\text{dnb} - \text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6$

Инфракрасные спектры поглощения этих комплексов различны, главным образом, в тех областях, где находятся полосы поглощения карбоксильной группы (рисунок 1).

В зелёном соединении $\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ частоты симметричных и асимметричных валентных колебаний смещены в одном направлении в сторону низких частот, что соответствует бидентатно-мостиковой функции карбоксильной группы. Исходя из этого, можно предположить, что соединение зелёного цвета (полученное из ацетата меди), как и ацетат меди является димером, где 3,5-динитробензоат выступает в роли мостикового лиганда (посредством атомов кислорода карбоксильной группы).

В соединении синего цвета происходит расщепление полос поглощения асимметричных валентных колебаний в области 1630 см^{-1} , что указывает на бидентатную координацию бензоат-иона, но не исключается также полимерная структура, свойственная бензоатам меди [10].

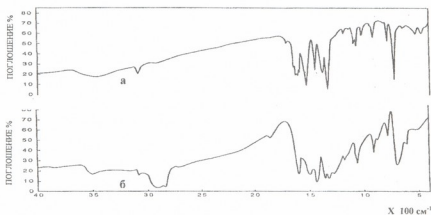


Рис.1. ИК-спектры поглощения $\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(а – синяя форма, б – зеленая форма)

Из анализа инфракрасных спектров поглощения соединений Co, Ni и Zn исключается бидентатно- и бидентатно-мостиковая функции бензоат-иона. Полосы поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний карбоксильной группы смещены в сторону высоких и низких частот соответственно, что можно приписать монодентатной функции бензоат-иона, то есть в этих соединениях происходит замещение двух молекул воды в гексаакваионе металла двумя монодентатными бензоат-ионами.

Для обеих соединений меди нами были синтезированы кристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа, которые были переданы для исследования в центр структурных исследований Грузинского технического университета.

Для соединения $\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зелёного цвета подтверждено предположение о бидентатно-мостиковой функции dnb -иона, высказанное нами на основании анализа ИК-спектров поглощения.

В соединении $\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ структурной единицей является $[\text{Cu}(3,5\text{dnb})_2(\text{OH})_2]$ комплексная молекула [11]. Структура соединения относится к молекулярно-полимерному типу. Координационное число центрального атома равно шести и полиэдр является искаженным октаэдром, который образуется атомами кислорода карбоксильной группы dnb и воды. Заполнение координационного числа до шести происходит за счёт



транслирования dnb атомами кислорода, которые координированы с передним и последующими атомами меди и составляют полимерную цепь.

Далее на основании структурных данных было установлено, что синие комплексы, полученные из водно-метанольной среды, в своём составе содержат молекулы растворителя. В этом состоит их различие в цвете.

При синтезе соединений типа $M(dnb)_2 \cdot nH_2O$, как было сказано выше, образуются две фазы. Нами было установлено что в случае соединений меди, наряду с синими кристаллами, при дальнейшей кристаллизации из маточного раствора выделяются кристаллы жёлтого цвета, которые хорошо растворимы в воде, содержат медь и хлор-ион (качественно).

Исходя из того, что плоский ион $[CuCl_4]^{2-}$ имеет жёлтую окраску [12], можно предположить, что вторая фаза это – тетрахлоорокупрат пиперидина $(pipH)_2[CuCl_4]$, то есть:



[где $pipH$ – катион пиперидина $C_5H_{11}N$].

При действии этилендиамина на синюю форму $Cu(3,5dnb)_2 \cdot 2H_2O$, происходит растворение и через четверо суток из маточного раствора выделяются кристаллы состава $Cu(en)_2(3,5dnb)_2 \cdot 2H_2O$. На основании рентгенофазового анализа установлено, что соединение не содержит исходные компоненты и является изоструктурным соединению $[Cu(en)_2(OH_2)_2]^{+}(o-ab)_2$ (где $o-ab$ – орто-аминобензоат).

Таким образом, строение вновь полученного комплекса может быть представлено как $[Cu(en)_2(OH_2)_2]^{+}(3,5dnb)_2$, что указывает на то, что этилендиамин полностью вытесняет бензоат-ион из внутренней сферы комплекса и образуется соединение ионного типа, в котором бензоат-ион является внешнесферным анионом, комплексный катион же состоит из двух бидентатных молекул этилендиамина и двух молекул воды. Это означает, что молекулярно-полимерный комплекс превращается в ионный. Таким образом можно получить соединения, содержащие внешнесферный ион бензойной кислоты.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Shvelashvili A., Amirkhanashvili K., Sakvarelidze T., Adeishvili G. Bull. Georgian Acad. Sci., 2001, v. 164, No 3, p. 488-491.
2. Швелашвили А.Е., Мимитишвили Э.Б., Бельский В.К., Амirkhanashvili К.Д., Адеишвили Г.П., Сакарелидзе Т.Н. Georgian Engineering News, 2001, No 1, p. 105-108.
3. Амირасланов И.Р., Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М., Мусаев Ф.А., Наджафова Г.Н. Журн. структ. хим., 1979, т. 20, № 6, с. 1075.
4. Lange V.A., Haendler H.M. J. Solid State Chem., 1975, No 4, p. 325-332.
5. Ефремова Г.И., Бучкова Р.Т., Лапицкая А.В., Пиркес С.Б. Коорд. химия, 1977, т. 3, № 8, с. 1884-1888.
6. Шнудин А.Р., Наджафов Г.Н., Амირасланов И.Р., Усубалиев Б.Т., Мамедов Х.С. Коорд. химия, 1981, т. 7, № 9, с. 1409-1416.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1968.
8. Hökelek T.M., Ünalrouglu C. J. Acta Cryst. (c), 1998, v. 54, p. 310-313.

9. *Tiekink E.R.T., Hundal M.S., Sood G., Kapoor P., Poonia N.S. Z. Kristallogr.*, 1990, v. 192, No 1-2, p. 103-109.
10. *Адеишвили Г.* Автореферат канд. дисс., Тбилиси, 2002.
11. *Миминошвили К.* Автореферат канд. дисс., Тбилиси, 2005.
12. *Коттон Ф, Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Москва: Мир, 1969, т. 3, с. 323.

დინიტრობენზოატ-იონის შემცველი 3d-მეტალთა კომპლექსური ნაერთები

გივი ცინცაძე, თამარ საყვარელიძე, გიული ადეიშვილი, მაია ცინცაძე,
ილია გველესიანი

რეზიუმე

სინთეზირებულია 3d-გარდამავალ მეტალთა კომპლექსნაერთები მეორეული ამინების დინიტრობენზოატებთან ზოგადი ფორმულით $(3,5\text{dnb})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. კომპლექსების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია იწ-სპექტრებით და რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით.

COORDINATION COMPOUNDS OF SOME 3d-TRANSITION METALS CONTAINING DINITROBENZOIC IONS

Givi V. Tsintsadze, Tamar N. Sakvarelidze, Giuli P. Adeishvili,
Maia G. Tsintsadze, Iliia O. Gvelesiani

SUMMARY

Coordination compounds of some 3d-transition metals with dinitrobenzoate of secondary amines have been synthesized and studied. Composition and structure of complexes was established on the basis of IR-spectra and X-ray analysis.



ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ВНЕШЕСФЕРНЫЙ БЕНЗОАТ-ИОН

Г.В.Цинцадзе, Т.Н.Сакварелидзе, Г.П.Аденшвили, М.Г.Цинцадзе

Институт физической и органической химии им. П.Меликишвили
Грузинский технический университет

Динитробензоаты вторичных аминов являются органическими солями и изначально содержат катион вторичного амина и анион динитробензойной кислоты. Они являются универсальными ингибиторами коррозии и при хемосорбции на поверхности металла образуют координационные соединения различного состава. Нужно отметить, что в этих случаях на металле возможна адсорбция как органического катиона (вторичный амин АмН-пиперидин, диэтиламин, диэтаноламин) так и органического аниона – динитробензоат-иона. Спорным является также вопрос о способе координации динитробензоат-иона, который содержит два активных центра – карбоксильную и нитрогруппу.

Для решения этого вопроса нами ранее были синтезированы соединения 3d-переходных металлов с динитробензоатами вторичных аминов и доказана преимущественная координация бензоат-иона по сравнению с вторичным амином [1]. Кроме того, рентгеноструктурным методом доказана моодентатная функция динитробензоат-иона в соединениях состава $[Cu(CH_3COO)(dnb)(OH_2)_2]H_2O$ [2] и $[Zn(dnb)_2(DMSO)_2(H_2O)_2]$ (где dnb-2,4 или 3,5-динитробензоат ион DMSO – диметилсульфоксид) [3], а также бидентатно-мостиковая функция в соединении меди состава $Cu(dnb)_2 \cdot 2H_2O$, которое имеет полимерно-мостиковое строение [4].

Известно, что смешанные комплексные соединения состава $CuSal3en$, $CuEt3en$, $CuAmbenz_23en$, $Cubenz_2deaH_2O$, $Cubenz_2pipH_2O$, $CuAmbenz_2pipH_2O$, $Mtrea.benz$, содержащие арилаты и амины (этилендиамин, диэтиламин, пиперидин, триэтиламин), получены при пятикратном избытке амина [5,6], что можно объяснить тем, что вторичный амин является не только акцептором, но и донором электронов, то есть образует две водородные связи. В представленных нами системах регулировать количество амина невозможно, так как в исходной органической соли соотношение бензоата и амина 1:1.

Несмотря на это, гетеролигандные соединения общего состава $MCl_2(dnb)_2 (AmH)_2$ (где АмН – катион пиперидина, диэтиламина и диэтаноламина, M = Cu, Zn.) были получены нами из метанольной среды при молярном соотношении хлоридов металлов и динитробензоатов аминов при молярном соотношении 1:2 [7].

На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено строение комплекса $(pipH)_2[ZnCl_2(3,5dnb)_2]$ [8]. В соединении цинка структурными единицами являются два независимых катиона пиперидина $(pipH)^+$ и комплексный анион $[ZnCl_2(3,5dnb)_2]^{2-}$, содержащий наряду с атомами хлора моодентатный динитробензоат. Структура относится к островным молекулярным структурам. Координационное число цинка равно четырем и полиэдр является искаженным тетраэдром. Бензоат-ион координируется кислородом карбоксильной группы, то есть является моодентатным, а атом хлора является внутрисферным лигандом. Исходное соединение $ZnCl_2$ имеет тетраэдрическое полимерное строение [9] и при синтезе происходит замещение двух атомов хлора атомами кислорода 3,5-динитробензоат-иона, при этом происходит разрыв полимерной цепи в структуре $ZnCl_2$.

В гетеролигандном соединении меди состава $Cu_2(p-NO_2C_6H_4COO)_4 \cdot 4H_2O \cdot 2pip$ нитробензоат и пиперидин являются моодентатными лигандами [10]. В соединении



состава $[Zn(en)_3](pab)_2 \cdot H_2O$, с содержанием пара-аминобензоата и этилендиамина, пара-аминобензоат является внешнесферным анионом и связан с дискретными катионами $[Zn(en)_3]^{2+}$ и молекулами воды водородными связями.

В продолжении исследований, касающихся поведению динитробензоатов вторичных аминов в качестве лигандов, нами были разработаны методики получения комплексов, содержащих внешнесферный ион 2,4- и 3,5- динитробензоатов.

Нами разработано два подхода для выполнения задачи:

1. Действие амина (en) на соединение состава $M(dnb)_2 \cdot nH_2O$. В этом случае происходит вытеснение динитробензоата из внутренней сферы комплекса с образованием соединения состава $[Cu(en)_2(OH)_2]^{+}(3,5dnb)_2$, таким методом получают соединения меди и цинка.
2. Различным методом можно синтезировать соединения кобальта и никеля, а именно, действием на соли металлов динитробензоатов вторичных аминов при молярном соотношении реагирующих веществ 1:4, в этанольной среде.

В качестве лигандов были использованы 2,4- и 3,5-динитробензоат пиперидина (2,4- и 3,5dnb pip), 3,5-динитробензоат диэтиламина (3,5dnb da), 2,4-динитробензоат диэтанол-амина (2,4dnb dea). Реакция протекает следующим образом:



Из-за хорошей растворимости второй фазы идентификация основной фазы не затруднена.

Синтез комплексных соединений представлен на примере соединений кобальта.

Синтез комплексного соединения $Co(3,5dnb)_4(pip)_2 \cdot 8H_2O$. 0,0025 моль $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,01 моль 3,5dnb.pip. по отдельности растворяли в 15 мл этанола, растворы отфильтровывали и смешивали. Через 30 минут из маточного раствора началось интенсивное выделение кристаллов. Полученные кристаллы вскоре отфильтровывали и сушили в эксикаторе.

Синтез комплексного соединения $Co(2,4dnb)_4(pip)_2 \cdot 8H_2O$. 0,0025 моль $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,01 моль 2,4-dnb.pip. по отдельности растворяли в 15 мл этанола, растворы отфильтровывали и смешивали. Через несколько суток из маточного раствора началось интенсивное выделение кристаллов. Полученные кристаллы вскоре отфильтровывали и сушили в эксикаторе.

Синтез комплексного соединения $Co(3,5dnb)_4(dea)_2 \cdot 8H_2O$. 0,0025 моль $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,01 моль 3,5dnb.dea. по отдельности растворяли в 15 мл этанола, растворы отфильтровывали и смешивали. Вскоре из маточного раствора началось интенсивное выделение кристаллов. Полученные кристаллы отфильтровывали и сушили в эксикаторе.

Синтез комплексного соединения $Co(2,4dnb)_4(da)_2 \cdot 8H_2O$. 0,0025 моль $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,01 моль 2,4dnb.da. по отдельности растворяли в 15 мл этанола, растворы отфильтровывали и смешивали. Через двое суток из маточного раствора началось интенсивное выделение кристаллов. Полученные кристаллы отфильтровывали и сушили в эксикаторе.

Данные элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты элементного анализа синтезированных соединений

№	Соединение	Получено, %				Найдено, %			
		М	С	Н	N	М	С	Н	N
1	Co(3,5dnb) ₄ (pip) ₂ · 8H ₂ O	4,68	39,48	4,13	10,81	4,83	38,48	4,46	11,50
2	Co(2,4dnb) ₄ (pip) ₂ · 8H ₂ O	5,25	39,86	3,95	12,23	4,83	38,48	4,46	11,50
3	Co(2,4dnb) ₄ (da) ₂ · 6H ₂ O	5,74	35,81	3,48	12,24	4,82	35,39	4,13	11,46
4	Co(3,5dnb) ₄ (dea) ₂ · 6H ₂ O	5,43	36,27	3,31	12,03	4,80	35,39	3,93	11,46
5	Ni(3,5dnb) ₄ (pip) ₂ · 8H ₂ O	5,14	38,02	4,02	12,41	4,82	37,49	4,47	11,50
6	Ni(2,4dnb) ₄ (pip) ₂ · 8H ₂ O	5,23	37,83	3,71	12,12	4,82	37,49	4,47	11,50
7	Ni(2,4dnb) ₄ (da) ₂ · 6H ₂ O	5,48	36,91	3,54	11,43	5,06	37,26	4,14	12,08
8	Ni(3,5dnb) ₄ (dea) ₂ · 8H ₂ O	5,17	33,56	3,41	10,77	4,66	34,39	3,97	11,14

Игольчатые прозрачные кристаллы соединений кобальта имеют окраску от светло-кирпичной до розовой, а никелевые соединения – светло-зеленую и зеленую окраску. Они не содержат Cl⁻ ион и плохо растворяются в воде.

Надо отметить, что металлы легче образуют комплексы с 3,5-динитробензоатами амниов, чем с 2,4-динитробензоатами, что можно объяснить стерическими факторами лиганда.

Состав и некоторые характеристики синтезированных соединений приведены ниже. Надо отметить, что температура плавления соединений никеля заметно превышает температуру плавления кобальтовых комплексов.

Таблица 2. Состав и некоторые характеристики синтезированных соединений

№	Формула	t ⁰ C пл.	Растворимость			
			Вода	Этанол	Эфир	Ацетон
1	Co(3,5dnb) ₄ (pip) ₂ · 8H ₂ O	135	პრ (t)	პრ	პრ	პრ (t)
2	Co(2,4dnb) ₄ (pip) ₂ · 8H ₂ O	190	ნრ	-	ნრ	-
3	Co(2,4dnb) ₄ (da) ₂ · 6H ₂ O	165	ნრ -	-	ნრ	-
4	Co(3,5dnb) ₄ (dea) ₂ · 6H ₂ O	120	ნრ -	-	ნრ	-
5	Ni(3,5dnb) ₄ (pip) ₂ · 8H ₂ O	300	პრ (t)	პრ (t)	პრ (t)	პრ
6	Ni(2,4dnb) ₄ (pip) ₂ · 8H ₂ O	280	პრ (t)	პრ (t)	ნრ	პრ (t)
7	Ni(2,4dnb) ₄ (da) ₂ · 6H ₂ O	220	-	-	-	-
8	Ni(3,5dnb) ₄ (dea) ₂ · 8H ₂ O	305	-	-	ნრ	-

ИК-спектры соединений почти не отличаются от спектра лиганда, что указывает на внешнесферный характер лиганда а также на наличие в составе соединений вторичного амина.

В спектре соединений сохранены полосы поглощения (NH₂⁺) групп в области 2700-2250 см⁻¹, что подтверждает наличие протонированной формы амина в синтезированных комплексах. Нитро- и карбоксильные группы не принимают участие в координации, так

как не происходит смещение полос поглощения по сравнению со спектром лиганда. В ИК-спектрах соединений $M(3,5dnb)_4(pip)_2 \cdot 8H_2O$ появляются полосы поглощения в области $3400-3600 \text{ см}^{-1}$, что указывает на наличие молекул воды в комплексах. Как известно, исходные хлориды кобальта и никеля являются аква-ионами и можно высказать предположение о том, что в синтезированных комплексах не происходит замещение воды лигандами. То есть, ни анион, ни катион лиганда не принимает участия в координации. Аргументом в пользу этого предположения служит также большое количество молекул воды в составе комплекса. Исходя из этого, строение комплексов можно представить следующим образом: $[Co(6H_2O)](3,5dnb)_4(pip)_2 \cdot 2H_2O$.

В таблице 3 приведено отнесение полос поглощения соединений.

Таблица 3. Полосы поглощения соединений и их отнесение

№	Соединение	$\nu_{as} \text{ и } \nu_s$ (NH_2^+)	δ (NH_2^+)	ν_{as} (CO)	ν_s (CO)	ν_{as} (NO)	ν_s (NO)	ν (CN)	H_2O
1	2,4 dnb.pip	2700-2250	1580	1530	1400	1550	1340	860	
6	$Ni(2,4dnb)_4(pip)_2 \cdot 6H_2O$	2700-2250	1580	1530	1400	1530	1340		3400-3600
7	$Co(2,4dnb)_4(pip)_2 \cdot 8H_2O$	2700-2250	1580	1535	1400	1530	1340		3400-3600

Для типичных соединений кобальта и никеля нами были синтезированы кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, и переданы для исследования в центр структурных исследований Грузинского технического университета.

На основании рентгеноструктурного анализа подтверждено наше предположение высказанное при исследовании ИК-спектров поглощения, а именно соединения являются ионными.

В ионных соединениях $M(3,5dnb)_4(pip)_2 \cdot 8H_2O$ структурными единицами являются катионы $[M(6H_2O)]$ ($M = Co \text{ и } Ni$), $(pipH)^+$, анионы dnb^- и молекулы воды. Пространственная группа $P2_1/n$. Пиперидин является внешнесферным катионом при комплексном аква-ионе. В исследованных нами соединениях это единственный случай, когда бензоат-ион является внешнесферным.

Из этих данных можно заключить, что при соотношении реагирующих веществ 1:4 не происходит координирование четырех ионов бензоата, что вызвано, по всей видимости, стерическими факторами, при этом не происходит изменение аква-иона металла. Высказанное мнение может быть использовано при синтезе соединений указанного типа.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Shvelashvili A., Amirghanashvili K., Sakvarelidze T., Adeishvili G. Bull. Georgian Acad. Sci., 2001, v. 164, No 3, p. 488-491.
2. Швелашвили А.Е., Миминошвили Э.Б., Бельский В.К., Амирханашвили К.Д., Адеишвили Г.П., Сакварелидзе Т.Н. Georgian Engineering News, 2001, No 1, p. 105-108.
3. Miminoshvili E.B., Sobolev A.N., Sakvarelidze T.N., Miminoshvili K.E., Kutelia E.R. J. Acta Cryst., 2003, C59, p.118-122.
4. Миминошвили К. Автореферат канд. дисс., Тбилиси, 2005.
5. Крячко Э.И., Харитонова Р.И., Короткова Г.В. Коорд. химия, 1980, т.6, № 2, с. 243-248.
6. Карцев Г.Н., Игнатъева С.И., Полтева М.Н., Щербакова Э.С. ЖОХ, 1984, т. 54, № 8, с. 1689-1692.



7. *Амирханашвили К.Д., Сакварелидзе Т.Н., Адеишвили Г.П., Миминошвили К.Э., Миминошвили Э.В.* Georgian Engineering News, 2002, №3, p. 113 -116.
8. *Miminozhvili E.B., Sobolev A.N., K.E. Miminoshvili K.E., T.N.Sakvarelidze.* J. Acta Cryst., 2004, E60, p. 319-322.
9. *Уеллс А.* Структурная неорганическая химия. Москва: Мир, т.3, 255 с.
10. *Усубалиев Б.Т., Мовсумов Э.М., Амирасланов И.Р., Мусаев Ф.Н.* В сб.: «11 Всесоюзное совещание по кристаллохимии координационных соединений (8-10 сентября 1980 г.)». Тезисы докладов. Тбилиси: Мецниереба, 1980, с. 61.

კობალტის და ნიკელის გარესფერული დინიტრობენზო(ა)ტ-იონის შემცველი
ჰქტმტროლიგანდური კომპლექსური ნაერთები

გივი ცინცაძე, თამარ საყვარელიძე, გიული ადეიშვილი, მაია ცინცაძე

რეზიუმე

სინთეზირებულია კობალტის და ნიკელის კომპლექსნაერთები მეორეული ამინების დინიტრო-
ბენზოატებთან ზოგადი ფორმულით $M(3,5dnb)_4(AmH)_2 \cdot nH_2O$. კომპლექსების შედგენილობა
და აღნაგობა დადგენილია იწ-სპექტრებით და რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით.

DINITROBENZOIC-CONTAINING HETEROLIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT AND NIKEL

Givi V. Tsintsadze, Tamar N. Sakvarelidze, Giuli P. Adeishvili,
Maia G. Tsintsadze

SUMMARY

Coordination compounds of cobalt and nickel with dinitrobenzoate of secondary amines have been
synthesized and studied. The composition and structure of complexes was established by IR-spectra and
X-ray analysis.

ТАУТОМЕРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАЗОЛА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Н.Б.Жоржوليანი, И.А.Бешкенадзе

Институт физической и органической химии им. П. Меликишвили

В литературе имеются указания на возможность существования изоамидной и аминокислотной таутомерных форм сульфаниламидов в щелочной среде [1,2]. Установлено, что таутомерия осуществляется за счёт миграции водорода иона NH-группы, и именно этот водород замещается металлом в щелочной среде. Также доказано, что в кислых средах образуется протонированная молекула сульфаниламида [3]. Это происходит путём присоединения протона к группе NH₂, а не к третичному азоту (≥N) гетероцикла. За счёт таких превращений, сульфаниламиды, и в том числе этазол образует соединения трёх типов:

- I – M(Aet)₂·nH₂O;
- II – M(AetH)₂X₂;
- III – (AetH₂)₂[MX₄],

в которых этазол является в I-ом – в депротонированной, во II-ом – в нейтральной, а в III-ем – в протонированной форме. Эти три формы сульфаниламида (АН), в зависимости от pH среды, легко взаимопревращаются и образуют соответственное соединение:



Цель нашей работы – доказать существование такого превращения для этазола.

Для этого брали 0,5 г M(Aet)₂·nH₂O (M – Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn), добавляли сперва 20 мл бензола (не растворялся), а затем по каплям концентрированные HCl, H₂SO₄, HNO₃, HNCS. При pH 4÷5,5 соединение, не растворяясь, изменяло цвет. Осадок фильтровали на воздухе. По химическому анализу соединения соответствовали формуле M(AetH)₂X₂.

При дальнейшем добавлении концентрированной кислоты (до pH 1÷1,5) к соединениям типа M(AetH)₂X₂, последние меняли цвет. После выделения осадка в твёрдом состоянии и проведения анализа оказалось, что при pH 1÷1,5 получались соединения состава (AetH₂)₂[MX₄].

Под действием аммиака в бензольной среде (как в случае кислот), соединения типа (AetH₂)₂[MX₄] при pH 4÷5,5 переходят в M(AetH)₂X₂, а последние с добавлением аммиака при pH 6÷8 превращаются в соединения типа M(Aet)₂·nH₂O.

Анализы взаимопревращения комплексных соединений этазола при изменении раствора для металлов Cu, Co, Ni (так как соединения этих металлов окрашены и визуально хорошо видно взаимопревращение) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Взаимопревращение комплексных соединений этазола при изменении рН раствора для хлоридов

Реакция	M	C	H	N	Цвет
$Cu(Aet)_2 + 2HCl \rightarrow Cu(AetH)_2Cl_2$	8.66/9.10	32.91/34.14	3.47/3.44	15.29/15.92	Коричневый
$Cu(AetH)_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow (AetH_2)_2[CuCl_4]$	8.56/8.20	31.61/31.03	3.08/3.12	17.45/17.78	Св. коричн.
$(AetH_2)_2[CuCl_4] + 2NH_3 \rightarrow Cu(AetH)_2Cl_2$	8.74/9.10	33.15/34.14	3.60/3.44	15.43/15.92	Коричневый
$Cu(AetH)_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Cu(Aet)_2$	9.88/10.08	37.67/38.11	3.81/3.52	18.00/17.78	Зелёный
$Co(Aet)_2 + 2HCl \rightarrow Co(AetH)_2Cl_2$	8.32/8.44	33.95/34.39	3.38/3.46	15.91/16.04	Св. розовый
$Co(AetH)_2Cl_2 + 2HCl \rightarrow (AetH_2)_2[CoCl_4]$	8.13/7.65	30.97/31.21	4.44/4.14	17.84/17.91	Сиреневый
$(AetH_2)_2[CoCl_4] + 2NH_3 \rightarrow Co(AetH)_2Cl_2$	7.91/8.44	34.05/34.39	3.68/3.46	16.21/13.04	Св. розовый
$Co(AetH)_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Co(Aet)_2$	10.04/9.42	38.42/38.39	3.11/3.54	17.79/17.91	Розовый
$Ni(Aet)_2 + 2HCl \rightarrow Ni(AetH)_2Cl_2$	8.21/8.41	33.89/34.40	3.24/3.46	16.09/16.04	Св. зелёный
$Ni(AetH)_2Cl_2 + 2HCl \rightarrow (AetH_2)_2[NiCl_4]$	7.48/7.63	31.64/31.62	3.75/4.19	18.21/17.91	Зелёный
$(AetH_2)_2[NiCl_4] + 2NH_3 \rightarrow Ni(AetH)_2Cl_2$	8.08/8.41	34.15/34.40	3.27/3.46	15.82/16.04	Св. зелёный
$Ni(AetH)_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Ni(Aet)_2$	9.80/9.38	38.22/38.41	3.08/3.55	18.30/17.92	Св. сиренев.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гогоришвили П.В., Цкитишвили М.Г. В сб.: «Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов». Тбилиси: Мецნიერება, 1974, вып. 2, с. 17, 152; 1978, вып. 3, с. 5.
2. Цкитишвили М.Г., Гогоришвили П.В., Чрелаიшვილი М.В., Шველაიшვილი А.Е. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1979, т. 5, № 1-2, с. 13.
3. Цкитишвили М.Г., Микадзе И.И., Жоржзолиани Н.Б., Чрелаიшვილი М.В. Коорд. хим., 1982, т. 8, вып. 3, с. 328.

ეთაზოლისა და მისი ნაერთების ტაუტომერული გარდაქმნა

ნანი ჯორჯოლიანი, იამზე ბეშკენაძე

რეზიუმე

შესწავლილია ბენზოლის არეში ტუტისა და მჟავის მოქმედებით ეთაზოლისა და მისი ნაერთების $M(AetH)_2 \cdot nH_2O$, $M(AetH)_2 \cdot Cl_2$, $(AetH_2)_2[MCl_4]$ ტაუტომერული გარდაქმნა. დადგინილია ამ ნაერთებში შემავალი ეთაზოლის მოლეკულის სამი ფორმის (Aet, AetH, და AetH₂) არსებობა.

TAUTOMERIC CONVERSION OF ETHAZOLE AND ITS COMPOUNDS

Nani Zhorzholiani, Iamze Beshkenadze

SUMMARY

A tautomeric conversion of ethazole and its complexes $M(AetH)_2 \cdot nH_2O$, $M(AetH)_2 \cdot Cl_2$, $(AetH_2)_2[MCl_4]$ in benzol has been studied. Three forms of ethazole molecules in the compounds: Aet, AetH, and AetH₂ have been determined.

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено



ეთაზოლის ტეტრა-აცილო კომპლექსები

ნანი ჟორჟოლიანი, იამზე ბეშენაძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

როგორც ცნობილია, სულფანილამიდები (AH) მოლეკულაში ბენზოლის ბირთვთან NH2 ჯგუფის არსებობის ხარჯზე ხასიათდებიან სუსტი ფუძე თვისებებით და მკავეტთან წარმოქმნიან მარილებს AH2X (X- = Hal-, NCS-, NO3-, CH3COO-); ე.ი. ისინი პროტონირდებიან შემდეგნაირად: [NH3+C6H4SO2NH-R]X-, რომლებიც კომპლექსნაერთებში ასრულებენ კათიონის როლს და ძლიერ მკვა არეში ლითონებთან წარმოქმნიან ტეტრააცილო ტიპის ნაერთებს [1]. ეთაზოლი, როგორც სულფანილამიდების ერთ-ერთი წარმომადგენელი ბუნებრივია, ხასიათდება ამ თვისებით.

მეთანოლ-აცეტონის ხსნარში, pH=1-1,5-ის პირობებში ჩვენს მიერ სინთეზირებული ეთაზოლის ტეტრააცილო კომპლექსები ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდით [2]. ამ ტიპის ნაერთები შეიძლება მივიღოთ ორი გზით:

1. $MCl_2 + 2AetH + 2HCl \rightarrow MCl_2 + 2AetH_2Cl \rightarrow (AetH_2)_2[MCl_4]$,
2. $K_2[MCl_4] + 2AetH_2Cl \rightarrow (AetH_2)_2[MCl_4] + 2KCl$.

მიღებულია ნაერთები ზოგადი ფორმულით $(AetH_2)_2[MCl_4]$, სადაც M - Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , X - Cl^- , $AetH_2$ - ეთაზოლის პროტონირებული მოლეკულაა. ისინი იხსნებიან ეთანოლში, მეთანოლში, დიმეთილფორმამიდში, არ იხსნებიან ბენზოლში, წყალში კი იშლებიან. შესწავლილი იყო ამ უკანასკნელთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, რომლებიც მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. $(AetH_2)_2[MCl_4]$ ტიპის ნაერთების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

ნაერთები	ფერი	ღლობის ტემპ. t°,C	სიმკვრივე გ/სმ	ელექტროვადობა $om^{-1} cm^2 mol^{-1}$
$(AetH_2)_2 [CuCl_4]$	ღია ყავისფერი	95	1,6242	209,4
$(AetH_2)_2 [CoCl_4]$	ღია იასამნისფ.	102	1,7506	159,6
$(AetH_2)_2 [NiCl_4]$	ღია მწვანე	85	1,6430	167,1
$(AetH_2)_2 [MnCl_4]$	ღია ყავისფერი	92	1,7437	215,7
$(AetH_2)_2 [FeCl_4]$	ყვითელი	80	1,6974	179,5
$(AetH_2)_2 [ZnCl_4]$	თეთრი	83	1,6381	183,9
$(AetH_2)_2 [CdCl_4]$	თეთრი	97	1,6459	175,3

სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენენ სამიონიან ელექტროლიტებს. ზოგიერთის გაზრდილი ელექტროვადობა შეიძლება აიხსნას $[MCl_4]^{2-}$ იონის არამდგრადობით. ტეტრაქლორიდები ჰაერზე მდგრადებია, ლღებთან, იშლებიან მაღალ ტემპერატურაზე. ჩატარებულია ზოგიერთი ნაერთის თერმობრავიმეტრული გამოკვლევა ფ.ფაულიკ, ი.პაულიკ, დ.ერდვის სისტემის დერივატორაფზე (TG=200 მგ; t=1000°C; DTA=DTG=1/10, გაზურების სიჩქარე 10°/წთ). ყველა თერმობრამა ხასიათდება რამდენიმე ენდო და ეგზოთერმული მრუდზე შესაბამისი ეფექტებით (ცხრილი 2).



დადგენილია, რომ $(\text{AetH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ ტეტრააცილო კომპლექსები ჯერ ღლევიან, შემდეგ კი ჟლოთერმულ ევექტებზე იცილებენ მჟავის თითო-თითო ან ორივე მოლეკულას. ტემპერატურის გაზრდით ევოთერმულ ევექტებზე ზდება ეთაზოლის მოლეკულის დაჟნგვა თანმიმდევრობით: $(\text{AetH}_2)_2[\text{MCl}_4] \rightarrow$ ღლევა $(\text{AetH}_2)_2[\text{MCl}_4] \rightarrow 2\text{HCl} \text{ M}(\text{AetH})_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AetH} \text{ M}(\text{AetH})\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AetH} \text{ MCl}_2$ ან MO .

ცხრილი 2. ეთაზოლის ზოგიერთი ნაერთის თერმული დაშლის შედეგები

ნაერთები	T ^o C	მასის დანაკარგი, %		მოცილებული პროდუქტი მოლებში	დაშლის მყარი პროდუქტი	M, %	
		ნაპ.	გამ.			ნაპ.	გამ.
$(\text{AetH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$	85	-	-	ღლევა	$(\text{AetH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$	-	-
	105	5,20	5,08	1HCl	$(\text{AetH}_2)_2[\text{Ni}(\text{AetH})\text{Cl}_3]$	-	-
	192	10,12	10,24	2HCl	$\text{Ni}(\text{AetH})_2\text{Cl}_2$	-	-
	540	43,31	43,50	2HCl+2AetH	$\text{Ni}(\text{AetH})\text{Cl}_2$	-	-
	630	79,25	82,90	2HCl+2AetH	NiCl_2	45,70	45,29
$(\text{AetH}_2)_2[\text{CuCl}_4]$	95	-	-	ღლევა	$(\text{AetH}_2)_2[\text{CuCl}_4]$	-	-
	135	10,74	11,29	2HCl	$\text{Cu}(\text{AetH})_2\text{Cl}_2$	-	-
	450	40,00	40,41	2HCl+2AetH	CuCl_2	-	-
	660	-	-	ღლევა	CuCl_2	-	-
	840	90,65	88,70	2HCl+2AetH+2Cl	CuO	79,35	79,88

კლევას მიყვართ იმ დასკვნამდე, რომ $(\text{AetH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ ტიპის ნაერთები გაცხელებით ადილად გადადიან $\text{M}(\text{AetH})_2\text{Cl}_2$ -ში და რომ 2 მოლეკულა HCl სუსტადა დაკავშირებული $\text{M}(\text{AetH})_2\text{Cl}_2$ -თან, თუმცა ტეტრააცილო კომპლექსები ჰაერზე მდგრადებია.

$\text{M}(\text{AetH})_2[\text{MCl}_4]$ ტიპის ნაერთებში ეთაზოლის მოლეკულა კათიონია, ზოლო ლიოთონი ქლორის 4 იონთან ერთად შეადგენს ანიონს.

შრომაში [2] მოცემული მეთოდით ჩატარებულია ამ ნაერთების ელექტროლიზი.

ცხრილი 3. ეთაზოლთან Co, Ni და Cu-ის კომპლექსების ელექტროლიზის შედეგები (გრამი 100გ. ელექტროლიტზე)

ნაერთი	ანოდი			კათოდი		
	კონც. გადილება		კონც. შემცირება	კონც. გადილება		კონც. შემცირება
	$\text{M}^2 \times 10^{-3}$	$\text{Cl}^- \times 10^{-2}$	$\text{AetH}_2^+ \times 10^{-1}$	$\text{M}^2 \times 10^{-3}$	$\text{Cl}^- \times 10^{-2}$	$\text{AetH}_2^+ \times 10^{-1}$
$(\text{AetH}_2)_2[\text{CuCl}_4]$	4,1	1,78	5,52	1,70	1,15	6,46
$(\text{AetH}_2)_2[\text{CoCl}_4]$	3,6	1,89	2,76	1,90	1,35	3,83
$(\text{AetH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$	5,8	2,54	3,28	1,27	1,25	5,44

ცხრილიდან 3 ჩანს, რომ ამ ნაერთების ელექტროლიზის დროს ლიოთონი ქლორ იონებთან ერთად გადაინაცვლებენ ანოდისაკენ (მისი კონცენტრაცია მცირდება კათოდურ და იზრდება ანოდურ ნაწილში), ზოლო ეთაზოლის მოლეკულა გადაინაცვლებს კათოდისკენ (მისი კონცენტრაცია მცირდება ანოდურ და იზრდება კათოდურ ნაწილში). ეს ამტკიცებს ჩვენს ვარაუდს, რომ MCl_2^{2-} წარმოადგენს კომპლექსანიონს, ზოლო AetH_2 ასრულებს კათიონის როლს.

$(\text{AetH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ ტიპის ნაერთების მდგრადობის მუდმივები (M-Co, Cu, Mn, Fe, Zn, Cd,) განსაზღვრულია pH პოტენციომეტრული მეთოდით. 0,04 მოლი/ლ MCl_2 -ის და 0,08 მოლი/ლ AetH -ის აცეტონ-წყალხსნარის ნარევი იტიტრებოდა 2M HCl-ის ხსნარით.

წინასწარ გათვალისწინებული იყო, რომ ლითონისა და ლიგანდის შერევის წარმოიქმნებოდა $M(\text{AetH})_2\text{Cl}_2$, ხოლო მკავეთ ტიტრვისას ხდებოდა ეთაზოლის მოლეკულის პროტონირება. ეთაზოლის დისოციაციისა და პროტონიზაციის მუდმივები მოცემულა შრომაში [3].

გარდამავალ ლითონთა ტეტრაციდოკომპლექსების მიმდევრობითი მდგრადობის მუდმივთა ლოგარითული მნიშვნელობები მოტანილია ცხრილში 4.

ცხრილი 4. $(\text{AetH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ -ის მდგრადობის კონსტანტები

lg K	M						
	Cu	Ni	Co	Cd	Zn	Fe	Mn
lg K1	4,54	4,22	4,42	4,07	3,96	3,80	3,69
lg K2	9,65	8,88	8,96	8,75	8,65	8,51	8,42

გატიტრის შედეგების საფუძველზე აგებულია მრუდები, რომელთა ანალიზი გვაძლევს იმის თქმის უფლებას, რომ სისტემაში არსებობს 2 იონი $[M(\text{AetH})\text{Cl}_3]^-$ და $[\text{MCl}_4]^{2-}$. ამ უკანასკნელთა წარმოქმნის მექანიზმი შეიძლება აიხსნას პროტონის თანმიმდევრული მიერთებით ეთაზოლის ნეიტრალური მოლეკულის NH_2 -ჯგუფთან კათიონ AetH -ს წარმოქმნით HCl -ის ერთი მოლეკულის მიერთება ხდება pH 1,9-ზე (წარმოიქმნება შუალედური პროდუქტი $(\text{AetH}_2)[M(\text{AetH})\text{Cl}_3]$), ხოლო მეორესი კი pH 1,5-ზე $(\text{AetH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ -ის წარმოქმნით.

ლითონების მიხედვით გვაქვს მდგრადობის შემდეგი რიგი: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn}$. როგორც ცნობილია [4], ჩამოთვლილი ლითონებიდან კათიონ Cu^{2+} -ს აქვს ნათლად გამოხატული უნარი წარმოქმნას HCl -ში კოორდინაციული ნაერთები. თვით სპილენძის ქლორიდი მყარ, უწყლო მდგომარეობაში წარმოადგენს აუტოკომპლექსს $\text{Cu}[\text{CuCl}_4]$ -ს. Co , Ni , Cd , Zn -თვის უფრო ნაკლებადაა გამოხატული ტეტრაციდოკომპლექსების წარმოქმნა. რაც შეეხება $\text{Fe}(\text{II})$ და $\text{Mn}(\text{II})$ -ს, ისინი ძლიერი ფუძე ხასიათის გამო (განსაკუთრებით Mn^{2+}) წარმოქმნიან საკმაოდ არამდგრად $[\text{MX}_4]^{2-}$ ანიონებს.

ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე ეთაზოლის ტეტრაციდოქლორიდებისათვის შეიძლება დაიწეროს ასეთი საორიენტაციო ფორმულა: $[\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2\text{R}]_2[\text{MX}_4]$.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гогоришвили П.В., Цкитишвили М.Г. В сб.: «Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов». Тбилиси: Мецნიერება, 1978, вып. 3. с. 5.
2. Цкитишвили М.Г., Микадзе И.И., Жоржоллиани Н.Б., Чрелашвили М.В. Коорд. хим., 1982, т. 8, вып. 3, с. 328.
3. Цинцадзе Г.В., Цкитишвили М.Г., Жоржоллиани Н.Б., Бешикенадзе И.А., Надирадзе Л.Г. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2005, т. 31, № 1-2, с. 9-13.
4. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Москва-Ленинград: Химия, 1986, с.241.

TETRA-ACID COMPLEXES OF ETHAZOLE

Nani Zhorzholiani, Iamze Beshkenadze

SUMMARY

Tetra-acid complexes $(AetH_2)_2 [MCl_4]$ are synthesized, where $M = Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Zn, Cd$, $AetH_2$ are protonated molecules of ethazole. Physical and chemical properties of the synthesized tetra-acid complex compounds have been studied, such as melting temperature, density, conductivity, solubility in water and organic solvent. These compounds are three-ion electrolytes that dissociate in water, and are soluble in methanol, ethanol, and acetone. Melting temperature is in a range 60-100°C, cleavage of HCl occurs at 105-135°C, oxidation occurs above 300°C. End product of dissociation for these compounds is MCl_2 or MO. Consecutive stability constants of the tetra-acid complex compounds are defined by the potentiometric titration method in acetone-water solution. It is determined that two ions $[M(AetH)Cl_3]^-$ and $[MCl_4]^{2-}$ are produced in a system of MCl_2 -AetH-HCl. A mechanism of these processes have been studied. It is determined that the complex producing ion can bind only two molecules of ethazol.

ТЕТРА-АЦИДОКОМПЛЕКСЫ ЭТАЗОЛА

Н.Б.Жоржوليани, И.А.Бешкенадзе

РЕЗЮМЕ

Синтезированы тетраацидокомплексы этазола типа $(AetH_2)_2 [MCl_4]$, где $M - Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Zn, Cd$, а $AetH_2$ – протонированная молекула этазола. Изучены некоторые физико-химические свойства синтезированных соединений (температура плавления, плотность, электропроводность, растворимость) в воде и органических растворителях. Установлено, что они являются трёхионными электролитами, в воде разлагаются, растворяются в метаноле, этаноле, ацетоне. При нагревании до 100°C эти соединения плавятся, при температуре 105-135°C – отщепляют молекулы HCl, выше 300°C начинается окисление молекул этазола, и продуктом их разложения является MCl_2 или MO. Методом потенциометрического титрования определены последовательные константы устойчивости синтезированных соединений в водных и ацетоновых растворах. Установлено, что в системе $MCl_2 - AetH - HCl$ образуются ионы $[M(AetH)Cl_3]^-$ и $[MCl_4]^{2-}$. Изучен механизм этого процесса. Установлено, что комплексобразователь не присоединяет более двух молекул этазола.

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕЧЕБНОЙ ГРЯЗИ ОЗЕРА БАЗАЛЕТИ

Н.В.Бокучава, Д.В.Бибиленишвили, Д.Г.Джинчарадзе

Грузинский технический университет

Проблема рационального использования природных ресурсов неразрывно связана с изучением их химического состава. В случае лечебных грязей (пелоидов) это касается как минерального, так и, в особенности, органического вещества.

Без знания химической природы и содержания макро- и микрокомпонентов невозможно изучение механизма грязелечения, своеобразия лечебного действия каждой грязи, возможности изготовления на базе пелоидов лечебно-профилактических препаратов.

Учитывая неразрывную связь грязей определенного генезиса с водой, уместно сказать, что академик В.И.Вернадский указывал на нахождение воды в динамических равновесиях с разнообразными телами неорганической природы, а также с водными организмами, микроорганизмами и наземной растительностью.

Анализ содержания и состава минеральных и органических веществ в различных типах природных вод, почвах, породах и илах показывает, что во всех этих природных объектах содержится широкая гамма разнообразных соединений. Из органических веществ это прежде всего органические кислоты, битумы, фенолы, гумусовые вещества и др. Наличие одних и тех же органических соединений в различных природных объектах свидетельствует о тесной связи мигрирующих между ними веществ, а также общности исходных органических веществ.

Изложенный тезис подтвердился при комплексном химическом и физико-химическом исследовании лечебных грязей Грузии различного генезиса и месторождения [1].

Целью данного сообщения является оценка химической природы донного отложения (иловой грязи) озера Базалети. Помимо познавательного значения это имеет смысл для оценки потенциального месторождения лечебной грязи, наличие и возможность использования которой войдет в лечебно-оздоровительный комплекс курорта, успешно развивающегося на базе Базалетского озера.

Зеленовато-бурая вода озера имеет химический состав, выражаемый формулой Курлова $M_{0,44} \frac{HCO^3 88SO^4 9Cl3}{Na41Mg30Ca28}$. Это пресная вода с гидрокарбонат- и натрий ионами в качестве ведущих компонентов. Ниже будет показано какая трансформация происходит с химическим составом воды, когда она становится частью иловой грязи.

Для выяснения этого и других вопросов проведены физико-химические исследования иловой грязи озера Базалети в соответствии с основными критериями оценки качества лечебных грязей [2].

Для характеристики природы грязи был изучен состав обеих фаз, составляющих равновесную систему, – жидкой (вода и растворенные в ней соли) и твердой (кристаллический скелет и коллоидный комплекс).

Грязевой раствор, представляющий жидкую фазу, составляет 51% от массы иловой грязи. Минерализация и химический состав его приведены в таблице 1. Являясь производным воды, с которой иловые грязи контактируют на дне водоема, грязевой раствор обычно отражает ее состав.



Tab. 1. Результаты химического анализа грязевого раствора озера Базалети

Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ²⁻ ₄	HCO ⁻ ₃ +CO ²⁻ ₃	H ₂ SiO ₃	Минерализация	Формула химического состава
0,4982	0,1040	0,0816	0,0010	0,7100	0,0455	0,7808	0,0079	2,2290	M _{2,2} $\frac{Cl59HCO^3 38}{(Na + K)64Mg20Ca15}$

В случае озера Базалети наблюдается несколько иная картина. Если основная масса воды имеет гидрокарбонатно-натриевый состав, то состав грязевого раствора – хлоридно-натриевый, причем минерализация его в 5 раз выше минерализации воды. Механизм и причины такого изменения составляют предмет отдельного исследования.

Интересно, что минерализация озерной воды и грязевого раствора претерпевает значительные колебания как в течение ряда лет, так и по сезонам одного года. В зимне-весенние месяцы, в результате пополнения озерной котловины пресными водами атмосферных осадков и поверхностного стока, происходит опреснение воды озера, что вызывает снижение минерализации грязевого раствора. При этом разница в химическом составе как воды, так и грязевого раствора в основном остается неизменной.

Химический анализ минеральных компонентов твердой фазы (таблица 2) показал, что содержание SiO₂ составляет 43,8%, Al₂O₃ 9,1%. Сумма кальциево-магнезиального скелета колеблется в пределах 10,5-14%.

Tab. 2. Результаты химического анализа твердой фазы

Химический состав, %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
43,8	9,1	9,8	10,5	3,3	2,9	1,8	1,9

Сопоставляя в целом химический состав минеральных компонентов грязевого раствора и твердой фазы, можно заключить, что они в определенной степени находятся в соответствии друг с другом.

Кристаллический скелет грязи озера составляет 35% твердой фазы. Глинистый остов, являющийся основной частью кристаллического скелета, характеризуется преобладанием механических частиц размером 0,1-0,01 мм. Коллоидный комплекс, в основном, представлен глинистыми частицами размером менее 0,001 мм, а также сернистым железом.

Физико-химические показатели иловой грязи приведены в таблице 3. Озерная грязь характеризуется слабощелочной реакцией (pH=7,8) и восстановительными условиями, на что указывает отрицательная величина окислительно-восстановительного потенциала. Содержание золы составляет 90%, что обусловлено, в основном, наличием глинистых прослоек. Величина сопротивления сдвигу, определяющая пластичность, составляет 1873 дин/см². Причем она несколько изменяется как сезонно, так и по слоям. Это связано, по видимому, с непостоянством водного режима озера, приводящим к некоторому обезвоживанию илов в периоды пересыхания озера.

Tab. 3. Физико-химическая характеристика грязи озера Базалети

Влажность, %	Объемный вес, г/см ³	Липкость, дин/см ²	Сопротивление сдвигу, дин/см ²	Теплоемкость кал/см ² сек	Теплоудерживающая способность, сек	Теплопроводность кал/см ² сек	pH	Eh, mv	Зольность, %	Засоренность, %	Диаметр частиц <0,001 мм, %
51	1,84	1937	1873	0,61	345	0,0026	7,8	-120	90	2,3	2,1

Результаты определения состава и содержания микроэлементов методами рентгенофлуоресцентного и атомноабсорбционного анализа приведены в таблице 4.

Таблица 4. Микроэлементный состав, %

Pb	Sr	Fe	Mn	Ag	Cr	Ba	Sn	Co	Ni	Ti	I	Br
$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	1,4	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	нет	нет	-	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,11	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$

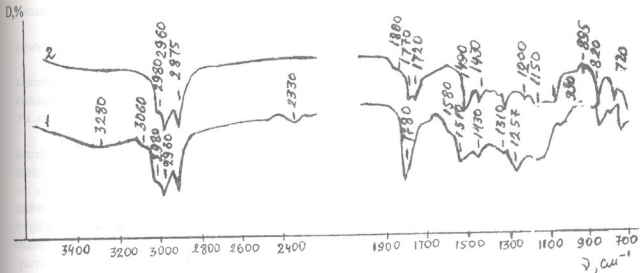
Приведенные данные показывают, что перечень обнаруженных биологически активных микроэлементов и их содержание имеют сходный характер для грязей различных месторождений.

В соответствии с общепринятой практикой большое внимание было уделено содержанию и природе органических веществ. В частности, были изучены инфракрасные спектры органических веществ, выделенных из грязи и грязевого раствора (рисунок 1).

ИК-спектры обнаруживают обилие полос поглощения, что указывает на наличие в них большого количества органических веществ, относящихся к различным классам. Среди них полосы поглощения с максимумами 2980-2960, 1780-1720, 1430 см⁻¹, которые указывают на симметричные и асимметричные валентные и деформационные колебания этих групп. Приблизительно в этой же области спектра расположены полосы колебаний -CH₂-N≡C-N групп.

Известно, что для колебаний «скелета» (CH₃)₂ характерны полосы поглощения в областях 1255-1200 см⁻¹, а -(CH₂)₄- и -(CH₂)-, соответственно, 1000 и 720 см⁻¹. Это позволяет предположить, что в изученных спектрах наличие алкенов, в частности, и насыщенных углеводородов алифатического ряда, в общем, можно считать очевидным.

Считается, что для альдегидов и кетонов, которые, по всей вероятности, должны свидетельствовать о наличии в грязи высокомолекулярных ароматических кислот, характерны поглощения карбоксильных групп в широкой области 1800-1720 см⁻¹, что вызвано возможностью смещения колебаний C=O в зависимости от ряда заместителей.



რის. 1. იკ-სპექტრები ორგანიკული ნივთიერებების, გამოყოფილი ბაზალეტის გროსი (1) და გროსული ხსნარი (2)

ნე ისკლინოთ და არსებობა გროსებში სპირტების და ფენოლების. პირველი ნიშანი ამისა არის სიარული აბსორბირების რეგიონში 3400-3000 cm^{-1} .

ანალიზი მონაცემების, წარმოდგენილი [3], მიიყვანიდა დასკვნას, რომ ბაზალეტის ტბის გროსებში არსებობს მჟავები, რომლებიც ხასიათდებიან ჯგუფების -COO აბსორბირების რეგიონში 3000-2500 cm^{-1} , 1760, 1420 და 1300-1200 cm^{-1} , რომლებიც გამოწვეულია C=O და O-H ჯგუფების აბსორბირებით.

შეიძლება აღინიშნოს მნიშვნელოვანი ფენოლების რაოდენობა. რაც შეეხება 1000-700 cm^{-1} რეგიონის აბსორბირების რეგიონს, ის, ძირითადად, უნდა იყოს გამოწვეული ორგანიკული ნივთიერებით, დაკავშირებულია ტ.ი. «ტრაკონიკული მჟავები» [3].

ამგვარად, იკ-სპექტრების ანალიზი დასაძინა ძიების სფეროს და მკვლევარების ორგანიკული ნივთიერებების, რომლებიც ქონდა ორგანიკული ნივთიერების გროსების. პროგნოზები მათ მიმართ უნდა მიმართოს გუმივანი ნივთიერებები, ორგანიკული მჟავები, ფენოლები და სხვა. მკვლევარების შედეგები ადასტურებს პროგნოზებს.

ორგანიკული ნივთიერების, აზოტის, ფოსფორის დასაძინა მიიყვანიდა ინფორმაცია ორგანიკული ნივთიერების რაოდენობის და ხასიათის რეგიონში ორგანიკული ნივთიერების, აგრეთვე დასაძინა წარმოდგენა ორგანიკული ნივთიერების და პროცესების აქტივობის მიკროორგანიზმების და ქიმიკული ნივთიერების რეგიონში.

ბიოქიმიკული პრაქტიკაში და მკვლევარების ტრაკონიკული ნივთიერების ხასიათის რეგიონში $\text{C}_{\text{ორგ.}}/\text{N}_{\text{ორგ.}}$ მაჩვენებელი და მონაცემები ორგანიკული ნივთიერების რაოდენობის, $\text{C}_{\text{ორგ.}}$, $\text{N}_{\text{ორგ.}}$, $\text{P}_{\text{ორგ.}}$ გროსებში და გროსული ხსნარში წარმოდგენილია ცხელში 5.

ტაბ. 5. ორგანიკული ნივთიერების, აზოტის, ფოსფორის, ორგანიკული მჟავების რაოდენობა

გროსული ხსნარი, მგ/ლ				სუხი გროსი, %				ორგანიკული მჟავები, მკგ-ეკვ/გ სუხი გროსი	ორგანიკული მჟავების რაოდენობა ორგანიკული ნივთიერების რაოდენობის, %
$\text{C}_{\text{ორგ.}}$	$\text{N}_{\text{ორგ.}}$	$\text{P}_{\text{ორგ.}}$	C/N	$\text{C}_{\text{ორგ.}}$	$\text{N}_{\text{ორგ.}}$	$\text{P}_{\text{ორგ.}}$	C/N		
43,2	3,2	0,34	13	6,1	0,3	0,05	20	81	4

Полученные данные позволяют сделать вывод, что все эти показатели имеют большую величину, чем в воде озера Базалети.

Органические кислоты вносят существенный вклад (20-25%) в общую сумму содержащихся в грязях органических веществ.

Потенциметрическим методом определялось суммарное содержание органических кислот (таблица 5). В общей сумме органических кислот на долю летучих и непредельных одно- и двухосновных, кето- и оксикислот приходится до 20-25%. Остальную часть их, повидимому, составляют высшие жирные и другие кислоты.

Содержание фенолов составляет 900 мкг/100 г сухой грязи. Эта сравнительно высокая концентрация может объясняться привнесением фенолов извне, а также за счет продуцирования фенола в богатой микрофлорой иловой грязи.

Полученные результаты физико-химического исследования иловой грязи озера Базалети впервые создали представление о природе этого природного объекта, а сравнение их с соответствующими данными по другим пелоидам позволило рекомендовать эту грязь для использования в курортной практике.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Бокучава Н.В. Лечебные грязи Грузии. Докторская диссертация, Тбилиси, 2005.
2. Критерии оценки качества лечебных грязей при их разведке, исследовании и охране. Методические указания (Составители Михеева Л.С., Требухов Б.А.) Москва, 1987, 23 с.
3. Сильвестейн Р., Басслер Г., Морриш Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений (Пер. с англ. под ред. Руденко Б.А.) Москва: Мир, 1983, с. 50-54.

ბაზალეთის ტბის სამკურნალო ტალახის ქიმიური შემწავლა

ნანა ბოკუჩავა, დენიტა ბიბილეიშვილი, დავით ჯინჭარაძე

რეზიუმე

პირველად შესწავლილია ბაზალეთის ტბის ტალახისა და მისი ხსნარის ქიმიური შედგენილობა, ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები, რამაც საშუალება მოგვცა მიგველო ვრცელი ინფორმაცია ორგანული და არაორგანული ნაერთების, მათ შორის ბიოლოგიურად აქტიური, ფართო სპექტრის რადიონობრივი და თვისებრივი შედგენილობის შესახებ და შემოგვეთავაზებინა აღნიშნული ტალახის საკურორტო პრაქტიკაში გამოყენების შესაძლებლობა.

CHEMICAL STUDY OF BAZALETI LAKE MUD

Nana Bokuchava, Denita Bibileishvili, Davit Jincharadze

SUMMARY

For the first time the chemical composition and physical-chemical indexes of the mud from the Bazaleti Lake and its solutions has been studied, which permitted to obtain an extensive information relating to the wide range of quantitative and qualitative composition of organic and inorganic compounds, among which are biologically active ones. The possibility of application of above-mentioned mud in resort practice is proposed.

**THE ENVIRONMENTAL EFFECTS RESEARCH OF CHLOR-ORGANIC
POLLUTANTS DISTRIBUTION STUDIES FOR RELEVANT MEDIA**

Mzia Gvilava, Manana Kurtubadze

GRID-Tbilisi / Tbilisi State University

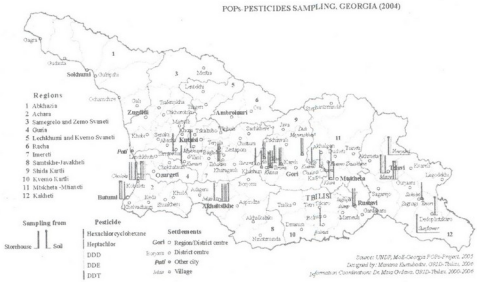
Chlor-organic substances (particularly, Persistent Organic Pollutants – POPs, as defined by international environmental treaty Stockholm Convention) are causing environmental pollution on a global scale. Integrated environmental surveys and applied ecological research data on these substances and/or their residues are rare or lacking, their consistency, quality and exchange problem is widely acknowledged. It is also well known, that inadequate environmental data and information (communication) may lead to the irreversible environmental degradation of particular environment due to failed science-research, priority setting and other human activities planned without relevant information on the related processes and their effects. On the other hand, there is wide range of environmental data series for POPs pesticides used in some environments - Aldrin, Dieldrin, Endrin, trans-/cis-Chlordane, Heptachlor, Toxaphene, Mirex, p,p-DDT, HCB and PCBs) in aggregated form but fractually researched since 70s [1-3], as soon as their negative impact to human health and environment were understood. Unfortunately, environmental data are dispersed and fractured by incoherent generation in Georgia during the last 10-15 years due to relevant reasons (different sources, research/activity fields, sectors, institutional, legislative, etc). The lack of modern inter-sectoral environmental research and provision of environmental pollution/trends (starting from 30-years chemicals pollution data compilation/analysis) is observed and reported.

The aim of this article is through inter-sectoral environmental research by use of analysis of POPs-unit data of chlor-organic pollutants obtained by Gas Chromatography/internationally approved methodology [4], receive the spatial distribution of heptachlor, hexachlorocyclohexane, DDT, DDD, DDE and PCBs contents in mother milk, river fish, surface and ground water, transformer oils sampling (apart from dioxins and furans data at this stage for which representative environmental assessments and estimates should be processed as well, maps 1-3). The real effect of these data environment/media is not discussed in detail now due to additional information and related research needs - specifically on representativeness, information (communication) environment [5,6,7,8], particularly for coercive one's impacts to particular local environments.

All environmental pollution POPs-unit data obtained are organized in the specifically elaborated programming software integrated with GRID-Tbilisi GIS-environmental database and resulted in systematic mapping exercise (may be used for better priority settings). The system may receive new and additional environmental data (including exact geographic location measurements, eg., when lacking representative information for first priority issues is planned properly), as well for compilation of more focused ecological or technical data in relevant development media.

It should be noted, that analysis of POPs-unit's environmental releases on dioxins/furans estimates should be conducted as soon as possible via systematic compilation of highly dispersed, but reliable data (e.g., landfill polygons), in parallel with some applied ecological research/minor sampling tests for priority landfills leachet waters). At the same time, two priority issues [8] of chemical pollution caused by more than 30-years old storehouses and transformer oils PCB-contamination (see the maps, please) should be re-considered and dialed appropriately by representative for Georgia environment.

Map 2. Spatial distribution of POPs-unit data by different sampling and pesticides values detected



In conclusion, despite the lack of published reliable chemicals/hazardous waste data, first estimates on POPs pollution to this moment show, that, in comparison to other environments [9, other], if preserved at this level (and pollution prevention planned by compliant NEAP, ENP, NIP, etc.), there is potential to protect human health and environment in short- and medium-term especially in highly populated low-land area from the adverse environmental effects of under-representative media, as shown above.

Acknowledgments. This data collection was enabled by GEF/UNDP and UNITAR support to POPs-capacity-relevance, as well as quality/control, high international consultancy and planning standards assurance.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Caucasus Environment Outlook Report. UNEP, GRID-Tbilisi, 2002,100 p., see also at <http://www.gridtb.org>
2. The Environmental Monitoring Report on the Persistent Organic Pollutants (POPs) in Japan. EHD, Japan MoE, Tokyo, 2002, 101 p., see also at <http://www.env.go.jp/en/>
3. *Темадзе Т., Гвилава М.* Доклад на Международном Семинаре по безопасности обращения с химическими веществами, ЮНЕП Chemicals, Новгород, 2000, 253 с.
4. Государственный контроль качества воды. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов ГОСТ № Р-5120998 (с. 476), 1999, 689 с.
5. *Gvilava M.* Dioxin-Furans to the Environment Release Information GEO-Package (in press).
6. Georgian National Science Foundation. State Science Competitive Grant System (operational manual) annexes 3; 7; 7.1. Web-site of Ministry of Science and Education <http://www.mes.gov.ge> (accessed May 2006).
7. Communicating Nature Conservation, ECNC technical reports (Ed. S.Rientjes), Breda, 2000, 95 p.
8. *Vijgen J.* UNDP Draft Persistent Organic Pollutants National Implementation Plan for 2007-2022 Georgia, Tbilisi, February 2006, 72 p. incl. annexes I-III (in press since November 2006).
9. *Vijgen J.* The Legacy of Lindane HCH Isomer Production, IHPA, Denmark, 2006, 84 p.

მზია გვილავა, მანანა ქურთუბაძე

ბარემოს კომპონენტებში ქლორ-ორგანული დამბინძურებლების განაწილების კვლევის გარემოსდაცვითი შედეგების შესწავლა

რეზიუმე

გარემოს შესაბამის კომპონენტებში (წყალი, ნიადაგი და სხვა) ინტერ-სექტორული კვლევების - ზოგიერთი ქლორ-ორგანული ნივთიერებების (მდგრადი ორგანული დამბინძურებლების - მოლ) სივრცითი განაწილების შესწავლით მიღებული საფუძველი მათი გარემოსდაცვითი შედეგების გამოკვლევის ჩასატარებლად. დადგინდა, რომ ქიმიური ანალიზის სხვადასხვა მეთოდებით, და შესაბამისად, სხვადასხვა სიზუსტით მიღებული მონაცემებით ინტეგრირებით შესაბამის ინფორმაციულ სისტემაში და გარემოში შესაძლებელია ქლორ-ორგანული დამბინძურებლების სივრცით განაწილებაზე დაყრდნობით გარემოსდაცვითი შედეგების მიღება

(წარმოდგენილია ქლორ-ორგანული პესტიციდების/ნაშთების – ჰეპტაქლორი, ჰექსაქლორ-ციკლოპექსანი, დდტ, დდე, დდე და პოლიქლორირებული დიფენილების – პეხ შესაბამისი კომპონენტების მიხედვით სივრცითი განაწილების სისტემური ეკოლოგიური კარტოგრაფირების შედეგად მიღებულია სამი თემატური რუკა: ტრანსფორმატორული ზეთის პეხ-დაბინძურება საქართველოში რეგიონების მიხედვით, 2004; მოდ-პესტიციდების ქიმიური ანალიზი, 2004; მოდ-პესტიციდების გამოკვლევა ქალის რძეში, ზედაპირულ და მიწისქვეშა წყალში და მდინარის თევზში, 2005). რეკომენდირებულია პრიორიტეტული საკითხების შესწავლა შესაბამის გარემოში და დოქსინ-ფურანების შეფასებითი მონაცემების შემდგომი ანალიზი.

М.Н.Гвилава, М.Н.Куртубадзе

ПРИРОДООХРАННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В СООТВЕТСТВУЮЩИХ СРЕДАХ

РЕЗЮМЕ

На основе результатов исследования распределения некоторых хлор-органических химических веществ (стойкие органические загрязнители – СОЗ) в соответствующих средах (вода, почва, другие) получена возможность их использования с природоохранной точки зрения. Установлено, что интегрированием результатов химического анализа различными методами, возможно получение природоохранных данных для последующих соответствующих исследований (в работе представлены результаты изучения географического распределения хлор-содержащих пестицидов / их следов и полихлорированных дифенилов (ПХД) в соответствующих компонентах посредством природоохранного картографирования по следующим трем тематическим картам: Химический анализ СОЗ-пестицидов, Грузия, 2004; Исследование СОЗ-пестицидов в женском молоке, поверхностных и подземных водах и в речной рыбе; ПХБ-инвентаризация трансформаторного масла, по регионам Грузии, 2004). Дана рекомендация исследовать приоритетные вопросы в соответствующей среде и провести дальнейший анализ расчетных результатов по диоксин-фуранам.



სოიას ნათესის ბიომასის და მარცვლის მოსავლიანობის ზრდის სტიმულაციის შესაძლებლობა ბუნებრივი ცეოლითის ფილიპსიტის და ფილიპსიტ-შემცველი ორბანულ-ცეოლითური სასუქის გამოყენებით

თეიმურაზ ანდრონიკაშვილი, მერაბ ქარდავა, მედეა გამისონია

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

სოია – ცილოვან-ზეთოვანი, მრავალფეროვანი გამოყენების კულტურაა [1]. ის წარმატებით შეიძლება მოვიყვანოთ ყოველგვარი ტიპის, სხვადასხვა მექანიკური შედენილობის ნიადაგზე რომელთა pH 6-7 ერთეულის ტოლია. მისთვის მიუღებელია: ბიცობი, ბლამბი, დაჭაობებული და მჟავე ნიადაგები, რომელთა pH 5-ზე ნაკლებია [2]. ასეთ პირობებში მოყვანისას მცენარის ბიომასის ზრდის ტემპები შენელებულია, სასიმილაციო აპარატის ფართი შემცირებულია და შესაბამისად მოსავლიანობაც დაბალია. სოიას ერთ-ერთ ძირითად საწარმოო ზონაში – ტენიან სუბტროპიკებში გავრცელებულია მეტწილად გაქრებული მჟავე ნიადაგები, რომელთა უმეტესობა საჭიროებენ ქიმიურ მელიორაციას [3]. ბელიორანტად გამოიყენება კირი ან კირის შემცველი სხვა მასალები. ერთ-ერთ ასეთ ბელიორანტად წარმატებით შეიძლება გამოიყენოთ ბუნებრივი ცეოლითი – ფილიპსიტი და ფილიპსიტ-შემცველი სასუქები კინაიდან შუხუთის ფილიპსიტში ტუტე მეტალების შემცველობა საკმაოდ მაღალია ($K_2O=6.55\%$, $Na_2O=4.51\%$) [4]. ამ შემთხვევაში 1 ტონა ფილიფსიტით წყალბად იონების გამანეიტრალებელი მოცულობა 1881.3 გ/ქვე-ა. 1 ჰა-ზე 20 ტ ფილიპსიტის შეტანის შემთხვევაში მისი გამანეიტრალებელი მოცულობა იქნება 37626 გ/ქვე. ეს კი სავესთის საკმარისია ნიადაგის pH-ის სოიასათვის ოპტიმალურ დონემდე ასაყვანად (ცხრ. 1), რაც საბოლოოდ გამოიხატება მცენარის ბიომასის ზრდის სტიმულაციაში და მაღალი მოსავლის მიღებაში.

ოზურგეთის რაიონის სოფ. მელექედურის ტიპური ყვითელმიწა ეწერი ნიადაგების pH 3.9 ერთეულის ტოლია. არეს რეაქციის ასეთი მანქნებელი მიუღებელია სოიას კულტურისათვის. როგორც ცხრილი 1-დან ჩანს, ამ ნაკვეთზე სოიას ბიომასის მოსავალი შეადგენს 244 ც/ჰა-ზე. შესაბამისად დაბალია ბიომასიდან მარცვლის გამოსავალი (3.6%) და თვით მარცვლის მოსავალი 8.9 ც/ჰა-ზე (ვარ. 1). მინერალური სასუქების ოპტიმალური დოზების შეტანის შემთხვევაში მართალია, ადგილი არ აქვს pH-ის ცვლილებას, მაგრამ სოიას ბიომასის და მარცვლის მოსავალი თითქმის ორმაგდება. უმჯობესდება ბიომასიდან მარცვლის გამოსავალიც (ვარ. 2).

ერთ ჰა-ზე 20 ტ ნაკელის შეტანის შემთხვევაში ეს მანქნებელი 1.5 ჯერ აღემატება პირველ საკონტროლოს (ვარ. 3).

სუფთა ფილიპსიტის (ყოველგვარი სასუქების გარეშე) თანმიმდევრულად 5, 10, 15 და 20 ტონის პექტარზე შეტანამ (ვარ. 4-7) ასევე თანმიმდევრულად შეცვალა ნიადაგის pH-ის მანქნებელი 3.90-დან 5.66 ერთეულამდე, ე.ი. მჟავე ნიადაგი გადავიდა „სუსტ მჟავე“ კატეგორიაში და მიუახლოვდა სოიასთვის საჭირო ოპტიმალურ მანქნებელს, რამაც გამოიწვია სოიას ბიომასის ზრდა 244-დან 362 ცენტნერამდე პექტარზე, გადიდა მარცვლის გამოსავლის მანქნებელი და მოსავალმა 8.9 ცენტნერიდან 13.5 ცენტნერს მიაღწია, ანუ გადიდა 51.7%-ით (ვარ. 7), ეს მიღწეულია ბუნებრივი ცეოლითის – ფილიპსიტის გავლენით ნიადაგის pH-ის 5.66 ერთეულამდე განეიტრალებით, განმეორებით შეტანის გარეშე. ამ მოვლენას ადგილი აქვს მთელი სამი წლის განმავლობაში, როცა მინერალური სასუქების გამოყენების შემთხვევაში, მათი შეტანა სავალდებულოა ყოველწლიურად (ვარ. 2).

ცხრ. 1. ბუნებრივი ცეოლითის – ფილიპსიტის და „ცეონაკ Φ“-ის გავლენა სოიას ნათესის ბიომასისა და მარცვლის მოსავლიანობაზე (მცენარეთა ღვობის სიხშირე 1 ჰა-ზე 200000 ცალი)

ვარიანტის №	ვარიანტები	ზომის ერთეული	KCl-ის სუსკენზიაში	I მცენარის საშუალო წონა პარცელებზე	ბიომასის მოსავალი		მარცვლის გამოსავალი ბიომასიდან	მარცვლის მოსავალი	
		ტ/ჰა	pH	გრ	ც/ჰა	%		ც/ჰა	%
1	საკონტროლო I ნიადაგი (უხსუსუქო)	-	3.90	122.0	244.0	0.0	3.6	8.9	0.0
2	საკონტროლო II ნიადაგი + NPK ც/ჰა	N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀	"	190.0	380.0	55.0	4.0	15.0	68.5
3	საკონტროლო III ნიადაგი + საქონლის ახალი ნაკელი	20.0	"	163.0	326.0	33.0	3.7	21.1	36.0
4		5.0	4.34	172.0	344.0	41.0	3.7	11.5	29.2
5	ნიადაგი + ფილიპსიტი	10.0	4.78	175.0	350.0	43.4	3.6	12.5	40.4
6		15.0	5.22	179.0	358.0	46.7	3.5	12.5	40.4
7		20.0	5.66	181.0	362.0	48.4	3.7	13.5	51.7
8		10.0	4.34	182.0	364.0	49.2	4.8	17.5	96.6
9	ნიადაგი + ცეონაკ Φ	20.0	4.78	185.0	370.0	51.6	5.4	20.1	125.8
10		30.0	5.22	187.0	374.0	53.3	5.2	19.5	119.1
11		40.0	5.66	193.0	386.0	58.2	5.5	21.2	138.1

ორგანულ-ცეოლიტური სასუქის „ცეონაკ Φ“-ის გამოყენების შემთხვევაში ფილიპსიტისა და ნაკელის ერთი საზეობის სასუქში (ცეონაკში) გაერთიანებით ძალიან ძლიერდება ამ სასუქის (ცეონაკის) მასტიმულირებელი ენერჯია, მიუხედავად იმისა, რომ ნიადაგის pH-ზე ზემოქმედება მხოლოდ ფილიპსიტით არის გამოწვეული. ცნობილი ფაქტია, რომ ნაკელი მცირეოდენ გავლენასაც კი ვერ ახდენს ნიადაგის არეს რეაქციაზე, რასაც ადასტურებს ის, რომ „ცეონაკ Φ“-ის ჰექტარზე 40 ტონის შეტანის შემთხვევაში ნიადაგის pH იმავე დონეზეა, როგორც 20 ტონა ფილიპსიტის გამოყენების დროს, მაგრამ ნაკელის გავლენით „ცეონაკ Φ“-ის გამოყენების დროს ნიადაგის ნაყოფიერების გასაღებლად (სტიმულაციისათვის) გამოვლენილი ენერჯია ძალიან დიდია, რაც გამოიხატა სოიას ბიომასისა და მარცვლის მოსავლიანობის მნიშვნელოვან ამაღლებაში. ასე მაგალითად, ნიადაგში 10 ტონა ცეონაკის შეტანით (ვარ. 8), ბიომასის მოსავალმა ოდნავ გადააჭარბა მე-7 ვარიანტის ბიომასის მოსავალს, მაგრამ ბიომასიდან მარცვლის გამოსავალი 3.7-დან (ვარ. 7) გაიზარდა 4.8%-მდე (ვარ. 8) და სოიას მარცვლის მოსავალმა ჰექტარზე 17.5 ცენტნერი შეადგინა, რაც 36.6%-ით მეტია საკონტროლო I-თან (ვარ.1) შედარებით. ორგანულ-ცეოლიტური სასუქის „ცეონაკ Φ“-ის შესატანი დოზების ყოველი 10 ტონით გაზრდა იწვევს სოიას ბიომასის, ბიომასიდან მარცვლის გამოსავლის და თავად მარცვლის მოსავლიანობის მნიშვნელოვან ზრდას. ვარიანტი II მიხედვით „ცეონაკ Φ“-ის ჰექტარზე 40 ტონის შეტანით (pH – 5.66 მნიშვნელობის დროს) სოიას ბიომასის მოსავალი 1 ჰა-ზე 386 ცენტნერამდე ავიდა. ბიომასიდან სასაქონლო მოსავლის გამოსავალმა შეადგინა 5.5% და მარცვლის მოსავლიანობამ მიაღწია 21.2 ც/ჰა-ზე.

* „ცეონაკ Φ“ – არის ორგანულ-ცეოლიტური სასუქი დამზადებული ფილიპსიტზე

რაც 138.1%-ით მეტია საკონტროლო I-თან შედარებით. სოიას ასეთი მოსავალი სუბტროპიკული ზონის გაეწრებულ მჟავე ნიადაგებზე რეკორდულია.

ამ მასალების ანალიზიდან გამომდინარე შეიძლება გავაკეთოთ მოკლე, მაგრამ მნიშვნელოვანი დასკვნა: 1. ჭარბტენიანი სუბტროპიკული ზონის მიწათმოქმედებაში სოიას კულტურის მაღალი მოსავლის მისაღებად ძალზე მნიშვნელოვანია ბუნებრივი ცეოლითის – ფილიპსიტის მასტიმულირებელი როლი, რაც გამოიხატება მჟავე რეაქციის მქონე ნიადაგების pH-ის განეიტრალებაში; 2. ორგანულ-ცეოლიტური სასუქის "ცეონაკ ფ"-ის გამოყენება აორმაგებს ბუნებრივი ცეოლითის მასტიმულირებელ ენერგიას და სოიას ბიომასა და მარცვლის მოსავალი სარეკორდო მაჩვენებლებს აღწევს. აქედან გამომდინარე აღნიშნული სასუქის გამოყენება, როგორც მოსავლიანობით, ისე ეკონომიური თვალსაზრისით, სრულიად მისაღებია.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Лавриенко Г.Т. Соя, Москва: Россельхозиздат, 1978, с. 187.
2. აფხაზა ა. სოიას კულტურა საქართველოში. თბილისი: საბჭოთა საქართველო, 1982, გვ. 180.
3. ცომაია ა. საქართველოს ნიადაგების ნაყოფიერების მდგომარეობა და მცენარის კვების პრობლემები. რესპუბლიკური სამეცნიერო-ტექნიკური კონფერენცია „საქართველოს სახალხო მეურნეობის ქიმიზაციის პრობლემები“, თბილისი, 1980, გვ. 3-6.
4. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Природные цеолиты, Москва: Химия, 1985, с. 222.

ON A POSSIBILITY OF STIMULATION THE GROWTH BIOMASS AND YIELD SEED OF SOYA BY APPLICATION OF PHILLIPSITE AND PHILLIPSITE-CONTAINING ORGANO-ZEOLITE FERTILIZERS

Teimuraz Andronikashvili, Merab Kardava, Medea Gamisonia

SUMMARY

According to the field experiments, the correlation of the podzolic, acid, infertile (pH=3.9 unit) soils of Guria Region and the phillipsite-containing rock and fresh manure mixture have been investigated. This composition neutralizes the acidity of the soil and increases its fertility. The stimulating energy of this composition is demonstrated by its ability to increase biomass and yield seed of soya. When 20 t/ha of phillipsite is applied this gain is 48.4 and 51.7%. With application of "Zeonak F" in the amount of 40 t/ha these values are 58.2 and 138.1%.

ВОЗМОЖНОСТИ СТИМУЛЯЦИИ РОСТА БИОМАССЫ И УРОЖАЙНОСТИ ЗЕРНА СОИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ФИЛЛИПСИТА И ФИЛЛИПСИТСОДЕРЖАЩЕГО ОРГАНО-ЦЕОЛИТОВОГО УДОБРЕНИЯ

Т.Г.Андроникашвили, М.А.Кардава, М.К.Гамисония

РЕЗЮМЕ

Полевыми экспериментами на подзолистой, кислой (pH=3.9), сравнительно бедной почве Гурийского региона, исследовано влияние феллипситсодержащих горных пород и его смеси со свежим навозом, на нейтрализацию кислотности почвы и повышение плодородия. Стимулирующая энергия этой смеси выражается в значительном увеличении биомассы и урожайности семян сои. При внесении 20 т/га феллипсита это увеличение соответственно составляет 48.4 и 51.7%, а при внесении "цеонак-Ф" в количестве 40 т/га, эти величина составляют 58.2 и 138.1%.

**СТЕКЛОМАТРИЦА ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
КАРБОНАТНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД**

И.Г.Бердзенишвили

Грузинский технический университет

Области применения титана и его сплавов в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности быстро расширяются. Многообразие сред и температурно-временных режимов применения титана и его сплавов обусловило необходимость разработки различных покрытий, отвечающих требованиям длительной эксплуатации в специальных условиях [1, 2].

Получение жаростойкого покрытия на титане, имеющего с ним прочное сцепление и обладающего комплексом физико-химических свойств, задача нелегкая.

Для указанной цели защитные покрытия должны иметь высокую температуру размягчения, так как покрытия, размягчающиеся при температуре их эксплуатации, не отвечают требованиям жаростойкости. В то же время использование тугоплавких фритт технически трудно осуществимо, поэтому более целесообразно в качестве стекловидной составляющей применять относительно легкоплавкие фритты, к которым при помол добавляются огнеупорные компоненты.

Разработка такой матричной фритты велась на основе недефицитного природного комплексного сырья с учетом низкого коэффициента расширения титана по сравнению со сталями.

Использование природных сырьевых материалов, в том числе бедной содержанием марганца карбонатной руды (КР), позволяет упростить технологию подготовки шихты за счет сокращения числа компонентов последней и снизить себестоимость по сравнению с синтетической шихтой.

Ранее автором настоящей работы была исследована обширная область составов в системе КР+песок+циркон+сода+бура и на основе высококремнеземистых стекол данной системы синтезированы защитные кислотоцелостойкие покрытия серии МЭС, соответствующие международным стандартам [3]. КР в этих составах содержалось 30-40 мас.%, а ZrO_2 3,3-6,7 мас. %.

С целью создания технологичных композиционных покрытий для титана на данном этапе работы исследовались многоциркониевые составы той же системы, содержащие 40-50 мас. % КР и плавней ($B_2O_3 + Na_2O$) – 15 мас. %.

Синтез стекол осуществлялся при температуре 1400°C в электрических печах с силитовыми нагревателями и длительности выдержки при максимальной температуре 1,5-2 часа.

Несмотря на высокое содержание ZrO_2 и относительно малое содержание плавней, затруднений при варке не возникало. Стекла хорошо проварены, малосклонны к кристаллизации и ликвации.

Технологичность, также как и другие отличительные свойства синтезированных стекол, очевидно, является результатом самой природы использованного сырья и объясняется его своеобразным влиянием как на технологию получения стекол, так и возможно на их структуру.

Комплексное применение дифференциально-термического и качественного рентгенофазового анализов позволяет следующим образом представить

последовательность процессов, происходящих при нагревании шихт данных стекол (см. рисунки 1, 2).

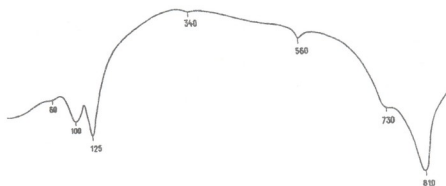


Рис. 1. Термограмма шихты состава 45кр+20песка+20циркона+9,7 буры+17,6 соды

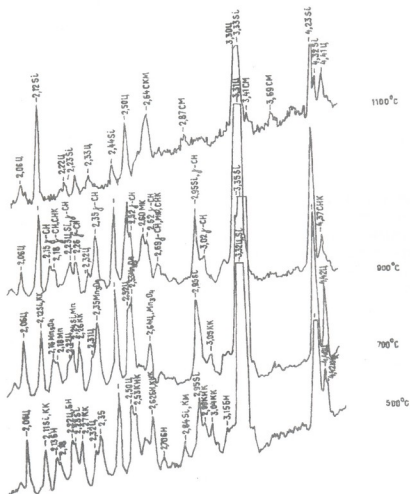


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов нагрева шихты того же состава (Примечание: Si – SiO_2 , Ц – ZrSiO_4 , БН – NaBO_2 ; КМ – MnCO_3 ; КК – CaCO_3 , КХК – $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\gamma\text{-CH}$ – $\gamma\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; МК – Ca_2MnO_4 , СЛК – $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, СКМ – $(\text{CaMn})_2\text{SiO}_4$, СМ – MnSiO_3)

При температурах до 300-400°C в основном идут процессы, связанные с боратной составляющей, причем наряду с обезвоживанием буры идет и процесс изменения степени "полимеризации" бората от $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до NaBO_2 – соединения, имеющего гораздо низкую температуру плавления.

В температурной области 400-600°C начинается заметное влияние иных составляющих шихту компонентов на состав продукта нагрева. В этой области температур идет разложение MnCO_3 с последующим окислением MnO до Mn_2O_4 . В объеме увеличивается доля стекловидной фазы, образованной за счет плавления боратов.

Взаимодействие силикатных составляющих наблюдается с 700°C, кроме циркона, который сохраняет свою обособленность, по-видимому, до 1200°C. В области 500-900°C вероятно идут процессы образования двойных солей $(\text{R}_1^+\text{R}^{2+}(\text{CO}_3)_2)$, $\text{R}^{2+}\text{R}^{2+}(\text{CO}_3)_2$ с последующим взаимодействием их с SiO_2 , в результате чего выделяется почти все количество CO_2 , хотя возможен и процесс индивидуального разложения карбонатов и образования силикатов. Идет процесс плавления отдельных соединений ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, Ca_2MnO_4 , $\gamma - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), что увеличивает количество стекловидной фазы. В результате при 1100°C в массе остаются наиболее тугоплавкие соединения (SiO_2 , ZrSiO_4), которые, растворяясь, дают при 1300°C (с выдержкой в 90 мин) полностью аморфную массу.

Загрузка шихты при максимальных температурах варки (1350-1400°C) дает убыстрение всех процессов. При выдержке в 30 минут масса полностью оплавлена и рентгеноаморфна.

Результаты проведенных исследований однозначно свидетельствуют о целесообразности использования карбонатной марганцевой руды при синтезе стекол. Интенсивность процессов силикато- и стеклообразования объясняется образованием многокомпонентных эктектик, наличие же различных силикатных групп, рудных минералов способствует процессу варки стекол. Существенная роль в этих процессах принадлежит и оксидам марганца.

Таким образом, на основе анализа высокотемпературных процессов протекающих в исходных смесях, можно заключить, что суть комплексности природного сырья не только в одновременном введении в состав стекла ряда необходимых оксидов, но и в том, что эти оксиды изначально представлены в виде вполне определенных структурных сочетаний – «готовых» соединений, которые своеобразно воздействуют как на поведение шихты в процессе ее нагрева, так и на свойства готового продукта.

Учитывая доминирующее влияние химического состава и свойств стекловидного компонента на защитные свойства композиции, для синтезированных стекол определялись кристаллизационная способность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура начала размягчения и химическая устойчивость.

На основе полученных данных сделан выбор перспективных для синтеза жаростойких покрытий стеклооснов, обладающих согласованными с титаном значениями ТКЛР (80,1-85,4)·10⁻⁷, град⁻¹ и температурой начала размягчения 620-650°C.

Разработанные практические составы стекол содержат, мас. %: SiO_2 47,1-50,1, ZrO_2 13,1-17,2; TiO_2 0,2-1,2; B_2O_3 3,3-5,2; Al_2O_3 2,6-2,9; Fe_2O_3 1,8-1,95; MnO 8,1-9,0; CaO 4,9-5,2; MgO 0,6-0,7; Na_2O 10,8-13,4; K_2O 0,54-0,8. Диоксид титана вводился в оптимальные составы стекол за счет SiO_2 с целью улучшения плавкости марганецсодержащих расплавов [4]. Соотношение $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ в рассматриваемых составах меняется в пределах 0,25-0,35.

Испытания стекол в наиболее агрессивных концентрациях кислот и щелочей (20% HCl , 2N NaOH , 2 N Na_2CO_3) при температуре их кипения показали, что синтезированные на основе природных комплексных сырьевых материалов составы, обладают высокой химической устойчивостью в различных средах, являются экономичными, нематериалоемкими и могут быть

рекомендованы для получения технологичного композиционного покрытия с повышенными эксплуатационными свойствами.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Цишкер У.* Титан и его сплавы (Пер. с немецкого). Москва: ИЛ, 1979, 168 с.
2. *Аппен А.А.* Температуроустойчивые неорганические покрытия. Ленинград: Химия, 1976, 296 с.
3. *Бердзенишвили И.Г.* Цирконийсодержащие силикатные стекла как основа защитных кислотоустойчивых покрытий. *Ceramics*, 2004, № 1(11), с. 18-20.
4. *Сардак Э.М., Белый Я.И.* О свойствах марганецсодержащих эмалевых стекол с добавкой двуокиси титана. В кн.: Вопросы технологии и теории эмалевых и жаростойких покрытий. Харьков, 1977. с. 56-57.

მინისპირი მატრიცის კომპოზიციური მასალებისათვის მანგანუმ-შემცველი კარბონატული მადნების საფუძველზე

ირინე ბერძენიშვილი

რეზიუმე

მანგანუმით ღარიბი კარბონატული მადნის საფუძველზე სინთეზირებულია მინისებრი მატრიცა ტიტანზე მსურველმდეგი კომპოზიციური საფარის მისაღებად. ფრიტების შემუშავება მიზნად ისახავდა ფოლადთან შედარებით ტიტანის დაბალი თერმული კოეფიციენტის გათვალისწინებით. მანგანუმშემცველ ცირკონიუმ-სილიკატურ მინის კაზმებში კომპლექსურად შესწავლილია მინის წარმოქმნის პროცესები და კაზმის დნობის წინმავალ ტემპერატურებზე დადგენილია Mn_3O_4 ($700^{\circ}C$) და $ZrSiO_4$, SiO_2 ($1100^{\circ}C$) არსებობა. ცირკონის მონაწილეობა მინის წარმოქმნაში შეიძლება შედარებულ იქნას კვარცის ქცევასთან კაზმის გახურებისას. დაბალ ტემპერატურებზე იგი ნაწილობრივ მონაწილეობს მყარფაზა რეაქციებში, ხოლო ძირითადი ნაწილი იხსნება თხევად ფაზაში $1200-1250^{\circ}C$. სინთეზირებული მინებისათვის დადგენილია ხარშვის ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმი და შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

GLASS MATRIX FOR COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF MANGANESE-CONTAINING CARBONATE ORE

Irine Berdzenishvili

SUMMARY

Glass matrix for composite materials on the basis of manganese--poor carbonate ore have been synthesized for accepting heat resistant composite cover on titanium. Frits were developed by taking into consideration the low thermal expansion coefficient of titanium compared with steels. The processes of glass formation in manganese-containing zirconium silicate glass charges are researched and the existence of Mn_3O_4 ($700^{\circ}C$) and $ZrSiO_4$, SiO_2 ($1100^{\circ}C$) at temperatures preceding charge melting are proved. Zircon in the inspected charges as well as quarts partially acts in solid - phase reactions, but the main part is solved in liquid phase at $1200-1250^{\circ}C$. Optimal technological regimes of boiling were determined for the developed glass and it is studied their physical- chemical properties.



ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И МАРГАНЕЦ-ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В.Ш.Бахтадзе, Р.В.Джанджгава, М.В.Паджишвили, Ц.Г.Джаошвили, Н.М.Чочிшვილი

Институт неорганической химии и электрохимии имени Р.И.Агладзе

Каталитические реакции глубокого окисления углеводородов находят широкое применение для решения как экологических, так и многих таких практически важных задач, как очистка отходящих газов промышленности и выхлопных газов автотранспорта, каталитические генераторы тепла, энергии и многие другие [1].

В настоящее время одной из актуальных задач высокотемпературного сжигания, например метаносодержащего сырья, является создание эффективных и термостойких катализаторов, позволяющих проводить процессы окисления при 1200-1300°C. Установлено [2], что реакционная способность CO, H₂ и углеводородов к окислению возрастает на окидных катализаторах в следующей последовательности:



Аналогичный ряд реакционной способности этих веществ к окислению на благородных металлах имеет вид:



Как видно, наиболее трудноокисляемым среди углеводородов является метан. Поэтому реакция полного окисления метана является модельной реакцией при подборе эффективных катализаторов окисления углеводородных компонентов.

За последние годы наибольшее количество публикаций посвящено применению палладиевых и платиновых катализаторов на различных носителях в процессе глубокого окисления метана до CO₂ и H₂O [3]. Среди оксидов высокие каталитические свойства проявляют Co₃O₄, MnO₂ и NiO [4].

В работе [5] показано, что активность никель-медь-цемент-содержащего катализатора марки НКО в процессе глубокого окисления метана, сопоставима с этой характеристикой алюмопалладиевого катализатора АПК-2. Фазовый состав модифицированных Mn-Al-O катализаторов и их активность в реакциях глубокого окисления бутана и метана в зависимости от содержания фазы γ -Al₂O₃ в исходном носителе, химической природы модифицирующей добавки и температуры прокаливания исследовался в работе [6]. Авторы полагают, что более высокая степень разупорядоченности структуры γ -Al₂O₃ по сравнению с γ -Al₂O₃ способствует более глубокому взаимодействию марганца и модифицирующих добавок с носителем на ранних стадиях синтеза и образованию при 1300°C высокотемпературных Mn-Al – соединений сложного состава (твердых растворов и/или гексоалюминатов), которые обеспечивают стабильность и высокую активность модифицированных Mn-Al-O катализаторов в окислении метана. Ранее [7], нами был разработан кобальт-марганцевый катализатор для неполного окисления метана, т.е. при проведении окисления CH₄ в смеси с дефицитом кислорода в интервале температур 800-900°C, объемных скоростях по метану 1000-1500ч⁻¹ и соотношении CH₄/O₂=0,55. При проведении же процесса окисления CH₄ в избытке кислорода необходимо искать пути

повышения термической стабильности катализатора и сохранения высокой активности в диапазоне температур 1000-1300°C.

В представленной нами работе приведены данные по изучению активности палладиевого и оксидно-палладиевого катализаторов в реакции полного окисления метана для определения их пригодности в данном процессе.

Были испытаны следующие образцы:

- I – Промышленный палладиевый катализатор АПК-2 [8];
- II – Палладиевый катализатор серии НПК с содержанием 0,5 и 1,0 мас.% Pd [9];
- III – Марганец-палладиевый катализатор серии МПК-1 предназначенный для очистки отработанных газов автотранспорта от СО и углеводородов [10].

Образцы марганец-палладиевого катализатора готовили путем пропитки гранул алюмокальциевого носителя ШН-2М (ТУ-6-02-7-124-79) водным раствором нитрата марганца марки "ч." с последующей сушкой и термообработкой при 400-450°C в течение 2-х часов. Промотирование палладием оксидно-марганцевого и приготовление чисто палладиевого катализаторов серии НПК, проводили путем пропитки образцов водным раствором хлористого палладия по влагоемкости из расчета содержания 0,05мас.% Pd в готовом оксидно-марганцевом катализаторе типа МПК-1 и 0,5 и 1,0мас.%Pd в готовом палладиевом катализаторе НПК-0,5 и НПК-1,0. Затем образцы сушили при 80-100°C (8 часов) и прогревали в электропечи при 350-400°C (2 часа). Формование палладий-содержащих катализаторов производили 4-5%-ой аммиачной водой по влагоемкости, с дальнейшей сушкой и термообработкой при 300-350°C.

В качестве образца сравнения был взят катализатор марки АПК-2, содержащий 2,0мас.% Pd. Этот катализатор находит широкое применение в различных каталитических процессах, в том числе, и в процессах гидрирования кислорода, очистки отходящих газов от оксидов азота, окисления метана и других.

Каталитическую активность образцов определяли на лабораторной установке проточного типа с кварцевым реактором при мольном соотношении $CH_4:воздух = 1:99$, объемной скорости газовой смеси 10 тыс.час⁻¹ и в интервале температур 250-600°C. Объем загрузки катализатора фракции 2-3 мм составлял 5 см³. Анализ газовой смеси на содержание CH_4 до и после реактора проводили на хроматографе "Газохром 3101".

На рисунке 1 приведены результаты изучения активности образцов марганец-палладиевого МПК-1 и палладиевого АПК-2, НПК-0,5, НПК-1,0 катализаторов.

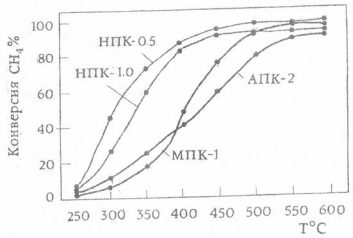


Рис. 1. Активность палладиевого и марганец-палладиевого катализаторов в процессе сжигания метана

Как видно из рисунка 1, наиболее активным является образец НПК-0,5. По температурам 50%-ного превращения CH_4 активность этих образцов убывает в следующей последовательности:

$$\text{НПК-0,5} > \text{НПК-1,0} > \text{МПК-1} > \text{АПК-2}.$$

Другим интересным моментом является тот факт, что катализатор МПК-1, по сравнению с образцом АПК-2, менее активен при сравнительно низких (300-400°C) температурах, а при температурах 400-600°C имеет несколько лучшие показатели. После прогрева при 800°C (8 часов) катализатор АПК-2 оказался более термостабильным, чем образец НПК-0,5 (см. рисунок 2).

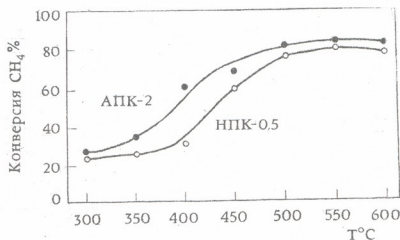


Рис. 2. Активность палладиевого АПК-2 и НПК-0,5 катализаторов после термообработки при 800°C (8 часов) в реакции окисления метана

При испытании на стенде с бензиновым двигателем было показано, что на катализаторе МПК-1 полное окисление CO и суммы углеводородов достигается при более низких температурах, чем на чисто палладиевых катализаторах (см. таблицу 1). По термостабильности, механической прочности и активности образцы катализаторов МПК-1 и серии НПК превосходят катализаторы с более высоким содержанием палладия.

Таблица 1. Результаты сравнительных испытаний катализаторов на стендовой установке (высота слоя катализатора 40-60мм, $W=50$ тыс. час⁻¹, $d_{\text{ср.гранул}} = 4-5$ мм)

Наименование катализатора	Температура отработанных газов на входе в реактор при заданной степени превращения CO , CH_x (°C)						Среднее значение температуры, °C	
	0,1		0,5		0,9			
	CO	CH_x	CO	CH_x	CO	CH_x	CO	CH_x
ШПК-0,5[8]	152	152	170	175	190	350	171	226
ШПАК-0,5[8]	157	100	173	175	198	350	176	208
МПК-1	132	134	146	155	210	350	163	213

Таким образом, проведенное исследование показало, что смешанный марганец-палладиевый катализатор серии МПК-1 по активности не уступает катализаторам с

значительно более высоким содержанием палладия, что является немаловажным для проведения дальнейших исследований по совершенствованию этих катализаторов.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В. Проблемы кинетики и катализа. Москва: Наука, 1981, с.5-13.
2. Weigert W., Koberstein E., Lakatos E. Chem. Ztg., 1973, No 97, p. 469-478.
3. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Москва: Химия, 1991, с.176.
4. Поповский В.В. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 5, с. 1190-1203.
5. Ефремов В.Н., Савинов М.Ю., Моисеев М.М., Саломатин Г.И., Файнштейн В.И., Голосман Е.З. Химическая промышленность, 2001, № 7, с. 11-17.
6. Цикоца Л.Т., Исмаилов З.Р., Ушаков В.А., Кузнецов В.В., Овсянникова И.А. Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 6, с. 879-885.
7. Бахтадзе В.Ш., Джанджгава Р.В., Мосидзе В.П., Мдивани В.М., Тугуши В.Г. Авт. свид. СССР 671835. Оpubл. БИ, 1979, № 25.
8. Сборник «Промышленные катализаторы газоочистки». Вып. I, Новосибирск: СО АН СССР, 1981, с. 40.
9. Бахтадзе В.Ш., Кервалишвили З.Я., Джаошвили Ц.Г., Миканадзе Н.А. Авт. свид. СССР, 959319 (Д.с.п.), 1982.
10. Бахтадзе В.Ш., Кикнадзе Л.П., Харабадзе Н.Д., Тугуши В.Г. Авт. свид. СССР, 970760 (Д.с.п.), 1982.

პალადიუმის და მანგანუმ-პალადიუმის კატალიზატორებზე მეთანის
მაღალტემპერატურული დაჟანგვა

ვიტალი ბახტაძე, რომან ჯანჯღავა, მარინე პაძიშვილი, ციალა ჯაოშვილი, ნანა ჩოჩიშვილი
რეზიუმე

ჩვენებია, რომ მეთანის მაღალტემპერატურული დაჟანგვის რეაქციაში მპკ-1 ტიპის მანგანუმ-პალადიუმის კატალიზატორი აქტიურობით ეთანადება პალადიუმის გაცილებით დიდი რაოდენობის შემცველ კატალიზატორებს.

HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF METHANE ON PALLADIUM AND
MANGANUM-PALLADIUM CATALYSTS

Vitali Bakhtadze, Roman Djandjgava, Marine Padjishvili, Tsiala Jaoshvili, Nana Chochishvili

SUMMARY

It has been shown, that the activity of MPK-1 type manganum-palladium catalysts in reaction of high-temperature oxidation of methane corresponds to activity of catalysts with significantly higher palladium content.

**ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ
СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКЕ**

Н.Долидзе, М.Датуашвили

Кутаисский государственный университет им. А.Церетели

Механизм образования сварного соединения при ультразвуковой сварке полимеров представляет собой сложный и многогранный процесс взаимодействия тепловых, механических, акустических явлений, результатом которых является разогрев и ориентация полимеров в зоне соединения. Для исследования природы процессов, протекающих на границе контакта при ультразвуковой сварке искусственного меха использовали метод ИК спектроскопии. Анализ результатов исследования методом ИК спектроскопии показал, что в искусственном мехе в результате действия ультразвука происходят сложные физико-химические изменения, которые вызывают частичную деструкцию и, тем самым, снижение прочности сварного соединения.

Одним из основных требований при ультразвуковой (УЗ) сварке искусственного меха является сохранение структуры исходного материала. Поскольку ультразвуковая сварка затрагивает не только надмолекулярные образования, ответственные за многие свойства полимера, но и сами макромолекулы, важно знать, происходят ли структурные изменения в искусственном мехе в результате воздействия ультразвука.

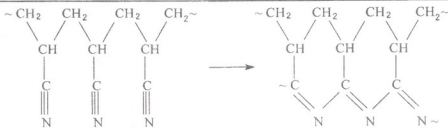
Согласно современным представлениям о сварке, механизм образования сварного соединения при ультразвуковой сварке полимеров представляет собой сложный и многогранный процесс взаимодействия тепловых, механических и акустических явлений, результатом которых является разогрев и ориентация полимеров в зоне соединения, перемешивание и диффузия, образование блок-сополимеров, изменение структурного состояния [1].

Для анализа явлений, протекающих в стыке, а также для более полного понимания их взаимодействия и раскрытия действительной картины механизма образования сварного соединения, необходимо установление основных закономерностей физико-химических превращений в полимерных материалах в процессе образования сварного соединения при ультразвуковой сварке.

К реакциям, ухудшающим свойства полимеров, относятся прежде всего реакции деструкции, связанные с распадом молекулярных цепей, приводящие к образованию продуктов со значительно пониженной молекулярной массой и низкомолекулярных веществ [2,3]. Нежелательные изменения структуры полимеров увеличиваются при приложении к ним разрушающих механических напряжений, приводящих к развитию деформаций.

При переходе полимера в вязкотекучее состояние неизбежны деструктивные явления, которые могут снижать прочность полимера в зоне шва. Термическая деструкция характерна и для полимера полиакрилонитрила (ПЕН), который является ворсом исследуемого нами искусственного меха арт. Н-9-15 19148.

Наиболее важными особенностями механизма термической деструкции полиакрилонитрила является окрашивание волокна примерно при 250⁰С, что связано с образованием сопряженных двойных связей при полимеризации или олигомеризации соседних нитрильных групп:



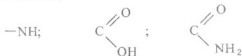
Окраска соответствует только одной области спектра и изменяется от светло-коричневой до темно-коричневой.

Основной особенностью реакции деструкции ПАН является быстрое выделение большого количества тепла, в результате которого в разлагающемся материале может даже произойти взрыв. Незадолго до начала экзотермического процесса происходит быстрое уменьшение массы образца. Это не может быть связано с выделением аммиака и циановодорода и, по видимому, объясняется разрывом цепи с образованием фрагментов, схожих по остаточным полимерам. Реакции деструкции полиакрилонитрила были использованы в дальнейшей работе при применении метода инфракрасной (ИК) спектроскопии для определения химических превращений в искусственном мехе в процессе ультразвуковой сварки [4].

Этот метод позволяет выяснить вопросы строения молекул, характер межмолекулярных взаимодействий а также фиксирует перегруппировку тонкой структуры полимеров после химической реакции. Для изучения возможных химических превращений в зоне сварного шва искусственного меха под воздействием ультразвуковых колебаний были получены ИК спектры образцов до и после воздействия звука.

По данным исследования в процессе деструкции, окисления и образования новых связей зарегистрированы две группы:

1. $\text{C} \equiv \text{N}$, которые могут окисляться, гидролизываться и участвовать в сшивке с образованием новых связей



2. OH-группы целлюлозы могут окисляться с образованием эфиров целлюлозы, образовывать водородные связи нового типа.

Образование кислородосодержащих концевых групп приводит к хрупкости материала в зоне шва и к снижению прочности.

Анализ результатов исследования методом ИК спектроскопии показал, что в искусственном мехе в результате действия ультразвука происходят сложные физико-химические изменения, которые вызывают частичную деструкцию и тем самым снижению прочности сварного соединения.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Зайцев К.И.* Сварка пластмасс при сооружении объектов нефтяной и газовой промышленности. Москва: Наука, 1984.
2. *Поваляева В.А.* Разработка технологий УЗ сварки разнородных полимерных материалов на основе изучения механизма образования сварных соединений. Автореф. дисс. канд. тех. наук. Москва, 1985.

3. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. Москва: Мир, 1988.
4. *Тарутина Л.И., Поздняков Ф.О.* Спектральный анализ полимеров. Ленинград: Химия, 1986.

ნაკერის წარმოქმნის პროცესში პოლიმერული მასალის დესტრუქციის ულტრაბგერითი შედეგების დროს

ნინო დოლიძე, მერაბ დათუაშვილი

რეზიუმე

პოლიმერების ულტრაბგერითი შედეგების დროს ნაკერის წარმოქმნის მექანიზმი სითბურ, მექანიკურ და აკუსტიკურ მოვლენათა ურთიერთქმედების რთულ პროცესს წარმოადგენს, რომელიც ნაკერის ზონაში პოლიმერების გახურებასა და ორიენტირებას იწვევს. ხელოვნური ბეწვის ულტრაბგერითი შედეგების დროს კონტაქტის საზღვარზე მიმდინარე პროცესების შესწავლის მიზნით გამოყენებულია ი.წ.-სპექტროსკოპიის მეთოდი. მიღებული შედეგების მიხედვით, ულტრაბგერის მოქმედების შედეგად ხელოვნურ ბეწვში მიმდინარეობს რთული ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნები, რაც შედეგებითი ნაკერის ნაწილობრივ დესტრუქციას და მისი სიმტკიცის შემცირებას იწვევს.

DESTRUCTION OF POLYMERIC MATERIALS IN PROCESS OF FORMATION OF WELDED CONNECTION AT ULTRASONIC WELDING

Nino Dolidze, Merab Datuashvili

SUMMARY

The mechanism of formation of welded connection at ultrasonic welding of polymers represents a combined process including the thermal, mechanical, and acoustic phenomena, which results in the warming up and orientation of polymers in a zone of connection. A method of IR-spectroscopy to research a nature of processes proceeding on border of contact at ultrasonic welding of artificial fur has been applied. The analysis of results of research has shown, that in artificial fur as a result of action of ultrasound there are complex physical and chemical changes, which cause partial destruction and reduction of durability of welded connection.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СВАРНОГО ШВА ИСКУССТВЕННОГО МЕХА

Н.Долидзе, М.Датуашвили

Кутаисский государственный университет им. А.Церетели

Значение разрывной нагрузки сварного шва волокнистого полимерного материала существенно зависит от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Исходя из этого, при исследовании структурных превращений в сварном шве искусственного меха был проведен исследование молекулярно-массовых характеристик с применением метода гель-проникающей хроматографии. Анализ данных свидетельствует о том, что при ультразвуковой сварке молекулярная масса полиакрилонитрильного волокна уменьшается, происходит деструкция, соответственно ухудшаются физико-механические свойства сварного шва искусственного меха.

Одним из основных требований при ультразвуковой (УЗ) сварке искусственного меха является сохранение структуры исходного материала. Поскольку ультразвуковая сварка затрагивает не только надмолекулярные образования, ответственные за многие свойства полимера, но и сами макромолекулы [1], важно знать, происходит ли структурное изменение в искусственном мехе в результате воздействия ультразвука.

Значение разрывной нагрузки сварного шва волокнистого полимерного материала существенно зависит от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения [2]. Исходя из этого, при исследовании структурных превращений в сварном шве искусственного меха арт. Н-9-15/19148, ворсом которого является полиакрилонитрильное (ПАН) волокно, мы провели исследования молекулярно-массовых характеристик с применением метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Данный метод основан на разделении макромолекул по их эффективным размерам при введении раствора исследуемого полимера в жидкостной хроматограф, то есть в непрерывный поток растворителя, проходящего через частицы сорбента с различным размером пор. При этом макромолекулы с небольшим эффективным размером (с малой молекулярной массой) проходят через большое число пор, и следовательно, появляются на выходе из колонки позже, чем молекулы с большим эффективным размером (с большой молекулярной массой), то есть элюирование происходит в порядке уменьшения молекулярной массы. Результирующая гель-хроматограмма представляет собой зависимость интенсивности сигнала детектора, пропорционального концентрации фракции полимера после разделения на хроматографической колонке, от объема удерживания растворителя V , необходимого для выжимания из хроматографической системы макромолекул данного эффективного размера.

Используя предварительно определенную зависимость для данной хроматографической системы, а именно взаимосвязь $M = f(V)$, где M – молекулярная масса исследуемого полимера при каждом V , V – удерживаемый объем растворителя, рассчитали значения средних молекулярных масс по следующим формулам (по данным гель-хроматограмм):

$$M_w = \frac{\sum A_i M_i}{\sum A_i} \quad (1)$$

$$M_n = \frac{\sum A_i}{\sum A_i/M_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum A_i M_i^2}{\sum A_i M_i} \quad (3)$$

$$M_n = \left[\frac{h_i M_i^a}{\sum h_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (4)$$

где A_i – площадь i -той доли хроматограммы, M_i – молекулярная масса, соответствующая данной доле.

На рисунке 1 представлены гел-хроматограммы искусственного меха до и после ультразвуковой сварки. Хроматограмма была получена с использованием жидкостного хроматографа фирмы "Спектр-физикс" (США), снабженного ультрафиолетовым (УФ) детектором с длиной волны 254 нм. В качестве сорбента в колонках применяли стиратель с размерами пор 500, 10, 10 А, элюэнт – хлороформ, скорость потока 1 мл/мин.

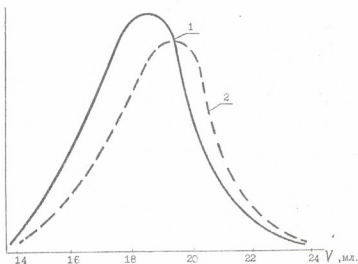


Рис.1. Хроматограммы: 1 – искусственный мех, 2 – сварной шов искусственного меха

Обработку хроматограмм проводили на интеграторе модели СП-4100 (США).

В таблице 1 приведены значения средних молекулярных масс и показатели полидисперсности образцов полиакрилонитрильного волокна до и после ультразвуковой сварки.

Таб. 1. Значения средних молекулярных масс и показатели полидисперсности образцов полиакрилонитрильного волокна до и после ультразвуковой сварки

Исследуемый материал	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_z	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Полиакрилонитрил	48000	11726	37466	71929	4,0
Сварной шов полиакрилонитрильного волокна	28000	8231	12176	23376	3,4



Анализ данных, представленных на хроматограммах и таблице 1, свидетельствует о том, что при УЗ сварке молекулярно-массовые характеристики полиакрилонитрильного волокна претерпевают значительные изменения, то есть исходная структура полимерного волоконного материала не сохраняется. В сварном шве полиакрилонитрильного волокна, молекулярная масса уменьшается с 48000 до 28000, происходит деструкция, соответственно ухудшаются физико-механические свойства сварного шва искусственного меха.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Клеткин И.Д., Деулин Б.Л. Ультразвуковая сварка при изготовлении одежды. Москва: Легкая индустрия, 1973.
2. Нарисова И.В. Прочность полимерные материалов. Москва: Химия, 1987.
3. Андриянова Г.П., Куциди Д.А. и др. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи и меха.
4. Гусейнов К.Т., Усиченко Л.Н. Исследование физико химических свойств полимерных материалов при УЗ-ой сварке. Машиностроение, 1989, №4.

ხელოვნური ბეწვის შედუღებითი ნაკერის მოლეკულურ-მასური მახასიათებლების კვლევა

ნინო დოლიძე, მერაბ დათუაშვილი

რეზიუმე

ბოჭკოვანი პოლიმერული მასალის შედუღებითი ნაკერის სიმეტრიულ მნიშვნელოვანდ დამოკიდებულია პოლიმერის მოლეკულურ მასასა და მოლეკულურ-მასურ განაწილებაზე. ხელოვნური ბეწვის ნაკერში სტრუქტურული გარდაქმნების შესწავლისას მოლეკულურ-მასური მახასიათებლების კვლევა განხორციელებული იყო გელ-ქრომატოგრაფიის მეთოდით. დადგინდა, რომ ულტრაბგერითი შედუღებისას პოლიაკრილონიტრილის ბოჭკოს მოლეკულური მასა მცირდება, მიმდინარეობს დესტრუქცია და ხელოვნური ბეწვის შედუღებითი ნაკერის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები უარესდება.

RESEARCH OF MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF WELDED SEAM OF ARTIFICIAL FUR

Nino Dolidze, Merab Datuashvili

SUMMARY

The importance of explosive loading of a welded seam of a fibrous polymeric material essentially depends on molecular weight and molecular-mass distribution. Research of structural transformations in a welded seam of artificial fur taking into consideration the molecular-mass characteristics was carried out with application of a gel-penetrating chromatography method. The analysis of the data testifies that at ultrasonic welding molecular weight of a polyacrylonitrile fibre decreases, destruction occurs, and physical-mechanical properties of a welded seam of artificial fur are worsened accordingly.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტს, საქართველოს ეკოლოგიურ მეცნიერებათა აკადემიის წევრს, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორს, პროფესორს, ათვალჭრელიძის სახელობის პრემიის ლაურეატს, ჩვენი თანამედროვეობის თვალსაჩინო მეცნიერს

ვლადიმერ ციციშვილს

სამოცი წელი შეუსრულდა.

ღრმად პატივცემულო ბატონო ვლადიმერ,



თქვენი შემოქმედება განუყოფლად არის დაკავშირებული სამეცნიერო-სახოვადობრივ და პედაგოგიურ მოღვაწეობის რთულ და საპასუხისმგებლო საქმიანობასთან. თქვენ აქტიური სამეცნიერო მოღვაწეობით დიდი წვლილი შეიტანეთ ფიზიკური ქიმიის თეორიულ საკითხების – ორგანული და არაორგანული, მათ შორის ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების აღნაგობისა და თვისებების – ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის, ინფრაწითელი და სხვა სპექტროსკოპული მეთოდებით კვლევის დარგში. ასევე განავითარეთ ისეთი სამეცნიერო მიმართულებები, როგორცაა ფოროვანი მასალების სინთეზი, მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევა, სოფლის მეურნეობაში გამოყენება და ეკოლოგიური პრობლემების გადაჭრა.

თქვენი სამეცნიერო მოღვაწეობის ჯერ კიდევ საწყის პერიოდში, რომელიც დაკავშირებულია სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის ელემენტარული ინსტიტუტის (ქ. მოსკოვი) ბირთვული რეზონანსის ლაბორატორიასთან, თქვენ შექმენით ნაშრომი, რომლითაც გააფართოვეთ არსებული წარმოდგენები ჰეტეროგენულ სისტემებში ბირთვულ-მაგნიტური რელაქსაციის და მოლეკულური მოძრაობის ურთიერთკავშირის შესახებ, განავითარეთ პრინციპულად ახალი წარმოდგენები მასზე. ეს იყო ფიზიკურ ქიმიაში ამ ცნებების შემოტანის პირველი ნაბიჯი.

მნიშვნელოვან ინტერესს წარმოადგენს თქვენს მიერ თანამშრომლებთან ერთად, ფოროვანი მასალების სინთეზის სფეროში შემუშავებული მოლეკულური საცრების მიღების მეცნიერული საფუძვლები, რის შედეგადაც სობრენტები აირად ქრომატოგრაფიაში გამოყენებისას, მონო- და ბიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების წარმატებით დაყოფის საშუალებას იძლევა.

თქვენი ხელმძღვანელობით ფართომასშტაბიანი კვლევებია ჩატარებული ახალი მასალების – აღსორბენტებისა და იონმიომცვლელების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების მრავალმხრივი შესწავლის დარგში, რაც მჭიდროდაა დაკავშირებული საქართველოს ბუნებრივი სიმდიდრის რაციონალური გამოყენების ამოცანების გადაჭრასთან. ამ თვალსაზრისით შესწავლილია საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების - კლინოპტილოლიტის, ფილიპსიტის, ანალციმის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა, აღსორბენტებისა და იონმიომცვლელების სახით მათი პრაქტიკული გამოყენების მიზნით.

თქვენი გამოკვლევების ნაწილი მიეძღვნა საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების ახალი მდიდრეკაცობის მიღებას და კვლევას. შემუშავებულია გარდამავალფორიანი აღსორბენტების მიღების მეთოდიკა; მიღებულია რიგი აღსორბენტებისა გაუმჯობესებული სელექტიურ-შთანთქმითი, იონმიომცვლითი და აღსორბციული თვისებებით, მომზადებულია

ერთვე შეთავსებული კათიონურ-ანიონური იონიმიოცვლებები და მცირე ზომის ორგანული მოლეკულების აღსორბციის უნარის მქონე SMZ-მასალები. ბუნებრივი ცეოლითების საფუძვლზე მიღებული სორბენტები ცვლის ძვირადღირებულ სინთეზურ ცეოლითებს და ეკონომიურად მისაღებია. მათი გამოყენება დახურულ ტექნოლოგიურ სქემებში უზრუნველყოფს თხევადი ნარჩენებიდან ღირებული კომპონენტების გამოყოფას და მათ გაუნებლობას, რაც აქტუალური სამეურნეო და ეკოლოგიურ პრობლემების გადაწყვეტის საშუალებას იძლევა (სასმელი და ჩამდინარე წყლების გაწმენდა, ურთიერთქმედება მიკროორგანიზმებთან და ა.შ.).

თქვენს მიერ თანავტორებთან ერთად შესრულებული ნაშრომა ციკლის "საქართველოს ბუნებრივი სიმდიდრის - ცეოლითების თვისებების კვლევა, მიზნობრივი მოდიფიცირება და მემცენარეობაში გამოყენება", ნაწილი ეხება ცეოლითური სასუქების შექმნას და მათი, როგორც მცენარისათვის აუცილებელი საკვები ელემენტებისა და მიკროელემენტების წყაროს გამოყენების შესაძლებლობის დადგენას სოფლის მეურნეობაში. ამასთანავე, ისინი ხასიათდებიან ქმედების პროლონგირების უნარით, არეგულირებენ ნიადაგის ბერ წყლის, აზოტის, კალიუმის და მიკროელემენტების შეწოვას, აუმჯობესებენ ნიადაგის სტრუქტურას.

თქვენი სამეცნიერო შრომები კარგად არის ცნობილი საერთაშორისო ქიმიური საზოგადოებისათვის, იბეჭდება და ციტირებულია საზღვარგარეთის წამყვან საერთაშორისო ჟურნალებში, სისტემატურად მოხსენდება საერთაშორისო ფორუმებზე: აზერბაიჯანში, უკრაინაში, რუსეთში, საბურძნეთში, უნგრეთში და ა.შ.

თქვენ საინტერესო და ნაყოფიერი მუშაობა გაქვთ ჩატარებული მსოფლიოს მრავალი ქვეყნის წამყვან სამეცნიერო დაწესებულებებში - სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის ელემენტორგანულ ნაერთთა ინსტიტუტის ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის ლაბორატორიაში, ბერლინის ფიზიკური ქიმიის ცენტრალურ ინსტიტუტში, დიდი ბრიტანეთის სამეფო საზოგადოების ლონდონის დევი-ფარადეის ლაბორატორიაში, მანჩესტერის უნივერსიტეტის ფოროვანი მასალების ლაბორატორიასა და ედინბურგის უნივერსიტეტის მასალათმცოდნეობის ლაბორატორიაში.

ბატონო ვლადიმერ, თქვენ ენერგიულად უძღვებით სამეცნიერო-საორგანიზაციო მუშაობას. სხვადასხვა დროს იყავით თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პროფესორი, ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპიის რესპუბლიკური ცენტრის ხელმძღვანელი, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის გამგე. დღეს კი, მეცნიერებისათვის მეტად რთულ პერიოდში, როდესაც საჭიროა მწვავე და მტკივნეული რეფორმების გატარება, აღნიშნული ინსტიტუტის დირექტორის მოვალეობის შესრულება დაგეგმირათ. თქვენი უნიკალური თვისებები: ნიჭი, დაუღალავი შრომის უნარი, მოვლენების სწორი შეფასება და სათანადო დასკვნების გამოტანა, ეკონომიკური კეთილდღეობისაკენ სწრაფვა, იმდენ გვაძლევს, რომ თქვენ შეძლებთ თანამოაზრეების ბირთვზე დაყრდნობით ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის გაძლიერებას და მაღალ საფეხურზე აყვანას, რითაც ღირსეულად გააგრძელებთ სახელოვანი წინაპრების საქმეს.

თქვენ, წლების განმავლობაში ეწვეით პედაგოგიურ საქმიანობას პროფესორის რანგში და თქვენთვის ჩვეული მაღალი პროფესიონალიზმით კითხულობთ ლექციების კურსს, როგორც ქართველი ისე ინგლისურენოვანი სტუდენტებისათვის, თბილისის ივანე ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ფიზიკური ქიმიის კათედრაზე (ქანტური ქიშია) და შავი ზღვის საერთაშორისო უნივერსიტეტში (ზოგადი ქიშია).

დიდია თქვენი დამსახურება კვალიფიციური კადრების აღზრდის საქმეში. თქვენი ხელმძღვანელობით და კონსულტაციებით დაცულია 10 საკანდიდატო და 4 სადოქტორო

დისერტაცია, ბრძანდებით მრავალი საკანდიდატო და სადოქტორო დისერტაციის ოპონენტი და რეცენზენტი. წლების განმავლობაში აქტიურ მონაწილეობას იღებდით საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის და თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ზარისხების მიმნიჭებელი საბჭოების მუშაობაში.

ასევე დიდა თქვენი, როგორც სარედაქციო კოლეგიის წევრის წვლილი ოთხენოვანი ქიმიური ლექსიკონის შექმნის საქმეში.

ბატონო ვლადიმერ, კიდევ ერთხელ გილოცავთ საიუბილეო თარიღს, გისურვებთ შემდგომ წარმატებებს სამეცნიერო-პედაგოგიურ და საზოგადოებრივ საქმიანობაში და ბედნიერებას თქვენს სახელოვან დიდ ოჯახთან ერთად. გისურვებთ კვლავ დაუშრეტელი ახალგაზრდული შემართებით გველოთ წინ სასიკეთო საქმეების საკეთებლად, რაც ქიმიური მეცნიერების განვითარებას უდაოდ დიდად წაადგება.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული
აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური
ტექნოლოგიის განყოფილება,

ჟურნალ "მაცნე, ქიმიის სერიის"
სარედაქციო კოლეგია

სამხედრო ობიექტებისა და სასწავლო ცენტრების რეაბილიტაცია
(სამხედრო-ეკოლოგიური კონფერენციის მუშაობის მიმოხილვა)

Rehabilitation of Military Installations and Training Facilities
(Review of Military-Ecological Conference)

Восстановление военных объектов и учебных центров
(Обзор работы конференции по вопросам военной экологии)



2006 წლის 19-22 სექტემბერს თბილისში ჩატარდა ყოველწლიური მე-14 კონფერენცია სამხედრო-ეკოლოგიურ საკითხებზე „პარტნიორობა შვედოხისათვის“ პროგრამის ფარგლებში. კონფერენციის ძირითადი თემა იყო **სამხედრო ობიექტებისა და სასწავლო ცენტრების რეაბილიტაცია**. მასში მონაწილეობას ღებულობდნენ პროგრამაში გაერთიანებული ქვეყნები (აზერბაიჯანი, მოლდავეთი, რუსეთი, საქართველო, სომხეთი და უკრაინა), ასევე აშშ-დან, პოლონეთიდან და გერმანიიდან მოწვეული ექსპერტები და ნატო-ს გარემოსდაცვითი სტრუქტურების წარმომადგენლები.

19 სექტემბერს კონფერენცია გახსნა საქართველოს თავდაცვის მინისტრის პირველმა მოადგილემ მამუკა კულავა. მისასალმებელი სიტყვით გამოვიდა ნატო-ს ევროპული სარდლობის (EUCOM) დირექტორის მოადგილე რობერტ მური, ასევე საქართველოს გარემოს დაცვისა და ბუნებრივი რესურსების მინისტრის მოადგილე ზაალ ლომთაძე და საქართველოს საგარეო საქმეთა მინისტრის მოადგილე გიორგი მანჯგალაძე.

რეგიონალური ჯგუფების ამოცანებსა და მიზნებზე ისაუბრეს პოლკოვნიკმა დავით ნაირაშვილი (საქართველო), ვიცე პოლკოვნიკმა ადელ მამედოვი (აზერბაიჯანი), მაიორმა მარიანა გრამა (მოლდავეთი) და ელუარდ პროხანმა (უკრაინა).

20 სექტემბერს, აშშ არმიის სამხედრო მასალების ცენტრის (წარმომადგენელი – ტირონ ნორდკვისტი) პრეზენტაციის შემდეგ, კონფერენციის მონაწილეებმა დედოფლისწყაროში მონახულეს ფეთქი მასალების გაუვნებელყოფის პოლიგონი.

21 სექტემბერს კონფერენცია განახლდა სზვადასხვა ქვეყნის, მათ შორის საქართველოს წარმომადგენლების პრეზენტაციებით. კონფერენციის ერთ-ერთი ორგანიზატორი გახლდათ პროფესორი ავთანდილ დოლიძე, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ქიმიური ეკოლოგიის პრობლემათა ლაბორატორიის გამგე, რომელმაც გააკეთა მოხსენება თემაზე „ყოფილი სამხედრო ბაზების დაბინძურებული ტერიტორიების რეაბილიტაცია და სამომავლო გეგმები“ (თანაავტორები: ი. მიქაძე და ა. გოლეუანი). არასამთავრობო ორგანიზაციის „ეკოლოგია და ეკოლოგია – ანალიზები და ექსპერტიზა“ დამაარსებელმა ნინო ზაქარიაძემ წარმოადგინა მოხსენება თემაზე „ყოფილი საბჭოთა ბაზების ეკოლოგიური შესწავლა“.

კონფერენცია დასრულდა რეგიონალური კონცეფციის მიღებით, რომელიც შემუშავებული იყო ჯგუფ „ონიქსი“-ს მიერ. მიღებული იყო დადგენილება, რომ „პარტნიორობა შვედოხისათვის“ პროგრამის ფარგლებში მორიგ, 2007 წლის მე-15 კონფერენციას სამხედრო ეკოლოგიის საკითხებზე უმახინძლებს მოლდავეთი.

The 14th annual Partnership-for-Peace (PfP) Environmental Regional Conference was held in Tbilisi, Georgia, from 19 to 22 September. The subject of the conference was **Rehabilitation of Military Installations and Training Facilities**. All conference sessions were conducted at the Sheraton Metechi Palace Hotel in Tbilisi, Georgia.

Conference presentations, poster sessions, and discussions were addressed to:

- Environmental threats of storage, handling, and maintenance of munitions as well as their demilitarization and removal;
- Management and disposal of unexploded ordnance;
- Management and disposal of rocket and other fuel.

Participants included PfP countries (Armenia, Azerbaijan, Georgia, Moldova, Russia, and Ukraine) and non-PfP agencies and technical experts. Presenters were delegates from PfP nations along with subject matter experts from US, Poland, Germany, and organizations such as NATO Maintenance and Supply Agency (NAMSA), US Defense Ammunition Center (DAC), and US Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE).

The conference session was opened on 19 of September by Mr. Mamuka Kudava, First Deputy Georgian Defence Minister. An introduction was made by Mr. Robert Moore, EUCOM Deputy Director of Logistics and Security Assistance. Mr. Zaal Lomtadze, Deputy Minister of Environmental Protection and Natural Resources, and Mr. Georgi Mandjaladze, Deputy Minister of Foreign Affairs, welcomed conference participants.

Accomplishments and goals of regional subgroups were presented by Colonel David Nairashvili – Georgia, Lieutenant Colonel Adil Mamedov – Azerbaijan, Major Mariana Grama – Moldova and Mr. Eduard Prokhach / Ms. Lidiya Mikhalska - Scientific Research Center for Military Ecology, Kharko 'v, the Ukraine.

On 20 of September, after presentation of the US Army Defence Ammunition Center by Mr. Tyrone Nordquist, the conference delegates visited the Dedoplistskaro site of explosive's reprocessing and unactivatoin.

On 21 of September the conference was continued by representatives of different countries and Georgia. It must be mentioned that one of the organizer and welcome person of the conference was Professor Avtandil Dolidze, head of laboratory of chemical ecological problems of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, an international scientific expert of



OSCE and participant of such annual conferences for years. The topic of his presentation (in collaboration with Dr. I.I.Mikadze, and Dr. A.R.Goletiani) was *Rehabilitation of Polluted Territories of Former Military Bases in Georgia and Subsequent Tasks*. Professor Dolidze presented the work conducted in the framework of the project of OSCE Mission to Georgia 2004-2005. He has mentioned that large-scale pollution was observed on the territories of military units within the wide systems of the Soviet military bases in the borderline regions of Georgia. The attention also was payed to farther investigation of territories of former major military airfields (Meria, Kopitnari, Senaki, Marneuli, Shiraki, Alekseevka, Vaziani) and monitoring management of the arsenic ore processing waste in the north-west Georgia.

Environmental Study of Former Soviet Military Bases was presented by Dr. Mrs. Nino Zakariadze, *Geology and Ecology Testing and Assessment Operations (GEO-ECO-TAO)*.

At the ending part of the conference, on 21st of September, Regional Concept prepared by "Onyx" Subgroup was considered and signed, as well as future goals and objectives have been recognized. It was established, that the 15th Annual PpP Environmental Regional Conference, 2007, will be held in Moldova.

19-21 сентября 2006 года в Тбилиси состоялась 14-я ежегодная конференция по вопросам военной экологии в рамках программы «Партнерства ради Мира» (PrM). Тема конференции – *Восстановление военных объектов и учебных центров*. В конференции приняли участие как представители стран, включенных в программу PrM (Азербайджан, Армения, Грузия, Молдова, Россия и Украина), а также организации и эксперты из США, Польши и Германии, включая природоохранные структуры НАТО.

Конференция была открыта 19 сентября господином Мамукой Кудавა, первым заместителем Министра обороны Грузии. Со вступительной речью выступил господин Роберт Мур, управление логистики и обеспечения безопасности Европейского командования НАТО. Участников конференции приветствовали господа Заал Ломтадзе, заместитель Министра охраны окружающей среды и природных ресурсов Грузии, и Георгий Манджгаладзе, заместитель Министра иностранных дел Грузии.

Доклады о целях и задачах региональных подгрупп представили полковник Давид Наирашвили (Грузия), подполковник Адиль Мамедов (Азербайджан), майор Мариана Грама (Молдова) и господин Эдуард Прохач (Украина).

20 сентября, после презентации Центра боеприпасов армии США (представитель – Тирон Нордквист), участники конференции посетили полигон по обезвреживанию взрывчатых материалов в Дедоплискарго.

21 сентября конференция продолжилась выступлениями представителей разных стран, в том числе Грузии. Один из организаторов конференции, профессор Автандил Долидзе, заведующий лабораторией химической экологии Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили, сделал доклад на тему *«Реабилитация загрязненных территорий бывших военных баз в Грузии и последующие задачи»* (соавторы – И.И.Микадзе, А.Р.Голетиани). Госпожа Нино Закариадзе, НПО "Геология и экология – выполнение анализов и экспертиза", представила доклад на тему *«Экологическое исследование бывших советских военных баз»*.

Конференция завершилась принятием региональной концепции, разработанной группой "Оникс". Было принято решение о проведении следующей, 15-й конференции по вопросу экологии в рамках программы PrM в 2007 году, в Молдове.



ინფორმაცია ავტორებისათვის

ჟურნალი "საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია" აქვეყნებს სტატიებს ქიმიური მეცნიერების დარგში ქართულ, ინგლისურ და რუსულ ენებზე; მიმოხილვებისა და ინფორმაციული ხასიათის მასალების წარმოდგენა შესაძლებელია სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებით. გამოსაქვეყნებელი მასალის მოცულობა, ფორმატი და მისი წარმოდგენის სხვა პირობები შეთანხმებული უნდა იყოს პასუხისმგებელ მდივანთან. ავტორებმა ტექსტი უნდა წარმოადგინონ ელექტრონულ ფორმაში, Microsoft Word ფაილის (*.doc ან *.rtf) სახით, ნახაზები და სურათები – jpeg-ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება.

INFORMATION for AUTHORS

The journal "Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series" is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertizing materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (*.doc or *.rtf), figures and pictures – as jpeg-files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал "Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая" публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (*.doc или *.rtf), рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде jpeg-файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку.



გამომცემლობა „**უნივერსალი**“

თბილისი, 0179, ი. ჭავჭავაძის ბაზ. 19, ☎: 22 36 09, 8(99) 17 22 30
E-mail: universal@internet.ge

