

CHEMICAL SERIES

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

784.5/2
1996

ქიმიკი

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1996 № 1-4 ტომი
TOM
VOL. 22

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე



PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქ ი მ ი ი ს ს ე რ ი ა
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი
Vol. 22 № 1-4
Том

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

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

თბილისი
TBILISI
ТБИЛИСИ

„მეცნიერება“
"METSNIEREBА"
„МЕЦНИЕРЕБА“

1996

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ.შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В.В.Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V.Shubladze

რედაქციის მისამართი:

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

Сдано в набор 15.11.1996. Подписано в печать 30.10.1997.

формат 70x100¹/₁₆. Бумага № 1. Печать офсетная.

Макет подготовлен на компьютере.

15 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 524.....

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმოო-საგამომცემლო გაერთიანება „მეცნიერება“
380060, თბილისი, დ.გამრეკელის ქ № 19, ტელ. 37-22-97

Производственно-издательское объединение Академии наук Грузии „Мецниереба“
380060, Тбилиси, ул. Д.Гамрекели № 19, тел. 37-22-97

შინაარსი



არაორბანული და ანალეფური ჭიმიკა

რ.გიგაური, მ.რუსია, ლ.ხინთიბიძე, ი.გიუაშვილი, ლ.კუცია. არილ(ალკილ)არსონიუმის ტეტრაიდოკადმოატების სინთეზი	9
რ.გიგაური, მ.კიკელიშვილი, ნ.გურგენიძე, ს.მოლდონატო, ლ.ხინთიბიძე. ოთხნაიცივლებული არსონიუმების ტეტრაბრომოკუპრაატების (II) სინთეზი და ზოგიერთი თვისება	21
ნ. აბრამიშვილი, ც. ბასილაძე, რ.თუშუარაშვილი დაირიშხანის შემცველი ჩამდინარე წყლების გაუფნებლობა ოზონის გამოყენებით	26

ორბანული ჭიმიკა

ლ.ხანაიაშვილი, ა.დოლიძე, ც.ვარდოსანიძე, ე.მარქარაშვილი, ნ.მეგრელიძე, შ.ჩიჭავაძე. ზოგიერთი თიენილშემცველი კარბოფუნქციური სილანებისა და სილოქსანების სინთეზი	27
ე.მარქარაშვილი, ა.პომოგაილო, ლ.ხანაიაშვილი, ც.ვარდოსანიძე, ნ.ცომაია, გ.ჯარდიმელიძე. 1,3-დივინილტეტრაამეთილდისილოქსანის რადიკალური თანაპოლიმერაცია ზოგიერთ ვინილურ მონომერთან	35
დ.მურაიაშვილი, ლ.ხანაიაშვილი, ნ.ცომაია, ვ.კობილოვი, შ.შკოლნიკი, ე.ხუბულავა. პოლიფუნქციური ჰიდრიდმეთილსილანებითა და სილოქსანებით ალილგლიციდილის ეთერის ჰიდროსილილირების რეაქციის შესწავლა	41
რ.ახვლედიანი, შ.ნაცვლიშვილი, ე.ბაბიორკინა, მ.ხაჩიძე, ი.აბესაძე, ნ.სუვგოროვი. IH - პიროლო [3,2-გ]- და IH - პიროლო [2,3-გ] ქინოლინების სინთეზი	47
ე.ლენინძე, თ.ალავიძე, ა.დოლიძე. ვეგენოლის და იზოვეგენოლის ქრომატოგრაფიული ანალიზი	48
შ. ბუზარიაშვილი, ლ. ტატიაშვილი, თ. ალავიძე, ა. დოლიძე. მეთილციკლოპენტენების იზომერებისა და ციკლოპენტენის ნარევის ქრომატოგრაფიული ანალიზი	51
ა.დოლიძე, შ.კვაქანტირაძე, თ.ალავიძე, ი.მიქაძე. მეთილციკლოპენტანკარბონმეავის რთული ეთერების სინთეზი და ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა	55
ლ.ასათიანი, ვ.რცხილაძე. ფენილეთილიციმანტრენის სინთეზი და ზოგიერთი გარდაქმნები	61
შ. ალანია, ლ. გვაზავა, ვ. კიკოლაძე. Astragalus bungeanus-ის ტრიტერპენული გლიკოზიდი	65
ლ. კინწურაშვილი, პ. აივითი, ვ. ვანხაძე. ბუშის მაქარას (Thalictrum Buschianum Kem.-N.th.) მიწისზედა ნაწილებიდან ალკალიიდების ჯამის ექსტრაქციის პროცესის გამოკვლევა	69

შიზიკური ჭიმიკა

თ.ანდრონიკაშვილი, ზ.ვიტკევიჩი, ნ.ნადირაძე, ლ.კიკიაძე. ზოგიერთი თხევადი კრისტალის ქრომატოგრაფიული თვისებების კვლევა	74
შ.სილაშვილი, შ.მატუშვილი, ქ.მარჩილაშვილი. კარბინის ადსორბციული თვისებების შესწავლა მიკროკალორიმეტრიული მეთოდით	76
ფ.ბროუნიკი, ი.ბროუნიკი, ი.ბროუნიკი. კომპლექსწარმომქმნელ პოლიმერულ სორბენტებზე ლითონთა იონების სორბციის ძირითადი მექანიზმები	87
ფ.ბროუნიკი, ი.ბროუნიკი, ი.ბროუნიკი. კომპლექსწარმომქმნელ პოლიმერულ სორბენტებზე ლითონთა იონების დესორბციის ძირითადი მექანიზმები	96
ქ. ჯაფარიძე, ე. ვაშიაძე, შ. მეტონიძე, ნ. სეფაშვილი, ლ. დევაძე, ზ. ულაშვილი. სტრუქტურული ცვლილებები ქოლესტერულ თხევად კრისტალებში	99





ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაბერიძე, ი.წიკლაური, ლ.კვანტალიანი, ა.კრუპენიკოვა, დანგ ტუეტ ფიონგი. კლინოპეტროლოგიის და ფილოფსიტის მოდიფიკირებული ფორმების თერმული ანალიზი 105

ნ.გასვიანი, ლ.მასურაშვილი, დ.სუპატაშვილი. ვოლფრამ-კობალტის ორმაგი ბორიდების მაღალტემპერატურული ელექტროქიმიური სინთეზი 107

თ.ბურუკური, გ. ზვიადაძე, ო.მიქაძე, ბ. გოგიჩაიშვილი. მეტალურგიული და ქიმიური მრეწველობის ნარჩენებიდან რთული ლიგატურების მიღების საკითხისათვის ჟ.ანელი. დასხვიებით ინდუქტირებული პოსტპოლიმერიზაცია აკრილამიდში მაღალი წნევების პირობებში 122

ლ.გაბისონია, რ.თუშურაშვილი. გალვანური წარმოების კადმიუმშემცველი ჩამდინარე წყლების გაწმენდის შესაძლებლობის შესახებ 126

ტექნოლოგია

ლ.ბაიაძე, ო.მოდებაძე, თ.სირაძე. მანგანუმიან-სილიკატური მინები ინფორმაციის ჩასაწერად მუდმივი დამსხომებელი მოწყობილობების სისტემებში 127

ა.სარუხანიშვილი, ლ.თედვიშვილი, მ.აიბეგაშვილი. ფოსფორის ნაერთებით დაბეჭდილი მინების მიღების ზოგიერთი თავისებურებანი ლეწის გამოყენებისას 133

ა.სარუხანიშვილი, მ.ნიქაძე, ხ.ჭეიშვილი, ი.ცნობილაძე. პერლიტისა და ტრაქიტის შემცველი კაზმებიდან მიღებული მინების სიბლანტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე 142

ნ.გოგიშვილი. ანთიმონის იონების გავლენა ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესზე 149

ნ.ირემაშვილი, ბ.წერეთელი, დ.უგრებელიძე. ღვინომასალებში ცილა - ტანინის კომპლექსის წარმოქმნის ზოგიერთი თავისებურებანი 155

ა.კანდელაკი, თ.რუსაძე, შ.კანდელაკი. შიგაწვის ძრავის ზეთების ნახშირწყალბადური შედგენილობის ცვლილებები მისი ექსპლუატაციის პირობებში 157

მ.თავდიანიშვილი, გ.ონიაშვილი. Mn - Fe - Al - O სისტემის თვითგაფრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი 160

ქ.მ.გუბელაძე, მ.ს.ბათიაშვილი. საქართველოს ტექნიკის გავლენა ელასტომერული კომპოზიციების თვისებებზე რეზინის ნარევი შემავსებლად შეყვანისას 164

მოკლე წერილები

ჭ.კერესელიძე, ნ.რავესკი. ფენილჰიდრაზონებში N-N ბმის გაწყვეტის ქვიტურ-ქიმიური შესწავლა 172

ნ.ზარქუა, გ.ბალარჯიშვილი, თ.უჩანეიშვილი, ა.დოლიძე. მეთილციკლოპენტანონის მიღება და გამოყენება რეპლენტად 173

თ.გიგოშვილი, მ.ალანია. ფლავონოიდები და ციკლოარტანები პრეპარატ ფლავონინის წარმოების ნარჩენებში 176

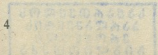
გ.ჩახტაური, მ.გვერდწითელი. იზოპენტანის ქლორირების რეაქციის ალგებრული განხილვა 180

მ.გვერდწითელი, გ.გურგენიძე, ლ.უგულავა. ტუტე ლითონების ზოგიერთი ნაერთის ალგებრული დახასიათება 182

მ.გვერდწითელი, ნ.ჩოჩია, ი.გვერდწითელი. ზოგიერთი პეტროციკლური ნაერთის ნუკლეოფილობის ალგებრული დახასიათება რნბ-მატრიცების გამოყენებით 184

ნ.კობახიძე, გ.ჩაჩავა, მ.გვერდწითელი. ტუტე ლითონების ჰალოგენიდების ალგებრული დახასიათება 187

გ.ჩივაძე, კ.მარკოზაშვილი. გამხსნელის ბუნების გავლენა თხევადი ცხიმის ჰიდრირების რეაქციაზე 190



СОДЕРЖАНИЕ



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р.Д.Гигаури, М.Ш.Русия, А.С.Хинтибидзе, И.И.Гиуашвили, Л.А.Куция. Синтез и исследование тетраиодокадмоатов арил(алкил)арсония 12
- Р.Д.Гигаури, М.И.Кикалишвили, Н.И.Гургенидзе, С.Е.Молдонато, А.С.Хинтибидзе. Синтез и некоторые свойства тетрабромocupратов(III) четвертичных арсониев 14
- Н.В.Абрамишвили, Ц.М.Басиладзе, Р.Г.Тушурашвили. К вопросу очистки промышленных мышьяксодержащих сточных вод с использованием озона 23

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Л.М.Хананашвили, А.В.Долидзе, Ц.Н.Вардосанидзе, Э.Г.Маркарашвили, Н.Д.Мегрелидзе, М.Г.Чиджавадзе. Синтез некоторых тиенилсодержащих карбофункциональных силанов и силоксанов 31
- Э.Г.Маркарашвили, А.Д.Помогайло, Л.М.Хананашвили, Н.И.Цома, Ц.Н.Вардосанидзе, Г.И.Джардималиева. Радикальная сополимеризация 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана с некоторыми виниловыми мономерами 33
- Д.У.Мурачашвили, Л.М.Хананашвили, Н.И.Цома, В.М.Копылов, М.И.Школьник, Э.И.Хубулава. Изучение реакции гидросилилирования аллилглицидилового эфира полифункциональными гидридметилсиланами и -силоксанами 36
- Р.Н.Ахведиани, М.З.Нацвлишвили, Е.П.Баберкина, И.Г.Абесадзе, М.М.Хачидзе, Н.Н.Суворов. Синтез *Н*-пирроло[3,2-*g*]- и *Н*-пирроло[2,3-*g*]хинолинов 43
- Е.Леонидзе, Т.Г.Алавидзе, А.В.Долидзе. Хроматографический анализ эвгенола и изоэвгенола 50
- М.С.Бузариашвили, А.Т.Татиашвили, Т.Г.Алавидзе, А.В.Долидзе. Хроматографический анализ смеси изомеров метилциклопентенов и циклогексена 54
- А.В.Долидзе, М.Г.Квачантирадзе, Т.Г.Алавидзе, И.И.Микадзе. Синтез и изучение биологической активности сложных эфиров метилциклопентанкарбоновой кислоты 57
- А.П.Асатиани, В.Т.Рциладзе. Синтез и некоторые превращения фенилэтинилцимантрена 59
- М.Д.Алания, Л.Н.Гвазава, В.С.Киколадзе. Тритерпеновый гликозид *Astragalus bungeanus* 62
- А.Г.Кинцурашвили, П.А.Явич, В.Ю.Вачнадзе. Исследование процесса экстракции суммы алкалоидов из надземной части василистника буша (*Thalictrum Buschianum* Kem.-N.th) 62

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т.Г.Андроникашвили, З.Виткевич, Н.А.Надирадзе, Л.О.Кикнадзе. Изучение хроматографических свойств некоторых жидких кристаллов 70
- Ш.Сидамонидзе, М.Матушевская, К.Марчилашвили. Исследование адсорбционных свойств карбина микрокалориметрическим методом 78
- Ф.И.Броучек, И.Ф.Броучек, Я.Ф.Броучек. Основные механизмы сорбции ионов металлов на комплексобразующих полимерных сорбентах 80
- Ф.И.Броучек, И.Ф.Броучек, Я.Ф.Броучек. Основные механизмы десорбции ионов металлов из комплексобразующих полимерных сорбентов 89
- К.Г.Джапаридзе, Э.Я.Вашакидзе, М.С.Метонидзе, Н.О.Сепашвили, Л.В.Девадзе, З.М.Элашвили. Структурные изменения в холестерических жидких кристаллах 97



В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, И.З.Циклаури, А.К.Кванталиани, Д.С.Чипашвили, А.Ю.Крупенникова, Данг Тует Фыонг. Термический анализ модификаций клиноптилолита и филлипсита 101

Н.А.Гасвиани, А.В.Масурашвили, Д.Г.Супаташвили. Высокотемпературный электрохимический синтез двойных боридов вольфрам-кобальт 109

Т.И.Бучукури, Г.Н.Звиададзе, О.Ш.Микадзе, Б.Г.Гогичайшвили. К вопросу получения сложных лигатур из отходов металлургической и химической промышленности 118

Дж.Н.Анели. Радиационно-индуцированная полимеризация акриламида в условиях высоких давлений 120

А.В.Габисония, Р.Г.Тушурашвили. К вопросу очистки кадмийсодержащих растворов гальванопроизводств 124

ТЕХНОЛОГИЯ

А.О.Баиадзе, О.Е.Модебадзе, Т.Н.Сирадзе. Манганатно-силикатные стекла для записи информации в системах постоянных запоминающих устройств 131

А.В.Саруханишвили, А.В.Тедейшвили, М.Г.Алибегашвили. Некоторые особенности получения заглушенных соединений фосфора стекол при использовании стекольного боя 140

А.Саруханишвили, Н.Никацадзе, Х.Чейшвили, И.Цнобиладзе. Температурная зависимость вязкости стекол, полученных из перлит- и трахитсодержащих стекол 144

Н.Ш.Гогичшвили. Влияние ионов сурьмы на получение электролитического диоксида марганца 146

Н.Г.Иремашвили, Б.С.Церетели, Д.Ш.Угрехелидзе. О некоторых особенностях образования белок-танинового комплекса в виноматериалах 151

А.Ш.Канделаки, Т.П.Русадзе, Ш.А.Канделаки. Изменение углеводородного состава масел двигателя внутреннего сгорания при его эксплуатации 159

М.М.Тавдишвили, Г.Ш.Ониашвили. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез системы Mn-Fe-Al-O 163

К.М.Губеладзе, М.С.Батиашвили. Влияние грузинского тешенита на свойства эластомерных композиций при введении его в резиновые смеси 168

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Дж.А.Кереселидзе, Н.И.Раевский. Квантово-химическое изучение разрыва связи N-N в фенилгидразонах 170

Н.К.Заркуа, Г.И.Баларджишвили, Т.Г.Учанейшвили, А.В.Долидзе. Получение и применение метилциклопентанона в качестве репеллента 174

Т.И.Гогошвили, М.Д.Алания. Флавоноиды и циклоартаны в отходах производства фларонина 178

Г.А.Чахтаури, М.И.Гвердцители. Алгебраическое рассмотрение реакции хлорирования изопентана 179

М.И.Гвердцители, Г.Н.Гургенидзе, Л.А.Угулава. Алгебраическая характеристика некоторых соединений щелочных металлов 183

М.И.Гвердцители, Н.И.Чочиа, И.М.Гвердцители. Алгебраическая характеристика некоторых гетероциклических соединений с использованием ПНС-матриц 185

Н.В.Кобахидзе, Г.Г.Чачава, М.И.Гвердцители. Алгебраическая характеристика галогенидов щелочных металлов 188

Г.О.Чивадзе, К.В.Маркозашвили. Влияние природы растворителя на реакцию гидрирования жидких жиров 192

CONTENTS



INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

R.Gigauri, M.Rusia, L.Khintibidze, I.Giuashvili, L.Kutsia. Synthesis and investigation of aryl(alkyl)arsonium cadmium iodide	12
R.Gigauri, M.Kikalishvili, N.Gurgenidze, S.Moldonato, L.Khintibidze. Synthesis and some properties of tetrabromocuprates (II) of quaternary arsonates	21
N.Abramishvili, Ts.Baciladze, R.Tushurashvili. On the purification of arsenic-containing industrial sewage by ozone	26

ORGANIC CHEMISTRY

L.Khananashvili, A.Dolidze, Ts.Vardosanidze, E.Markarashvili, N.Megrelidze, T.Chijavadze. Synthesis of some thienyl-containing carbofunctional silanes and siloxanes	31
E.Markarashvili, A.Pomogailo, L.Khananashvili, N.Tsomaia, Ts.Vardosanidze, G.Jardimalieva. Radical co-polymerization of 1,3-divinyltetramethyldisiloxane with some vinyl monomers	35
D.Murachashvili, L.Khananashvili, N.Tsomaia, V.Kopilov, M.Shkolnik, E.Khubulava. Investigation of the reaction of allyl glycidic ester with polyhydromethylsilanes and siloxanes	41
R.Achvlediani, M.Natsvlshvili, E.Baberkina, M.Khachidze, I.Abesadze, N.Suvorov. Synthesis of IH-pyrrolo [3,2-g]- and IH-pyrrolo [2,3-g] quinolines	47
E.Leonidze, T.Alavidze, A.Dolidze. Chromatographic analysis of eugenol and isoeugenol	50
M.Buzariashvili, L.Tatiashvili, T.Alavidze, A.Dolidze. Chromatographic analysis of methyl cyclopentene and cyclohexene isomer mixture	54
A.Dolidze, M.Kvachantiradze, T.Alavidze, I.Mikadze. Synthesis and study of the biological activity of esters of methylcyclopentanecarboxylic acid	58
L.Asatiani, V.Rtskhyldze. Synthesis and some conversions of phenylethynylcymantrene	61
M.Alania, L.Gvazava, V.Kikoladze. The triterpenoid glycosides of <i>Astragalus Bungeanus</i>	65
L.Kintsurashvili, P.Iavitch, V.Vachnadze. Investigation of the extraction of alkaloid sums from the overground parts of <i>Thalictrum Buschianum Kem.-N.th.</i>	69

PHYSICAL CHEMISTRY

T.Andronikashvili, Z.Vitkevich, N.Nadiradze, L.Kiknadze. The study of chromatographic properties of some liquid crystals	74
Sh.Sidamonidze, M.Matushevskaja, K.Marchilashvili. A study of adsorptive properties of carbin by micro-calorimetric method	79
F.Broucek, J.Broucek, I.Broucek. Basic mechanisms of sorption of metal ions on complexing polymeric sorbents	87
F.Broucek, J.Broucek, I.Broucek. Basic mechanisms of desorption of metal ions from complexing polymeric sorbents	96
K.Japaridze, E.Vashakidze, M.Metonidze, N.Sepashvili, L.Devadze, Z.Elashvili. The structural changes in the cholesteric liquid crystals	99
V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, J.Tsiklauri, L.Kvantaliani, D.Chipashvili, A.Krupennikova, Dang Tuet Phiong. The thermal analysis of clinoptilolite and phillipsite modifications	106
N.Gasviani, L.Masurashvili, D.Supatashvili. High temperature electrochemical synthesis of double tungsten-cobalt borides	110

T.Buchukuri, G.Zviadadze, O.Mikadze, B. Gogichaishvili. On the availability of complex allying compositions from waste of metallurgy and chemical industry	118
J.Aneli. Radiation induced postpolymerization of acrilamide at high pressures.	122
L.Gabisonia, R.Tushurashvili. On the purification of cadmium-containing solutions of galvanic industry	126

TECHNOLOGY

L.Baiadze, O.Modebadze, T.Siradze. Manganate-silicate glasses for the recording of information in the system of permanent memory device	132
A.Sarukhanishvili, L.Tedeishvili, M. Alibegashvili. Some peculiarities of the production of glass muffled with phosphorus compounds using the cullet	140
A.Sarukhanishvili, N.Nikatsadze, Kh.Cheishvili, I.Tsnobiladze. Temperature dependence of the viscosity of glass, obtained from pearlite and trachite containing mixtures	145
N.Gogishvili. Influence of the antimony ions on the process of electrolytic manganese dioxide preparation	150
N.Iremashvili, B.Tsereteli, D.Ugrekheldze. Some peculiarities of protein - tannin complexing in the wine-materials	155
A.Kandelaky, T.Rusadze, Sh.Kandelaky. Alteration of hydrocarbon content of engine oil during its exploitation in internal combustion engines	159
M.Tavidishvili, G.Oniashvili. Selfspreading high temperature synthesis of Mn-Fe-Al-O system	163
K.Gubeladze, M.Batiashvili. Influence of georgian teshenit as a filler on the quality of elastomer compositions	168

BRIEF REPORTS

J.Kereselidze, N.Raevski. The quantum-chemical study of N-N bond cleavage in phenylhydrazones	172
N.Zarkua, G.Balarjishvili, T.Uchaneishvili, A.Dolidze. Availability and application of methylcyclopentanone as repellent	175
T.Gigoshvili, M.Alania. Flavonoids and cycloartans in the production waste of "Flaronin" preparation	178
G.Chakhtauri, M.Gverdtsiteli. Algebraic consideration of chlorination reaction of isopentane	181
M.Gverdtsiteli, G.Gurgenidze, L.Ugulava. Algebraic characterization of some compounds of alkali metals	183
M.Gverdtsiteli, N.Chochia, I.Gverdtsiteli. Algebraic characterization of nucleophilicity of some heterocyclic molecules in terms of ONB- matrix	185
N.Kobakhidze, G.Chachava, M.Gverdtsiteli. Algebraic characterization of the halogenides of alkali metals	189
G.Chivadze, K.Markozashvili. Influence of the solvent nature on hydration of liquid fats	192



არსოვრბანული და ანალიზური ქიმია

შპმ 547.42:546.19

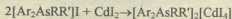
რ.გიგაური, მ.რუსია, ლ.ხინთიბიძე, ი.გიუაფილი, ლ.კუციანი

არილ(ალკილ)არსონიუმის ტეტრაიოდოქადამოკატაბის სინთეზი

როგორც ცნობილია, მესამედ არსინებში ზოგადი ფორმულით Ar_2AsR , სადაც R შეიძლება იყოს ნაჭერი, არანაჭერი ან არომატული რიგის ნახშირწყალბადების რადიკალი, დარიშხანს გააჩნია $4S^2$ გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილი, რომლითაც შეუძლია ქიმიური ბმის წარმოქმნა. ამიტომ ტრიალკილ(არილ)არსინები ადვილად განიცდიან კვატერნიზაციის ელექტროფილური რეაგენტებით - ალკანისა და ალკენის ჰალოგენიდებით [1]. ამ გზით შეიძლება მიღებულ იქნეს სხვადასხვა ფუნქციონალურჯგუფიანი არსონიუმის მარილები [2]. ადრე [3] თსუ-ს არაორგანული ქიმიის კათედრაზე სინთეზირებულ იქნა არსონიუმის მარილები ზოგადი ფორმულით $[Ar_2AsRR']^+I^-$, სადაც $Ar = C_6H_5$, $R = -CH_3$, C_6H_4 , $R = -C_4H_9$, იზო - C_3H_7 , C_6H_5 , $R = -CH_3$, C_6H_4 , C_2H_5 , $R' = CH_2 - CH = CH_2$, CH_3 , რომელთა ქიმიური ქცევა თითქმის შეუსწავლელია. და ეს მაშინ, როდესაც არსონიუმის იოდიდები სხვადასხვა ლითონის მარილებთან რაოდენობრივად წარმოქმნიან წყალში და სპირტში უხსნად კომპლექსებს [4]. ამის გამო ისინი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს მთელი რიგი კათიონების განსაზღვრის მიზნით: Cd^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} და სხვ.

ჩვენი კვლევის მიზანს შეადგენდა შეგვესწავლა ალკილ(არილ)არსონიუმის იოდიდების მოქმედება კადმიუმის იოდიდთან. ინტერესს ისიც აღვივებდა, რომ კადმიუმის ნაერთები ხასიათდებიან დიდი მომწამლაკი უნარით. ადამიანის ორგანიზმში მათი ბიოლოგიური მოქმედების მექანიზმი თუმცა სრულყოფილად არ არის შესწავლილი, მაგრამ ისინი, უმეტესწილად, თავს იყრიან თირკმელებში და ჭირკვლებში, რაც იმაზე მიანიშნებს, რომ კადმიუმშემცველი ნაერთები აქტიურ როლს ასრულებენ ცხოველმყოფელობის პროცესში. თუ იმასაც მივიღებთ მხედველობაში, რომ დარიშხანორგანული ნაერთებიც ხასიათდებიან მკვეთრად გამოხატული ფიზიოლოგიური აქტივობით, უნდა დავასკვნათ, რომ ამ ორი ელემენტის (დარიშხანი და კადმიუმი) შემცველი ნაერთების სინთეზი აქტუალური პრობლემაა ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნაერთთა კვლევის საქმეში.

აღმოჩნდა, რომ კადმიუმის იოდიდის განზავებული წყალხსნარისა და დიარილდიალკილარსონიუმის იოდიდის სპირტხსნარის შერევით ადგილი აქვს კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნას თანახმად ტოლობისა:

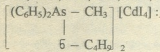


მორეაგირე ნივთიერებებს სარეაქციოდ ვიღებდით მოლური თანაფარდობით 2:1. მრავალი ექსპერიმენტის საფუძველზე დადგენილ იქნა, რომ საბოლოო პროდუქტების გამოსავლიანობა მცირედაა დამოკიდებული შესაბამისი რადიკალების სიდიდეზე და ბუნებაზე.

სინთეზირებული ნივთიერებები წარმოადგენენ თეთრი ან ოდნავ მოყვითალო ფერის წყალში, სპირტში ან ეთერში უხსნად კრისტალურ ნივთიერებებს, მათი შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ელემენტური ანალიზისა, დადგენილი იქნა ინფრა-სპექტროსკოპიის გამოყენებით. უნდა აღინიშნოს, რომ მიღებული სპექტრები ფაქტიურად იდენტურია დიარილდიალკილარსონიუმის კათიონებისა, თუ მხედველობაში არ მივიღებთ ტეტრაიოდოკადმოატების შთანთქმის ზოლებს, რაც თავის მხრივ მიუთითებს კომპლექსების იონურ-სტრუქტურაზე [5-7]. ნათქვამის საილუსტრაციოდ მოგვყავს ახლადსინთეზირებული ზოგიერთი ნაერთის ინფრა-სპექტრის მონაცემები:

$[(C_6H_5)_3AsCH_3]_2[CdI_4]$: 470, ~ 630, 695, ~ 755, 815, ~ 900, ~ 1000, 1090, 1170, ~ 1200, 1320, 1350, 1390, 1450, 1480, 1500, ~ 1640, 2180, 2380 cm^{-1}

$[(C_6H_5)_3AsCH_2 - CH = CH_2]_2[CdI_4]$: 470, 535, 620, 695, 750, 820, 865, 940, ~ 1010, ~ 1030, 1090, 1170, 1190, 1320, 1350, 1390, 1450, 1640, 2380 cm^{-1} .



480, 695, 750, 820, ~ 895, 1010, 1090, 1170, 1390, 1450, 1480, 2080, 2380 cm^{-1} .

როგორც ცნობილია [8], ჰალოგენების რაოდენობრივი განსაზღვრა წვის მეთოდით მრავალ ტექნიკურ სირთულეებთან არის დაკავშირებული. ახალი და ეფექტური მეთოდის შემუშავება ჰალოგენის განსაზღვრისა დარიშხანორგანულ ნაერთებში მნიშვნელოვან პრობლემას წარმოადგენს ანალიზურ ქიმიაში.

აღრე ნაჩვენები იყო [9,10], რომ არსონიუმის მარილებში ჰალოგენი შეიძლება განსაზღვრულ იქნეს მერკურიმეტრული მეთოდით, თუ განსასაზღვრავე ელემენტი იმყოფება კომპლექსის გარე სფეროში. ჩვენი კვლევის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ ამ მეთოდით მარტივად და რაოდენობრივად ისაზღვრება იოდი არა მარტო არსონიუმის იოდიდებში, არამედ დარიშხანუმეცველ კათიონურ-ანიონურ კომპლექსებშიც. ამ მიზნით საანალიზო ნიმუშები წინასწარ მუშავდება კალიუმის კარბონატით აცეტონ-წყალხსნარში, შემდეგ გახურებით იოდი გადაყავთ კალიუმის იოდიდის შედგენილობაში, რომელიც ვერცხლისწყლის (II) ხსნად მარილებთან წარმოქმნის მცირედ იონიზირებად მარილს. ამიტომაც ჰალოგენი შეიძლება გაიტიტროს შესაბამისი ტიტრირანი ხსნარით.

ტრიფენილმეთილარსონიუმის ტეტრაიოდოკადმოატი. 0,98 გ კალიუმის იოდიდის განზავებულ წყალხსნარს დავამატეთ 2,44 გ ტრიფენილმეთილარსონიუმის იოდიდის სპირტხსნარი. მაშინვე წარმოიქმნა თეთრი ფერის ნალექი, რომელიც დავაყოვნეთ ერთი დღე-ღამის განმავლობაში კრისტალური ფორმის მიღების მიზნით. მიღებული ნალექი გავფილტრეთ, რამდენიმეჯერ ჩავრეცხეთ ჭერ გამოხდილი წყლით, შემდეგ სპირტით და გამოვასრეთ ვაკუუმ-ექსიკატორში ფოსფორის (V) ოქსიდზე მუდმივი მასის მიღებამდე. მივიღეთ 2,9 გ 84,3% არსონიუმის ტეტრაიოდოკადმოატი. ლობობის ტემპერატურაა 162-163°C. ნაპოვნია, %: As 10,92; I 40,25. $C_{36}H_{36}As_2CdI_4$. გამოთვლილია, %: As 11,88; I 41,45.

ასეთივე გზით მიღებულ იქნა დანარჩენი ალკილ(არილ)არსონიუმის ტეტრაიოდოკადმოატებიც, რომელთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა მოტანილია 1 ცხრილში, ხოლო სინთეზისათვის გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა - 2 ცხრილში.

იოდის განსაზღვრა ალკილ(არილ)არსონების ტეტრაიოდოკადმოატებში. 0,10-0,15 გ საანალიზო ნივთიერებას ხსნიან ფაიფურის ჭამზე მინიმალურ რაოდენობა

აცეტონში, შემდეგ ამატებენ წყალს სიმღვრივის წარმოქმნამდე და ~1 გ კალციუმის კარბონატს. მიღებულ სუსპენზიას აორთქლებენ წყლის აბაზანაზე. მშრალ ნაშთს ახურებენ 550-600°C (ნალექის გათეთრებამდე). მიღებულ მასას ხსნობენ მეთილეთეროვან რაოდენობა ცხელ წყალში და ამატებენ 1N აზოტმჟავას pH 1-2-მდე და ჰალოგენ-იონს ტიტრავენ მერკურიმეტრული მეთოდით.

ცხრილი 1

ალკილ(არილ)არსონიუმის ტეტრაიოდოკალმოატების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა

[Ar ₂ AsRR'] ₂ [CdI ₄]			ლღობის ტემპ-რატურა, °C	ნაპოვნია, %		ბრეტო ფორმულა	გამოთვლილი, %	
Ar	R	R'		As	I		As	I
მ-CH ₃ C ₆ H ₄	მ-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	105-106	10,93	38,04	C ₄₄ H ₄₈ As ₂ CdI ₄	11,14	37,74
C ₆ H ₅	იზო-C ₃ H ₇	CH ₃	137-138	12,39	42,66	C ₃₂ H ₄₀ As ₂ CdI ₄	12,56	42,55
C ₆ H ₅	ნ-C ₄ H ₉	CH ₃	131-132	12,12	41,37	C ₃₄ H ₄₄ As ₂ CdI ₄	12,27	41,57
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	162-163	11,99	40,45	C ₃₈ H ₃₆ As ₂ CdI ₄	11,89	40,25
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	78-79	11,25	38,72	C ₄₂ H ₄₀ As ₂ CdI ₄	11,42	38,66
C ₆ H ₅	ნ-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH ₂	125-126	11,29	39,92	C ₃₈ H ₄₈ As ₂ CdI ₄	11,77	39,87
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	113-114	10,92	39,31	C ₄₀ H ₄₀ As ₂ CdI ₄	11,63	39,38

ცხრილი 2

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიღებული კომპლექსების გამოსავლიანობა

გამოსავალი ნივთიერებები						[Ar ₂ AsRR'] ₂ [CdI ₄] გამოსავლიანობა				
[Ar ₂ AsRR'] _x						კალმიუმის იოდოდი				
Ar	R	R'	X	გ	მოლი	გ	მოლი	გ	%	მოლი
მ-CH ₃ C ₆ H ₄	მ-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	I	3	0,0061	1,12	0,0031	3,12	75,73	0,0023
C ₆ H ₅	იზო-C ₃ H ₇	CH ₃	I	2,64	0,0064	1,16	0,0032	3,25	66,46	0,0027
C ₆ H ₅	ნ-C ₄ H ₉	CH ₃	I	2,92	0,0068	1,24	0,0034	3,38	76,58	0,0027
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	I	2,44	0,0054	0,98	0,0027	2,9	84,30	0,0023
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	I	3	0,0063	1,13	0,0031	2,78	66,93	0,0021
C ₆ H ₅	ნ-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH ₂	Br	1,5	0,0036	1,61	0,0044	2,1	89,74	0,0016
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	I	0,7	0,0015	0,27	0,0074	0,6	61,85	0,0046

დარიშხანის შემცველობა ისაზღვრება ევინსის მეთოდით [11], ხოლო იოდი სახეშეცვლილი [12] მერკურიმეტრული მეთოდით [13].

ამრიგად, ჩვენი კვლევის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ ალკილ(არილ)არსონიუმის იოდიდების ურთიერთქმედებით კალმიუმის იოდიდთან მიიღება შესაბამისი კათიონურ-ანიონური კომპლექსები. შესწავლილია ამ უკანასკნელთა შედგენილობა და აღნაგობა. მიმდინარეობს კვლევა მათი ფიზიოლოგიური აქტივობის გამოვლენის მიზნით.

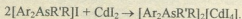
თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 22.12.1993

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАИОДОКАДМОАТОВ
АРИЛ(АЛКИЛ)АРСОНИЯ

Резюме

Изучено взаимодействие иодидов арил(алкил)арсония с иодидом кадмия в спирто-водном растворе. Установлено, что при этом образуется катион-анионные комплексы согласно реакции:



Состав и строение синтезированных веществ, кроме элементного анализа, установлены с применением ИК-спектроскопии. Показано, что их ИК-спектры почти идентичны спектрам исходных иодидов арсония, не принимая во внимание полосы поглощения тетраиодокадмоат-аниона.

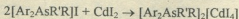
В настоящее время изучается физиологическая активность синтезированных веществ.

R.GIGAURI, M.RUSIA, L.KHINTIBIDZE, I.GIUASHVILI, L.KUTSIA

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ARYL(ALKYL)ARSONIUM
CADMIUM IODIDE

Summary

The interaction of aryl(alkyl)arsonium iodides with cadmium iodide in aqueous-alcoholic solutions has been studied. It was established, that in this case cation-anionic complexes are formed through the following reaction:



The composition and structure of the synthesized compounds have been investigated by ultimate analysis as well as by IR-spectroscopy. It is shown that their infrared spectra are almost identical to those of initial arsonium iodide, if absorption lines of cadmic iodide anion are neglected.

A study is being made of physiological activity of synthesized compounds.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Фрейдлина Р.Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л., 1945, 179.
2. Гигаури Р.Д., Чачава Г.Н., Чернокальский Б.Д., Угулава М.М. ЖОХ, 1976, т.46, вып. 8, 1830-1832.
3. Гигаури Р.Д., Чачава Г.Н., Чернокальский Б.Д., Угулава М.М. ЖОХ, 1972, т.42, вып. 7, 1537-1540.
4. Raiziss G.W., Gavron J.W. Organic Arsenical Compounds, New York, 1923, 223.
5. Ewins E. J. Chem. Soc., 1916, 109, 1355.
6. Хухия В.Л., Хинтибидзе Л.С. Труды ТГУ, 1961, 80.

7. *Алексеевский Е.В., Гольц Р.Л., Мусакин А.П.* Количественный анализ. Л.-М., 1953, 404.
8. *Sutton G.I.* Austral J.Chem., 1958, 11, 415.
9. *Baig M.M., Cullen W.R., Dawson D.S.* Can. J.Chem., 1962, 40, 46.
10. *Cass R.C., Caates G.E., Hayler R.G.* J.Chem. Soc., 1955, 4007.
11. *Губен-Вейл.* Методы органической химии. Методы анализа. М., 1967, 139.
12. *Гигаური Р.Д., Тигишвили В.Л., Инджия М.А., Гургенидзе Н.И., Чернокальский Б.Д.* ЖОХ, 1980, т.50, вып. П, 1,2, 2511-2516.
13. *Чачава Г.Н., Гигаური Р.Д., Угулава М.М., Гургенидзе Н.И.* Сообщ. АН ГССР, 1982, 105, 1, 73-76.

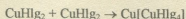


УДК 547.42:546.19

Р.Д.ГИГАУРИ, М.И.КИКАЛИШВИЛИ, Н.И.ГУРГЕНИДZE, С.Е.МОЛДОНАТО,
А.С.ХИНТИБИДZE

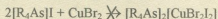
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАБРОМОКУПРАТОВ(II) ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АРСОНИЕВ

Из многочисленных комплексных анионов следует отметить ионы $[\text{CuHgl}_4]^{2-}$, образующиеся в концентрированных водных растворах галогенидов меди (II) и обуславливающие их зеленую окраску [1]:

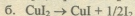
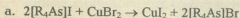


При разбавлении растворов упомянутые анионы превращаются в гидратированные формы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, в результате чего зеленая окраска растворов переходит в сине-голубую. Выбор катионов, которые осаждали бы анионы $[\text{CuHgl}_4]^{2-}$ в виде нерастворимых комплексных соединений, связан со многими трудностями [2].

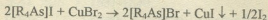
Ранее нами было показано, что иодиды четвертичных арсониев являются отличными осадителями комплексных анионов $[\text{CdI}_4]^{2-}$ [3] и $[\text{HgI}_3]^-$ [4]. В связи с этим, сочли возможным получить катионно-анионные комплексы со смешанными лигандами в анионе по реакции:



Однако все наши попытки оказались безуспешными: в результате взаимодействия разбавленных водных и водно-спиртовых растворов осаждается порошкообразное вещество белого цвета, которое оказалось иодидом меди (1). Здесь же следует отметить, что при реакции в насыщенных растворах частично осаждаются и ионы арсония. Однако выделить конечные продукты в индивидуальном состоянии обычными методами очистки (перекристаллизация, переосаждение и др.) не удалось. Образование иодида меди (1) объясняется, по-видимому, протеканием следующих последовательных реакций [5]:



или суммарно:



Что касается осаждения катионов арсония в концентрированных растворах, не исключено, что в этом случае имело место соосаждение.

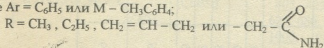


Убедившись в том, что в этих условиях дибромодиокоупраты (II) четвертичных арсониев не получают из-за термодинамической устойчивости иодида меди (II), далее попытались осадить комплексобразователь в виде тетрабромocupрата (II) арсония.

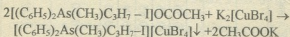
Как оказалось, обработкой водно-спиртовым раствором ацетатов триарилалкиларсониев продуктом взаимодействия бромида меди (II) с бромидом калия получают соответствующие тетрабромocupраты (II). Образование целевых продуктов обусловлено протеканием следующих параллельных и последовательных реакций:

- $2[Ar_3AsR]I + (CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O \rightarrow PbI_2 \downarrow + 2[Ar_3AsR]OCOCH_3 + 3H_2O$
- $2KBr + CuBr_2 \rightarrow K_2[CuBr_4]$
- $2[Ar_3AsR]OCOCH_3 + K_2[CuBr_4] \rightarrow [Ar_3AsR]_2[CuBr_4] \downarrow + 2CH_3COOK$

где $Ar = C_6H_5$ или $M - CH_2C_6H_4$;



Судя по данным эксперимента, можно заключить, что аналогичные катионно-анионные комплексы образуются и при применении ацетата диарилдиалкиларсония в качестве исходного материала:





Следовательно, комплексы бромистых арсониев с бромидом меди (II) выпадают в осадок с высоким выходом независимо от природы заместителей в бензольном кольце, а также от величины радикалов у атома мышьяка (табл.1). Изменение условий реакции (применение четырех- и шестикратного избытка ацетата четвертичного арсония, изменение порядка сливания растворов реагентов не изменило результатов опыта: во всех случаях образуются комплексные соединения, содержащие одну молекулу бромида меди (II) на две молекулы бромида четвертичного арсония, с одной и той же температурой плавления.

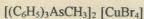
Синтезирование тетрабромocupраты (II) триарилалкиларсониев представляют собой мелкокристаллические вещества со слабо зеленым оттенком, нерастворимые в воде, спирте, ацетоне и эфире. Они сравнительно хорошо растворяются в диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Их состав и строение, кроме элементного анализа, подтверждены с помощью ИК спектров и изучением молярной электропроводности в растворе диметилформамида.

ИК спектры всех тетрабромocupраты (II) четвертичных арсониев в основном схожи с исходными иодидами триарилалкил- и диарилдиалкиларсониев. Волновые числа максимумов полос поглощения некоторых комплексов в качестве примеров даются ниже (см⁻¹; п - перегиб; наиболее интенсивные полосы подчеркнуты)

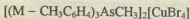
Таблица 1

Загрузка исходных соединений и выход целевых продуктов

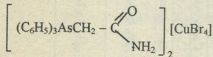
Загружено						Выход [Ar ₂ AsR] ₂ [CuBr ₂]		
[Ar ₂ AsR]				CuBr ₂		г	моль	%
Ar	R	г	моль	г	моль			
C ₆ H ₅	CH ₃	2,0	0,0045	0,50	0,0022	1,40	0,0014	61,14
M-CH ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	3,0	0,0061	0,68	0,0030	2,16	0,0019	63,53
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	3,5	0,0076	0,85	0,0038	2,28	0,0022	57,14
C ₆ H ₅	CH ₂ -CH-CH ₂	4,0	0,0084	0,94	0,0042	2,82	0,0026	61,98
M-CH ₂ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	2,5	0,0050	0,55	0,0025	1,70	0,0015	60,28
C ₆ H ₅		3,5	0,0071	0,80	0,0036	2,24	0,0020	56,57
M-CH ₂ C ₆ H ₄		2,0	0,0038	0,42	0,0019	1,55	0,0013	69,20



: 410, 425, 460, ~ 480, 510,
630, ~ 695, 750, 840, ~~885~~, 1000,
1090, 1130, 1165, 1190, ~~1260~~,
1285, 1320, 1345, 1390, 1450,
1480, 1590, 1665, 1905, 2390,
2940 (п).



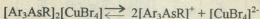
: 430, 530, 695, 780, 840, 885,
1000, 1010, 1020, 1080, 1110,
1245, 1280, 1315, 1390, 1410,
1485, 1520, 1530, 1550, 1600,
1665, 1710, 2080, 2385, 2930 (п).



405, 425, 470, ~ 510, 530, 615,
625, 680, 780, 805, 845, 875, 890,
1000, 1085, 1160, 1190, 1210,
1265, 1315, ~ 1350, 1370, 1420,
1435, 1475, 1550, 1580, 1615,
1680, 1720, 1835, 1910, 1950,
1990, 2150, 2375, 2760, 2850 (п),
3180, 3325, 3510 (п).

Анализ ИК спектров синтезированных соединений показал, что в них неизменно остается полоса поглощения в области $\sim 620 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о кватернизации атома мышьяка и, следовательно, нахождении последнего в составе комплексного катиона.

Координационные формулы комплексов были установлены по молярной электропроводности разбавленных растворов. Поскольку тетрабромocupраты (II) в воде не растворяются, электрическая проводимость была изучена в растворе диметилформаида. Результаты этих исследований приведены в табл. 2. Как следует из этой таблицы, молярная электропроводность исследуемых соединений колеблется в пределах $80-90 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует электропроводности трехионных электролитов [6]. Ссылаясь на этот факт можно заключить, что синтезированные соединения являются катионно-анионными комплексами, диссоциируя в растворе диметилформаида согласно следующему ионному уравнению:



По ионному механизму объясняется, вероятно, и их образование в описанных выше условиях.

Интересно было исследовать поведение синтезированных соединений при нагревании. Методом термического анализа установлено, что их термоллиз, несмотря на большое разнообразие состава, протекает почти однотипно.

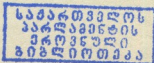


Таблица 2

Некоторые физико-химические константы синтезированных соединений

[Ar ₃ AsR] ₂ [CuBr ₄]		Т. пл., °С	Молярная эл. провод. при 25°С в раство- ре диметила- формамида, ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
Ar	R			As	Br	Cu		As	Br	Cu
C ₆ H ₅	CH ₃	156-157	87,6	14,18	30,92	6,02	C ₃₀ H ₃₀ As ₂ CuBr ₄	14,63	31,20	6,19
M-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	117-118	84,3	13,06	28,18	5,36	C ₂₈ H ₂₈ As ₂ CuBr ₄	13,52	28,84	5,72
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	87-88	80,0	13,94	29,84	5,84	C ₃₀ H ₃₀ As ₂ CuBr ₄	14,24	30,37	6,03
C ₆ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂	88-89	89,4	13,68	29,35	5,42	C ₃₂ H ₃₀ As ₂ CuBr ₄	13,92	29,70	5,89
M-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	159-160	82,8	12,82	27,53	5,28	C ₂₈ H ₃₀ As ₂ CuBr ₄	13,19	28,13	5,58
C ₆ H ₅	CH ₂ -C(=O)NH ₂	137-138	83,2	13,12	28,36	5,36	C ₄₀ H ₃₀ As ₂ N ₂ O ₂ CuBr ₄	13,50	28,79	5,71
M-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ -C(=O)NH ₂	122-123	88,2	12,26	26,24	5,15	C ₄₀ H ₃₀ As ₂ N ₂ O ₂ CuBr ₄	12,55	26,77	5,31



Поэтому в качестве примера на рис.1 приведена дериватограмма продуктов взаимодействия ацетата трифенилметиларсония тетрабромкупратом (II) калия. Как выясняется из приведенной дериватограммы, термическое разложение пробы носит многоступенчатый характер и включает в себя не менее трех эндометрических эффектов. Первый эндозффект, который сопровождается убавлением массы, наблюдается в интервале 190-400°C. Потеря массы при этом составляет 41,0%, что соответствует бромиду трифенил метиларсония $[(C_6H_5)_3AsCH_3]Br$ (39,1% – от теоретического). Поскольку соли арсония не являются термически устойчивыми [7], притом энергия $\Delta_{As-Салиф} < \Delta_{As-Саром}$, можно полагать, что в указанном температурном интервале удаляется не соль арсония, а продукты ее разложения:

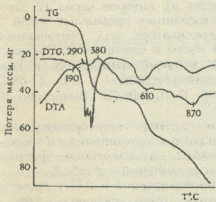
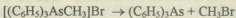
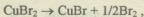


Рис.1. Термограмма $[(C_6H_5)_3AsCH_3]_2[CuBr_4]$

Об этом свидетельствует хотя бы то, что первый большой эндозффект в температурном интервале 190-400°C со своей стороны объясняет и два малых эндозффекта (рис.1), которые не удается приписать удалению какого-нибудь определенного составного фрагмента бромид трифенилметиларсония.

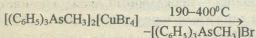
Второй эндозффект замечается от 400°C до 800°C. При этом проба теряет 29,5% своей массы, т.е. в указанном температурном интервале удаляются все органические соединения (31,6% – от теоретического).

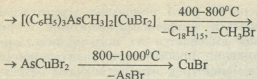
И, наконец, третий эндозффект наблюдается в температурном интервале 800-1000°C. Убыль массы составляет 16,6%. Поскольку мышьяк начинает сублимацию с 612°C, а с 800°C возгонка становится заметной даже визуально [7], с другой стороны, бромид меди (II) подвергается разложению в упомянутом температурном интервале [5]



можно полагать, что при этом удаляются бром (частично) и весь мышьяк.

Ссылаясь на вышеизложенное, термическое разложение тетрабромкупрата (II) трифенилметиларсония можно представить следующим образом.





Синтез тетрабромocupрата (II) трифенилэтиларсония. К водному раствору из 1,44 г ацетата свинца (II) и 40 мл дистилата при перемешивании малыми порциями добавляют раствор 3,5 г иодида трифенилэтиларсония в 50 мл этилового спирта. Сразу же образуется осадок желтого цвета, который для полного осаждения оставляют в маточном растворе ~ 4 ч (реакция а), а затем фильтруют.

Параллельно приготавливают водный раствор 0,85 г бромида меди (II) и 1,82 г бромида калия (последний брался в 2 раза больше по сравнению с теоретическим) в 50 мл дист. воды (реакция б), к которому затем добавляют фильтрат, полученный взаимодействием иодида трифенилэтиларсония с ацететом свинца (II). из раствора выпадает мелкокристаллическое вещество (реакция в), которое через 12 часов отделяют от маточного раствора фильтрованием, промывают водой (3 раза) и спиртом, сушат в вакуум-эксикаторе над пентаоксидом фосфора и парафином до постоянной массы и взвешивают. Получают 2,28 г (57,1%) тетрабромocupрата (II) трифенилэтиларсония в виде мелкокристаллического вещества с зеленым оттенком и т.пл. 87-88°C. Найдено, %: As 13,94; Br 29,84; Cu 5,84. $C_{40}H_{40}AsBr_4Cu$. Вычислено, %: As 14,24; Br 30,37; Cu 6,06.

Таким же путем получены и другие тетрабромocupраты четвертичных арсониев. Загрузка исходных соединений и выход целевых продуктов приведены в табл.1, а некоторые физико-химические константы синтезированных соединений – в табл.2.

Из 3,0 г иодида дифенилметил-изо-пропиларсония и 0,81 г бромида меди (II) в вышеописанных условиях было получено 1,88 г тетрабромocupрата (II) дифенилметил-изо-пропиларсония, что составляет 54,18% от теоретического. Т.пл. 79-80°C; мольная электропроводность в растворе диметилформамида – 78,9 $см^{-1} \cdot моль^{-1}$. Найдено, %: As 15,26; Br 33,12; Cu 6,41. $C_{32}H_{40}As_2Br_4Cu$. Вычислено, %: As 15,67; Br 33,42; Cu 6,63.

ИК спектры поглощения (400-4000 $см^{-1}$) синтезированных соединений записывали на спектрофотометре UR-20 с использованием методики растирания образцов с вазелиновым и фторированными маслами.

Дифференциальное термическое и термогравиметрическое исследование проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей, обеспечивающем одновременное получение четырех термических кривых, описывающих процессы, связанные с нагреванием изучаемых образцов. Запись дериватограмм проводилась в условиях атмосферного давления и влажности в течение двух часов при чувствительности ДТГ – 1/5, ДТА – 1/10. Точность измерения температуры $\pm 5^\circ C$. Эталон сравнения – прокаленный оксид алюминия. Навеска образца на платиновом держателе тарельчатого типа ~ 100 мг, а скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Удельную электропроводность исследованных соединений в растворе очищенного и свежеперегнанного диметилформамида измеряли при 25°C на кондуктометре марки "Импульс" с классом точности ±1,5%. Постоянство температуры поддерживали с точностью ±0,5°C на водяном термостате, а удельную электропроводность каждого раствора измеряли несколько раз до получения совпадающих результатов.

Процентное содержание мышьяка в исследуемых навесках определяли по методу Эвинса [9], меди (II) – иодометрически [10], а бром – видоизмененным способом меркуриметрии [11].

Таким образом, нами впервые показано, что тетрабромocupраты (II) четвертичных арсониев осаждаются с высокими выходами при взаимодействии ацетатов триарилалкил- и диарилдиалкиларсониев с тетраброммеркуратом калия в водно-спиртовых растворах.

Тбилисский государственный университет
им. И.Джавахишвили

Поступило 14.12 1993

რ.ბიბაური, მ.კიკალიშვილი, ნ.გურგენიძე, ს.მოდონატო, ლ.ხინტიბიძე
ოთხბრანტოვანი არსონიუმების ტეტრაბრომოკუპრატების (II)
სინთეზი და ზოგიერთი თვისება

რეზიუმე

შესწავლილია ტრიარალკილარსონიუმების აცეტატების ურთიერთქმედება კალიუმის ტეტრაბრომოკუპრატთან (II) სპირტ-წყალხსნარებში (1:1). ნაჩვენებია, რომ ამ დროს კარგი გამოსავლიანობით მიიღებიან ტრიარალკილარსონიუმების ტეტრაბრომოკუპრატები (II) ზოგადი ფორმულით $[Ar_3AsR]_2[CuBr_4]$, სადაც $Ar=C_6H_5$

ან $M-CH_3C_6H_4$, ხოლო $R=CH_3, C_2H_5, CH_2=CH-CH_2-$ ან $-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-NH_2$ სინთეზი.

რებულ ნივთიერებათა შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზით და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. მოღურა ელექტროგამტარობის შესწავლით დიმეთილფორმამიდის ხსნარში ნაჩვენებია, რომ ისინი მიეკუთვნებიან სამიონიან ელექტროლიტებს.

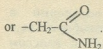
დერივატოგრაფიული მეთოდით შესწავლილია ტრიარალკილარსონიუმების ტეტრაბრომოკუპრატების (II) ქცევა მაღალ ტემპერატურაზე. მოწოდებულია თერმოლიზის სააღბათო სქემა.

R.GIGAURI, M.KIKALISHVILI, N.GURGENIDZE, S. MOLDONATO, L. KHINTIBIDZE

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF TETRABROMOCUPRATES (II) OF QUATERNARY ARSONATES

Summary

The interaction of triarylalkylarsonate acetates with potassium tetrabromocuprates (II) in alcohol-aqueous solutions (1:1) has been studied. The reaction results in the formation of triarylalkylarsonate tetrabromocuprates (II) with the common formula: $[Ar_3AsR]_2[CuBr_4]$, where $Ar=C_6H_5$ or $M-CH_3C_6H_4$, and $R=CH_3, C_2H_5, CH_2=CH-CH_2-$



The resultants are obtained in high yields. The composition and structure of the products synthesized are ascertained by elementary analysis, as well as physico-chemical methods. Molar conductivity studies in dimethylformamid solution confirm their identification as ternary electrolytes.

The behaviour of tetrabromocuprates (II) of triarylalkylarsonates at high temperatures is studied by the method of derivatography. A possible scheme of thermolysis is proposed.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1983, 55
2. Химия псевдогалогенидов (под редакцией А.М.Голуба, Х.Кёлера, В.В.Скопенко). Киев: Виша школа, 1981.
3. Гигаური Р.Д., Тигишвили З.Л., Инджия М.А., Гургенидзе Н.И., Чернокальский В.Д. ЖОХ, 1980, т.50, вып.11, 2514.
4. Гигаური Р.Д., Годердзишвили Л.И., Чернокальский Б.Д., Инджия М.А., Сабин-Гусс И.А., Шатакишвили Т.Н. Сообщения АН ГССР, 1980, т.99, 3, 605.
5. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985, т.4, 1065, 1068.
6. Peyronel G., Malavasi W., Pignedoli A. Spectrochim. acta, 1982, A38, 10, 1069.
7. Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. М.: Металлургия, 1969, 189.
8. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965, т.2, 131.
9. Фрейдлина Р.Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1945, вып.7, 164.
10. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Высшая школа, 1968, 404.
11. Хинтибидзе Л.С., Гигаური Р.Д., Гвахария В.Г., Хухуня Ц.В., Инджия М.А. Сообщ. АН ГССР, 1989, т.134, 3, 117.



УДК 661.641.2

Н.В.АБРАМИШВИЛИ, Ц.М.БАСИЛАДЗЕ, Р.Г.ТУШУРАШВИЛИ

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА

В настоящее время существуют различные способы очистки мышьяксодержащих сточных вод: хлорной известью, обработка хромсодержащим шламом, гидроксидами железа, известковым молоком, молибдатсодержащим соединением и др. [2].

Недостатком существующих способов является то, что в процессе очистки стоков происходит связывание ионов мышьяка с образованием малорастворимых соединений, которые являются бросовым продуктом и не находят дальнейшего применения.

Глубокая очистка сточных вод от ионов мышьяка приобретает в настоящее время все более актуальное значение в связи с повышением требований к качеству сбрасываемой в водоемы воды. Максимальная концентрация мышьяка, которая при постоянном воздействии в течение длительного времени не вызывает нарушения биохимических процессов, в сточных водах в пересчете на As (III) составляет 0,2 мг/л, а на As (V) – 0,8 мг/л [3].

Очистка сточных вод на Рачинском горно-химическом заводе (РГХЗ) от мышьяка осуществляется с помощью хлорной извести, в результате чего мышьяк (III) окисляется в мышьяк (V). В дальнейшем вода обрабатывается раствором сульфата железа (III), который в результате гидролиза образует гидроокись железа, а мышьяк (V), находящийся в воде в виде аниона, взаимодействуя с гидроокисью железа, образует труднорастворимый гидроарсенат железа, переходящий в осадок. Перешедший в осадок мышьяк не подлежит последующей переработке, т.е. является бросовым продуктом и требует утилизации в специальных хранилищах, что является недостатком указанного способа очистки. Кроме того, сточные воды, содержащие более 200 мг/л мышьяка, что часто имеет место, требуют значительных количеств сульфата железа (III). В результате гидролиза последнего происходит подкисление среды, и значительно затрудняются окислительные процессы, поэтому в обрабатываемую сточную воду добавляют щелочь, что, естественно, приводит к увеличению стоимости очистки сточных вод, да и к тому же загрязнению их дополнительными компонентами.

Из всего вышеизложенного следует, что существующие на сегодня методы очистки требуют использования достаточно дефицитных реактивов, имеют место потери мышьяка, необходимо сооружение специальных хранилищ закрытого типа с водонепроницаемым дном для захоронения отходов, чтобы исключить попадание мышьяка в

грунтовые воды, и, при всем этом, степень очистки сточных вод не превышает 50%.

Нами предлагается более эффективный способ очистки мышьяк содержащих сточных вод, заключающийся в окислении As (III) озонем. При использовании озона в качестве окислителя достигается количественное окисление мышьяка и исключается образование токсичных хлорпроизводных, имеющих место в случае применения хлорной извести в качестве окислителя.

Наряду с очисткой стока по предлагаемому способу, возможно получение дополнительного целевого продукта — мышьяковокислого олова, используемого в ветеринарии.

Исследования были проведены в сточных водах, выходящих из цеха мышьяковистых препаратов Рачинского горно-химического завода. Последние представляют собой мутный раствор белого цвета, содержащий ионы мышьяка (III) и мышьяка (V), а также аморфный осадок мышьяковокислого олова, часть которого находится во взвешенном состоянии и не оседает даже во время длительного стояния. Общее количество мышьяка колеблется в пределах от 2-50 мг/л до 3-4 г/л. Величина pH сточных вод около двух.

Начальная стадия очистки мышьяковосодержащих сточных вод РГХЗ сводится к предварительной обработке стока озонем (стадия преозонирования), в результате которой достигается полное осаждение всех взвешенных частиц. Стадию преозонирования нужно рассматривать не как изолированную ступень в технологическом цикле очистки воды, а как средство, повышающее степень окисления As (III) в As (V) на последующих этапах обработки воды, и как метод достижения технико-экономического эффекта.

В зависимости от исходного содержания As (III) в сточных водах и степени диспергируемости озона, продолжительность обработки воды в контактных резервуарах колеблется в различных пределах.

Как уже было оговорено выше, преозонирование воды в течение 5-10 мин (хотя озон и не является флокулянтom) приводит к полной коагуляции мышьяковокислого олова, в результате чего раствор становится прозрачным и бесцветным. Необходимо отметить также, что часть As (III), находящегося в растворе, успевает окислиться в As (V). Осадок представляет собой готовый продукт — мышьяковокислое олово, после отделения которого, фильтрат, содержащий ионы трех- и пятивалентного мышьяка, подвергается дальнейшему озонолитическому окислению.

На рис. 1 представлены данные озонолитического окисления As (III) в As (V) в промышленных сточных водах РГХЗ.

Как видно из рисунка, количественное окисление As (III) до As (V) происходит за ~ 12 минут озонирования 100 мл сточной воды при содержании мышьяка в ней 2,63 г/л. При озонировании же сточной воды объемом 20 л с содержанием мышьяка ~ 0,9 г/л, время полного превращения As (III) в As (V) составляет ~ 3 часа. Необходимо отметить, что в последнем случае использовался более мощный озонатор полупромышленного типа с производительностью озона 4 г в час.

Расход озона в обоих случаях находится в соответствии с теоретическим расчетом, т.е. 1 моль O_3 на 1 моль $As(III)$.

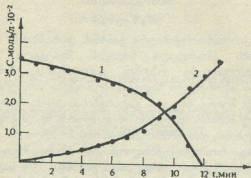
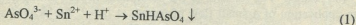


Рис.1. Данные озонолитического воздействия на мышьяксодержащие сточные воды
1 – кривая превращения арсенид-ионов
2 – кривая накопления арсенид-ионов

После полного окисления $As(III)$ в $As(V)$ в сточной воде содержится только мышьяковая кислота. Добавление раствора хлористого олова к полученному фильтрату в мольном соотношении, необходимом для полного связывания арсенат-ионов, приводит к осаждению мышьяковокислого олова по реакции



Отсутствие арсенат-ионов в фильтрате указывает на количественное протекание данной реакции.

Полученная соль является дополнительным целевым продуктом данного производства. Содержание основного вещества составляет 78,23%, что соответствует норме, а по данным химического, термографического и рентгенографического анализов подтверждается ее идентичность с образцами, полученными на РГХЗ.

Фильтрат после нейтрализации представляет собой экологически чистый раствор и может быть сброшен в водоемы, не принося ущерба окружающей среде.

Таким образом, использование озона в качестве реагента-окислителя обеспечивает практически полную очистку промышленных сточных вод РГХЗ от мышьяка с последующим получением дополнительного целевого продукта – мышьяковокислого олова данного производства. Озонная очистка мышьяковосодержащих сточных вод гарантирует охрану окружающей среды и, что не менее важно, при данном способе очистки отпадает потребность в строительстве специальных хранилищ для отходов, что, в свою очередь, приводит к экономии капитальных вложений и увеличивает общий экономический эффект [4-6].



დარიშხანის შემცველი ჩამდინარე წყლების გაუვნებლობა ოზონით
გამოყენებით

რეზიუმე

შესწავლილია რაქის სამთო-ქიმიური ქარხნის დარიშხანის იონების (III, V) და დანიშხანმკვავა კალის ამორფული ნალექის შემცველი ჩამდინარე წყლის გასუფთავების შესაძლებლობა ოზონის გამოყენებით. ჩამდინარე წყლიდან დარიშხანმკვავა კალის ამორფული ნალექის მოშორება არ ხერხდება დაყოვნებით. pH=2 დროს ოზონის მცირე ნაკადის გატარებისას ხდება ნალექის გამოყოფა და შიილება გამჭვირვალე ხსნარი. ნალექის მოცილების შემდეგ ფილტრით ოზონით ხელმეორედ დამუშავებისას დარიშხანი (III)-ის იონები მთლიანად გადადის დარიშხან (V)-ში. ასეთ წყალზე, რომელიც მხოლოდ დარიშხანის მკვავას შეიცავს, კალის ქლორიდის ხსნარის დამატებისას ღებულობენ ქარხნისათვის საჭირო პრეპარატს – დარიშხანის მკვავას კალის მარილის ნალექს, რომლის მოცილების შემდეგ ფილტრით ეკოლოგიურად სუფთაა.

N.ABRAMISHVILI, TS.BACILADZE, R.TUSHURASHVILI

ON THE PURIFICATION OF ARSENIC-CONTAINING INDUSTRIAL
SEWAGE BY OZONE

Summary

The possibility of the purification of the sewage of Racha mining chemical factory from arsenic (III, V) ions and the amorphous deposit of the tin arsenate by using ozone has been studied. The removal of the amorphous deposit is impossible by holding out. Upon application of a small flow of ozone, at pH=2, the deposit sedimentation takes place and the transparent solution is obtained.

Tin arsenate is obtained by the addition of tin chloride to solution.

The removal of the sediment favours the process of ozonization, resulting in the complete oxidation of the ions of arsenic (III) to those of arsenic (V). Addition of the solution of tin chloride to the filtrate permits to obtain a by-product tin arsenate. Removal of the sediment and neutralization of the filtrate produce ecologically pure solution harmless to the environment.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Передерий О.Г., Любимов А.С.* Цветные металлы, 1977, 6, 48-49.
2. *Антипов Н.И., Тюленев П.Н., Тюленев Г.В., Чичалин Л.К.* Цветн. металлургия, 1978, 14, 44-45.
3. *Исабаев С.М., Пашинкин А.С.* Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. Казахская ССР, Наука, 1986, с.124.
4. *Абрамишвили Н.В., Нанобашвили Е.М.* Сообщ. АН ГССР, 1986, 124, 2, 313-316.
5. *Тушурашвили Р.Г., Абрамишвили Н.В., Басиладзе Ц.М., Размадзе Н.А., Габисония Л.В., Чиквидзе Н.И.* XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл., М., 1989, 453.
6. *Нанобашвили Е.М., Челидзе Ю.А., Абрамишвили Н.В., Тушурашвили Р.Г., Мачарадзе Г.П.* Советские семинары по радиационной химии, Тез. докл., Тбилиси, 1985, 56.

ორგანული ქიმია

№ 547; 245

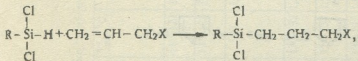
ლ. ხანანაშვილი, ა. ლომიძე, ც. მარაღოვანიძე, ე. მარტაბაშვილი, ნ. მებრეღიძე,
მ. ჩიჭავაძე

ზოგიერთი თიენილშემცველი კარბოფუნქციური სილანებისა და სილოქსანების სინთეზი

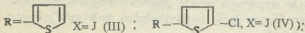
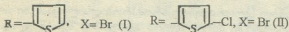
სილიციუმორგანული ნაერთები ფართო გამოყენებას პოულობენ სახალხო მეურ-
ნეობის სხვადასხვა დარგში. აღსანიშნავია, რომ ბოლო წლებში განსაკუთრებულ
ყურადღებას იქცევენ ფურანისა და თიენილის ჯგუფის შემცველი სილანები და სი-
ლოქსანები. ამ რადიკალების შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთები წარმოად-
გენენ ბიოლოგიურად და ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს. აგრეთვე ცნო-
ბილია, რომ თიენილშემცველი პოლიორგანოსილოქსანები გამოიყენება ზეთებისა და
ბენზომდგარი მასალების დასამზადებლად. ამასთან დაკავშირებით საინტერესო იყო
თიენილის ჯგუფის შემცველი კარბოფუნქციური სილანებისა და სილოქსანების
სინთეზი და სინთეზირებული ნაერთების ჰიდროლიზური კონდენსაციების
რეაქციების შესწავლა.

სილიციუმორგანული ნაერთების მიღების ერთ-ერთ მეთოდს წარმოადგენს უჯე-
რი ნაერთების ჰიდროსილილირება ორგანოჰიდრიდსილანებით. გამოვიყენეთ რა ეს
მეთოდი ალილბრომიდის, ალილიოდიდის და ალილგლიციდილის ეთერის ჰიდრო-
სილილირებით თიენილ(ქლორთიენილ)დიქლორსილანებით, გამოვიყავით თიენილის
ჯგუფის შემცველი კარბოფუნქციური დიქლორსილანები.

ალილბრომიდსა და (თიენილ) ქლორთიენილ დიქლორსილანებს შორის რეაქცია
ტარდებოდა 60-100°C ტემპერატურაზე კატალიზატორის H₂PtCl₆-ის თანაობისას,
რომლის შედეგადაც გამოყოფილია ნაერთები I და II, ხოლო ალილიოდიდიდან III და
IV.

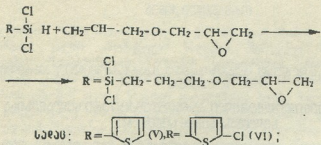


სადაც



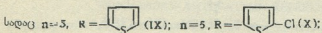
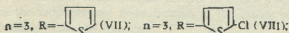
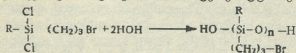
ალილგლიციდილის ეთერის ჰიდროსილილირებით კი გამოყოფილია პროლუქტები V და VI:

საქართველოს
ხელოვნება



ყველა შემთხვევაში აღვნიშნავთ აქვს მიერთების პროლუქტის წარმოქმნას ე.წ. ფარ-მერის წესის მიხედვით. რა თქმა უნდა აღვნიშნავთ მარკოვნიკოვის წესითაც მიერთებას, მაგრამ მისი რაოდენობა არ აღემატება 10%. ამიტომ ეს ნივთიერებები ცალკე ინდივიდუალური სახით არ გამოვყავით. რეაქციის მიმდინარეობაზე დაკვირვებას ვახდენთ იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით Si-H და CH₂=CH-ბმებისათვის დამახასიათებელ უბნებში შთანთქმის ზოლების ინტენსივობის ცვლილების მიხედვით. სინთეზირებული ნივთიერებების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრ. 1.

სამუშაოს შემდეგ ეტაპზე ჩავატარეთ სინთეზირებული თიენილბრომპროპილ-დიქლორსილანისა (I) და ქლორთიენილბრომპროპილდიქლორსილანის (II) ჰიდროლიზური კონდენსაცია სხვადასხვა ტემპერატურის დროს. რეაქციის ჩატარებისას -5°C ანილინის თანაობისას გამოყოფილია α,ω-დიჰიდროქსითიენილ (ქლორთიენილ) ბრომპროპილსილოქსანები პოლიმერიზაციის ხარისხით n = 3, ხოლო ჰიდროლიზური კონდენსაციის ჩატარებით ოთახის ტემპერატურაზე n = 5.



მიღებული დიჰიდროქსისილოქსანების დახასიათება მოცემულია ცხრ. 2.

ინფრაწითელი სპექტრალური ანალიზის შედეგად დადგინდა, რომ Si-OH-ბმისათვის დამახასიათებელია შთანთქმის ზოლი 3230-3400 სმ⁻¹, ხოლო Si-O-Si ბმისათვის კი 1060-1100 სმ⁻¹.

α, ω-დიჰიდროქსითიენილ (ქლორთიენილ)ბრომპროპილსილოქსანები n=3 გადაცემულია ბოტანიკის ინსტიტუტში ბიოლოგიური აქტივობის შესასწავლად. სინთეზირებული ნივთიერებები აღვილადმორავი უფერო სითხეებია, რომლებიც კარგად იხდებიან შემცირებული წნევის ქვეშ. ნივთიერებების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები მოცემულია ცხრ. 1.

სინთეზირებული ნეთილტერების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და ელემენტური ანალიზის მონაცემები

ნეთილტერები	გამოძალა, %	T _{მთ} , °C		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR		Cl ₂ , %		ელემენტური ანალიზი, %, ნაბოცნი			ფორმული	ელემენტური ანალიზი, %, გამოთვ.		
		T _გ	T _დ			ნაბოცნი	გამოთვ.	ნაბოცნი	გამოთვ.	S	Si	ბლოც.		S	Si	ბლოც.
I	75	119-121 200	1,499	1,398	64,85	65,15	23,6 23,8	23,4	10,9	10,5	50,2 50,7	C ₇ H ₆ Cl ₂ Br ₂ SiS	10,5	9,2	49,67	
II	48	130-131 200	1,501	1,493	69,11	70,33	20,42 20,8	20,2	9,9 9,6	8,5 8,8	56,01 56,27	C ₇ H ₆ Cl ₂ SiS	9,1	7,97	56,41	
III	55	127 188	1,479	1,149	73,12	72,77	24,11 24,4	23,9	9,12 9,60	10,3 10,3 5 0	23,5 23,02	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ SiSO ₂	10,7	9,42	23,9	
IV	72	130-132 180	1,5761	1,593	70,1	69,99	21,27 21,38	20,97	8,7 8,5	7,61 7,16	56,5 56,12	C ₇ H ₆ Cl ₂ BrSiS	9,4	8,27	55,09	
V	48	150-151 180	1,5812	1,676	75,8	75,17	18,99 18,67	18,4	9,19 9,26	8,3 8,39	60,57 60,00	C ₇ H ₆ Cl ₂ SiS	8,3	7,26	60,5	
VI	53	140-143 180	1,4899	1,216	78,5	77,61	21,8 21,6	21,4	10,1 10,2 1	7,9 7,92	33,28 33,5	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ SiS	9,65	8,5	32,12	

ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზის შედეგად შეინიშნება შთანთქმის ხაზები: C-S-ბმისათვის დამახასიათებელი ძლიერი 705, 1220 სმ⁻¹, საშუალო 1520, 1800 სმ⁻¹, სუსტი - 3035 სმ⁻¹. Si-Cl-ბმისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ხაზი მოთავსებულია 810-815 სმ⁻¹ უბანში.

შესწავლილია ჩვენს მიერ სინთეზირებული ნაერთების პროტონულმაგნიტური რეზონანსული სპექტრები (ხელსაწყო WM-250 "Bruker" რეზონანსული სიხშირით 250 მკვ, შინაგანი სტანდარტი - ტეტრაამეთილსილანი).

ყველა ამ ნაერთის პ.მ.რ. სპექტრი პირობითია, რომელიც შეიძლება დაიყოს ორ უბნად, დაბალი და მაღალი სიხშირის, კერძოდ, ალიფატური პროტონების რეზონანსულ უბნად და არომატული პროტონების რეზონანსულ უბნად. I და III ნაერთების არომატული პროტონები იძლევა სამსპინიან ABX სისტემას, მისთვის დამახასიათებელი სურათით და კონსტანტებით. რაც შეეხება ნაერთებს II, IV, V, ამ დროს მე-4 მდგომარეობაში ელექტროუარყოფითი ქლორის ატომის შეყვანით სპექტრი მარტივდება და გადადის AB სისტემისათვის დამახასიათებელ მდგომარეობაში. სპინ-სპინური ურთიერთმოქმედების კონსტანტებს არომატული ნაერთებისათვის დამახასიათებელი მნიშვნელობა აქვთ და ტოლია 8 მკვ.

ნაჭერ უბანში სურათი შედარებით მარტივია. აქ სიგნალები ნაწილდება სამ ერთმანეთისგან საკმაოდ დაცილებულ და კარგად გარჩევად ჯგუფებად, საიდანაც ყველაზე ძლიერ ველში იქნება Si-თან α-მდგომარეობაში მყოფ ნახშირბადთან დაკავშირებული პროტონები, ტრიპლეტური გახლეჩით. შედარებით დაცილებულია კვინტეტური ხასიათის β-პროტონები და მაქსიმალურად სუსტ უბანში რეზონირებენ ელექტროუარყოფით ჩამნაცვლებლებთან Br, I, O დაკავშირებული მეთილენური პროტონები. ამასთან მეთილენური პროტონების დაცილება ზუსტად შეესაბამება ელემენტის ელექტროუარყოფითობას.

ცხრილი 2

დიჰიდროქსისილოქსანების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ნივთიერება	გამოსავალი, %	ნაპოვნია, %				პოლიმერ. ხარისხი n
		OH	Hal	S	Si	
VII	70	4,44	31,37	12,54	10,98	3
		4,47	31,30	12,47	11,12	
VIII	72	2,69	31,67	12,66	11,08	5
		2,71	31,69	12,47	11,28	
IX	78	3,91	39,89	11,05	9,67	3
		4,02	39,68	11,55	9,62	
X	71	2,36	40,22	11,14	9,75	5
		2,56	40,47	11,38	9,99	



თიენილ (ქლორთიენილ) დიქლორსილანის მიერთება ალილბრომიდთან, ალილბრომიდთან და ალილგლიციდილის ეთერთან

მრგვალიძირა სამყელა კოლბაში, რომელიც მომარაგებულია მაგნიტური სარევით, თერმომეტრით, უკუმაცივრითა და ინერტული გაზის მისაწოდებელი გაზგამტარი მილით, ათავსებენ 0,1 მოლ უჯერ ნაერთს, 0,7 მლ. კატალიზატორს (H_2PtCl_6 , 0,1M ხსნარი აბს. იზოპროპილის სპირტში) და საწვეთი ძაბრიდან უმატებენ 0,1 მოლ თიენილ(ქლორთიენილ)დიქლორსილანს 4 საათის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. შემდეგ მორევა გრძელდება 2 საათის განმავლობაში $50-60^{\circ}C$ -ზე, ხოლო ერთი საათის განმავლობაში $80-100^{\circ}C$ -ზე. მიღებული პროდუქტები იხდება შემცირებული წნევის ქვეშ. მათი დახასიათება მოცემულია ცხრ. 1.

თიენილ(ქლორთიენილ)დიქლორსილანის ჰიდრალიზი

მრგვალიძირა სამყელა კოლბაში ათავსებენ 0,2 მოლ ახლადგამოხდილ ანილინს. 50 მლ მშრალ ეთერს, 0,2 მოლ გამოხდილ წყალს და 0,01 მოლ აცეტონს. $-5^{\circ} - 20^{\circ}C$ ტემპერატურაზე უმატებენ 0,1 მოლ. თიენილ(ქლორთიენილ)პროპილბრომიდს, გახსნილს ტოლ მოცულობა აბს. ეთერში. ქლორიდის სრული მიმატების შემდეგ კოლბის შიგთავსს ფილტრავენ. ეთერხსნარს ამორებენ ადვილმდულარე ფრაქციებს. მიღებული ზეთისებური ნივთიერების დახასიათება მოცემულია ცხრ. 2.

თბილისის იე.ჭავჭავაძის სახელობის
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოვიდა 20.02.1993

А.М.ХАНАНАШВИЛИ, А.В.ДОЛИДЗЕ, Ц.Н.ВАРДОСАНИДЗЕ,
Э.Г.МАРКАРАШВИЛИ, Н.Д.МЕГРЕЛИДЗЕ, М.Г.ЧИДЖАВАДЗЕ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ТИЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛАНОВ И СИЛОКСАНОВ

Резюме

Реакцией гидросилилирования впервые синтезированы карбофункциональные кремнийорганические соединения с тиенильными и хлортиенильными группами у кремния. Реакции проведены между тиенил- и хлортиенилдихлорсиланами и эфирами аллилбромиды, аллилодида и аллилглицидилового эфира.

Этим путем выделены и охарактеризованы шесть новых соединений. Гидролитической конденсацией тиенилсодержащих бромпропилдихлорсиланов получены и изучены свойства α , ω -дигидрокситиенил(хлортиенил)бромпропилсилоксаны со степенью полимеризации $n=3+5$.

L.KHANANASHVILI, A.DOLIDZE, TS.VARDOSANIDZE, E.MARKARASHVILI,
N.MEGRELIDZE, T.CHJAVADZE

SYNTHESIS OF SOME THIENYL-CONTAINING CARBOFUNCTIONAL SILANES AND SILOXANES

Summary

Carbofunctional silicoorganic compounds with thienyl and chlorothienyl groups have been synthesized by the reaction of allyl bromide, allyl iodide and allylglycidyl esters with thienyl and chlorothienyldichlorosilanes.

6 new compounds have been isolated. By the hydrolysis of thienyl bromopropyl and chlorothienylbromopropyldichlorosilanes at different temperatures, α - ω -dihydroxithienyl(chlorithienyl)bromopropylsiloxanes with $n=3-5$ were obtained.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. А.с. № 364621 СССР Кл. С 07 F. 7/08. (Способ получения I-тиелинсилатранов), *Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Чернышев Е.А., Табенко Б.М., Савушкина В.И.*. Заявл. 30.04.71. Опубл. 13.12.72. - 1973.
2. А.с. № 566157 СССР С 08 G. 77/07. (Способ получения полиорганосилоксанов). *Нанушьян В.И., Чернышев Е.А., Симановская Е.И., Северный В.В., Савушкина В.И.*. Заявл. 29.12.75. Опубл. 30.04.77.



УДК 541.64:547(1.128;538.141)

Э.Г.МАРКАРАШВИЛИ, А.Д.ПОМОГАЙЛО, Л.М.ХАНАНАШВИЛИ,
Н.И.ЦОМАЯ, Ц.Н.ВАРДОСАНИДЗЕ, Г.И.ДЖАРДИМАЛИЕВА

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИВИНИЛТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА С НЕКОТОРЫМИ ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

За последние годы мономерные и полимерные кремнийэлементо-органические соединения привлекают все более пристальное внимание исследователей и находят широкое применение в самых различных отраслях промышленности. Одним из распространенных способов получения металлополимеров являются полимеризация и сополимеризация металлосодержащих мономеров на основе солей неперекисных кислот [1]. При введении силоксановых фрагментов в карбоцепные полимеры повышается не только их термическая стабильность, но и увеличивается температурный интервал фазовых переходов. Все это увеличивает возможность получения полимерных материалов различного назначения, обладающих комплексом ценных свойств.

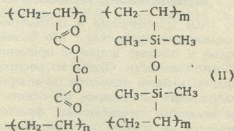
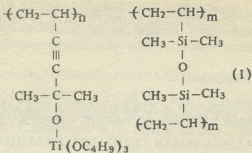
В настоящей работе изучена радикальная сополимеризация 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана (ДВТМС) с акрилатом кобальта $\text{Co}(\text{O}(\text{COCH}=\text{CH}_2)_2)$ (АК) или трибутоксивинилэтилоксититаном (ТМЭТ).

При сополимеризации ДВТМС с ТМЭТ в растворе бензола и без растворителя, а также 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана с АК в метаноле в присутствии азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) при эквимолярных соотношениях мономеров образуются хрупкие сополимеры.

Анализ ИК спектров синтезированных сополимеров подтверждает, что в цепи сополимеров содержатся как Si-O-Si группировки, так и фрагменты металломономеров. Для Ti(IV)-содержащего сополимера наблюдаются полосы поглощения, характерные для Ti-O-C группировок в области 550 см^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1665 и 2380 см^{-1} , бутокси групп в области $2800-3100 \text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения при 1020 см^{-1} , характерные для Si-O-Si связей.

Обращает на себя внимание почти азеотропный характер сополимеризации 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана с металломономерами, так как состав сополимеров близок к составу мономерных смесей. Так для сополимера на основе ДВТМС с АК соотношение ДВТМС:Co(II) составляет 36,4:63,6 мол.% (состав мономерной смеси 37:63 мол.%), а ДВТМС: Ti(IV) - 53,5:46,5 мол.% (состав мономерной смеси 54,6:45,4 мол.%).

Состав полученных сополимеров может быть представлен ниже приведенными схемами:



Структура полученных сополимеров подтверждается также данными магнитной восприимчивости. Показано, что в ходе сополимеризации валентное состояние металла не меняется. Изучение температурной зависимости μ_{eff} показывает, например, что в сополимере ДВТМС с АК парамагнитный центр имеет октаэдрическое окружение (5,03 и 4,40 Б при 293° и 78° соответственно).

Экспериментальная часть

Сополимеризация акрилата кобальта (II) с 1,3-дивинилтетраметилдисилоксаном

Сополимеризацию проводили в растворе сухого метанола в присутствии АИБН (5% масс. от массы смеси мономеров) в запаянных ампулах. Образцы предварительно дегазировали при температуре 60-70°C в течение 5 часов.

В ходе сополимеризации выпал осадок сополимера. По окончании опыта осадок отделяли фильтрованием, промывали спиртом. Очищенный сополимер сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 56,9%. Сополимер сиреневого цвета.

Элементный состав: найдено: Co - 15,03%, Si - 17,96%; вычислено: Co - 15,7%, Si - 18,27%.

Сополимеризация 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана с трибутоксивинилэтилоксититаном

Исходные вещества брали при массовом соотношении 1:1; сополимеризацию проводили как в растворе сухого бензола, так и без растворителя в блоке в присутствии АИБН в запаянных ампулах.



Образцы предварительно дегазировали при 60-70°C в течение 2 часов. Сополимер сушили в вакууме до постоянной массы, в растворе - 1,04 г (52,8%), в блоке - 1,17 г (58,7%). Получен сополимер желтого цвета.

Элементный состав: найдено, %, Ti - 8,86, Si - 9,89, вычислено, %, Ti - 9,14, Si - 10,88.

Тбилисский государственный университет им.И.Джавахишвили

Поступило 25.05.1993

ე.მარკარაშვილი, ა.პომოგაილო, ლ.ხანანაშვილი, ნ.ცომაია, თს.ვარდოსანიძე, გ.ჯარდიმალევა

1,3-დივინილტეტრამეთილდისილოქსანის რადიკალური თანაპოლიმერებისა ზოგიერთ ვინილურ მონომერთან

რეზიუმე

შესწავლილია 1,3-დივინილტეტრამეთილდისილოქსანის რადიკალური თანაპოლიმერებისა ზოგიერთ მონომერთან - კობალტის აკრილატთან $\text{Co}(\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_2$ და ტრიბუტოქსივინილეთინილოქსიტიტანთან $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{TiOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ პეროქსიდური ინიციატორების თანაობისას როგორც ბლოკში, ასევე ხსნარში. მიღებული თანაპოლიმერების სტრუქტურა დადგენილია ელემენტური ანალიზით, იწ-სპექტრებისა და მაგნიტური შემთვისებლობის მონაცემებით. თანაპოლიმერიზაციის პროცესში მეტალის ვალენტური მდგომარეობა არ იცვლება. მიღებული თანაპოლიმერები სხვადასხვა შეფერილობისაა.

E.MARKARASHVILI, A.POMOGAILO, L.KHANANASHVILI, N.TSOMAIA, TS.VARDOSANIDZE, G.JARDIMALIEVA

RADICAL CO-POLYMERIZATION OF 1,3-DIVINYLTETRAMETHYLDISILOXANE WITH SOME VINYL MONOMERS

Summary

Radical co-polymerization of 1,3-divinyltetramethyldisiloxane with some monomers - cobalt acrylate $\text{Co}(\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_2$ and tributoxivinylethyloxy-titanium $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{TiOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ has been studied in the presence of peroxide initiators in the block and solution. The structures of the obtained copolymers are confirmed by elementary analysis, IR spectroscopy, and also by the magnetic resonance data. The valency of the metal does not change at the process of co-polymerization. The fragile copolymers of various colours have been obtained.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Помогайло А.Д., Севостьянов В.С. Усп. химии, 1983, т.52, вып.10, 1698-1731.



УДК 541.64:547.1128

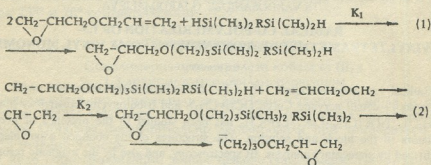
Д.У.МУРАЧАШВИЛИ, Л.М.ХАНАНАШВИЛИ, Н.И.ЦОМАЯ, В.М.КОПЫЛОВ,
М.И.ШКОЛЬНИК, Э.И.ХУБУЛАВА

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ АЛЛИЛГЛИЦИДИДОВОГО ЭФИРА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГИДРИДМЕТИЛСИЛАНАМИ И -СИЛОКСАНАМИ

Эпоксикремнийорганические соединения можно синтезировать различными методами [1,2], из которых особенно важным является реакция гидросилилирования непредельных эпоксидов [3,4]. Среди непредельных эпоксидосодержащих соединений наиболее часто в реакции гидросилилирования используют аллилглицидиловый эфир (АГЭ) [5,6]. В качестве катализаторов гидросилилирования своей высокой каталитической активностью отличается раствор платинахлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте (катализатор Спайера) [7].

Нами изучены реакции взаимодействия 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (ТМДС), 1,1,3,3-тетраметилэтилдисилана (ТМЭС) и α,ω -триметилсилилокси) олигодиметил (метилгидрид) силоксанов с АГЭ в присутствии катализатора Спайера.

Образование 1,3-бис(3-глицидоксипропил)тетраметилдисилоксана и 1,3-бис(3-глицидоксипропил)тетраметилэтилдисилана проходит по схеме:



где R=-O-, (I,III); R=-CH₂CH₂-, (II,IV).

В начале образуются продукты моноприсоединения (I и II) за счет реакции по одной Si-H группе, а затем - в результате присоединения АГЭ ко второй группе Si-H продукт диприсоединения (III и IV). При мольном соотношении 1:1 выходы соединений I и II составляют 80 и 70%, а соединений III и IV 10%, что значительно выше статистического (50%) для соединений I и II. Скорость образования соединений I и II можно вычислить следующим образом:

$$\frac{dC_x}{dt} = K_1 [C_y] [C_{\text{АГЭ}}] - K_2 [C_x] [C_{\text{АГЭ}}].$$

При завершении реакции $\frac{dC_x}{dt} = 0$,

$$K_1 [C_y] [C_{\text{АГЭ}}] - K_2 [C_x] [C_{\text{АГЭ}}] = 0,$$

$$K_1 [C_y] = K_2 [C_x],$$

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[C_y]}{[C_x]}, \text{ где } y = \text{ТМДС, } x = \text{соединение I или II.}$$

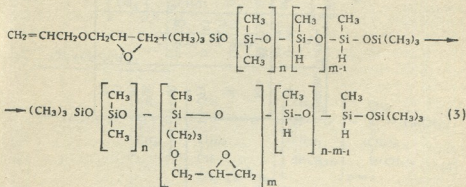
Найденные соотношения K_2/K_1 указывают на более высокую реакционную способность Si-H группы в ТМДС, чем в соединениях I или II.

Состав и строение полученных соединений I-IV доказаны методами ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C и ^1H , а также данными элементного анализа (табл. 1).

В спектрах ЯМР ^1H соединений I-IV в области сильных полей (0,5-0,6 м.д.) проявляются сигналы атомов водорода $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -метиленовых протонов в виде двух наложенных триплетов. Сигналы с $\delta = 3,4-3,7$ м.д. обусловлены протоном CH_2 группы, связанной с атомом кислорода. Кроме того, в спектрах ЯМР ^1H отсутствуют дублеты протонов CH_3 -групп в области сильных полей фрагмента $-\text{CH}(\text{CH}_3)$, который должен проявиться при β -присоединении, в случае образования разветвленного изомера. Сигналы с центром при 4,1 м.д. указывают на наличие протона Si-H в соединениях I и II. Сигналы протонов эпоксидного цикла проявляются в виде сложных мультиплетов в области 2,4-2,9 м.д.

Нами был осуществлен синтез полифункциональных органополисилоксанов, содержащих в основной цепи диметил- и метилгидридсилоксановые блоки, концы которых были блокированы триметилсилильными группами. Содержание блоков определяли ЯМР ^{29}Si и ^1H спектрами, а также содержанием Si-H функциональных групп.

Синтез полифункциональных органосилоксанов, содержащих глицидоксипропильные группы в боковом обрамлении цепи, осуществлен присоединением олигодиметил(метилгидрид)силоксанов к АГЭ при мольном соотношении 1:0,5, 1:0,65, 1:0,75 и 1:1 в присутствии катализатора Спайера.



где $n=50$, $m=24$, $n-m=26$ (V); $n=50$, $m=29$, $n-m=21$ (VI);
 $n=50$, $m=34$, $n-m=16$ (VII); $n=50$, $m=40$, $n-m=10$ (VIII).

Таблица 1

 Физико-химические характеристики, выходы и данные элементного анализа соединений (V-VIII)

Выход, %	Т. кип. С (р-р-м, рт.ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %					Формула	Найдено, %				
				С	Н	Si	H ₂	Эпок. гр.		С	Н	Si	H ₂	Эпок. гр.
80	83-83.5 (2)	0.99	1.4	48	9.7	23	0.40	17	$C_{10}H_{14}Si_2O_3$	48.38	9.67	22.97	0.40	17.30
70	115-116 (2)	0.93	1.5	55	10.76	21.53	0.38	16.53	$C_{11}H_{18}Si_2O_3$	55.44	10.65	21.79	0.38	16.70
73	181-183 (2)	1.01	1.5	53	9.41	15.5		23.75	$C_{10}H_{14}Si_2O_3$	53.03	9.39	15.46		23.65
60	193-194 (2)	0.9535	1.5	58	10.16	14.97		22.99	$C_{12}H_{18}Si_2O_4$	57.36	10.04	15.48		22.80
98				38	7.65	30.00	0.29	10.52	$C_{20}H_{28}Si_{10}O_{16}$	37.50	7.89	29.76	0.27	10.75
95				39	7.85	28.41	0.21	12.12	$C_{20}H_{28}Si_{10}O_{16}$	38.71	7.96	28.08	0.21	12.27
93				40	8.20	26.86	0.16	13.60	$C_{20}H_{28}Si_{10}O_{16}$	40.23	7.99	26.59	0.15	13.60
93				41.60	8.03	25.00	0.084	13.40	$C_{20}H_{28}Si_{10}O_{16}$	41.42	8.23	24.97	0.082	13.65

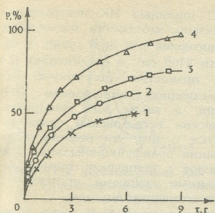


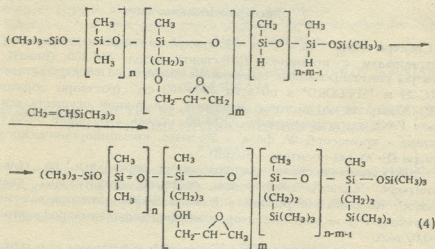
Рис.1. Зависимость конверсии Si-H групп от времени при взаимодействии АГЭ с α,ω -(триметилсилокси)олигодиметил(метилгидрид)силоксаном при мольных соотношениях 0,5:1(1), 0,65:1(2), 0,75:1(3) и 1:1(4).

Контроль за ходом реакции осуществляли по изменению содержания групп Si-H в реакционной массе (рис.1). При взаимодействии α,ω -(триметилсилокси)олигодиметил(метилгидрид)силоксана с АГЭ при мольных соотношениях 1:0,5, 1:0,65, 1:0,75 и 1:1 соответственно на начальной стадии процесса реакция протекает с высокой скоростью. Далее с увеличением степени конверсии скорость реакции замедляется (рис.1).

Отклонение зависимости $[P/100-P]$ (P-конверсия по группам Si-H) от продолжительности реакции от прямой вправо (рис.2) свидетельствует об уменьшении реакционной способности групп Si-H в ходе реакции, что весьма характерно для олигоорганосилоксанов, содержащих объемные глицидные группировки, влияющие на соседние кремнийгидридные группы [8].

В ИК спектрах соединений V-VIII присутствуют характерные полосы поглощения эпоксидных и кремнийгидридных групп в области 3060, 915 и 2140 cm^{-1} соответственно. Элементный состав соединений V-VIII приведен в табл. 1.

Невступившие в реакции кремнийгидридные группы блокировали гидросилированием винилтриметилсианом в присутствии катализатора Спайера.



где $n=50, m=24, n-m=26$ (IX); $n=50, m=29, n-m=21$ (X);
 $n=50, m=34, n-m=16$ (XI); $n=50, m=40, n-m=10$ (XII).

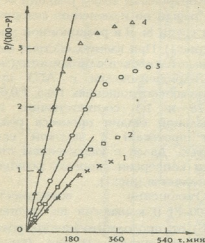


Рис.2. Зависимость $P/100-P$ от времени для реакции АГЭ с α,ω -(триметилсилилокси)олигодиметил-(метилгидрид)силоксаном при мольных соотношениях 0,5:1(1), 0,65:1(2), 0,75:1(3) и 1:1(4).

цепи молекул кремнийгидридные группировки с алиглицидиловым эфиром, в присутствии катализатора Спайера и установлено, что реакция присоединения протекает только между Si-H и C=C двойной связью алиглицидилового эфира.

Показано, что присоединение кремнийгидридов к алиглицидилому эфиру идет преимущественно в α -положении.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{29}Si , ^{13}C и ^1H продуктов гидросилирования регистрировали с помощью ЯМР-спектрометра АМ-360 (Bruker). ИК спектры синтезированных соединений снимали на спектрофотометрах ИКС-29 и "SPECORD" в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ (растворы образцов в CCl_4). Контроль за чистотой исходных соединений осуществляли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80, модель 2 (колонка $3000 \times 4\text{ мм}$, насадка - хромосорб W, фаза - 5% масс. кремнийорганического полимера SE-30, газ-носитель - гелий).

Молекулярно-массовое распределение определяли на гель-хроматографе "Knauer", снабженном системой стирогелевых колонок "Shodex". Колонки микросорб - Si-60 и Si-300, растворитель метилэтилкетон, $V=1\text{ мл/мин}$, детектор - дифференциальный рефрактометр, $C=0,02\text{ г/мл}$.

Растворители - ТГФ, толуол - очищены и осушены стандартными способами.

С помощью ИК-спектроскопии показано, что полоса поглощения, характерная для Si-H групп, в области 2160 см^{-1} в соединениях IX-XII, полностью отсутствует. Количественное определение Si-H групп, а также ИК спектроскопические исследования свидетельствуют о том, что реакция образования полифункциональных олигомеров с концевыми триметилсилильными группами протекает с количественным выходом.

Исчезновение Si-H групп в полученных соединениях IX-XII показывает эффективность процесса гидросилирования, проводимой в избранных нами условиях, о чем свидетельствуют данные гель-проникающей хроматографии (рис.3).

Таким образом, исследовано взаимодействие кремнийорганических олигомеров, содержащих в

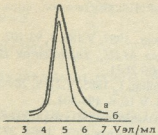


Рис.3. ГПХ хроматограммы для α,ω-(триметилсилилокси) олигодиметил(метилгидрид)силоксана (а) и α,ω-(триметилсилилокси) олигодиметил(метилвинилтриметилсилилокси)(3-глицидокси-пропокси) силоксана (б)

Исходный олигодиметил(метилгидрид)силоксан получен совместным гидролизом диметилдихлорсилана и метилдихлорсилана. Концевые группы линейных силоксанов блокировали обработкой триметилхлорсиланом [9].

Гидросилирование полученных сополимеров, содержащих кремнийгидридные группы АГЭ, проводили в толуоле в присутствии катализатора Спайера (10⁻⁴-10⁻⁵ моль на эквивалент Si-H). Для избежания побочных процессов, протекающих при повышении температуры, катализатор добавляли по частям, в начале реакции при комнатной температуре, после чего температуру поднимали до 60-90°C. Растворитель и невошедший в реакцию АГЭ удаляли вакуумированием.

Тбилисский государственный университет им.И.Джавახишвили

Поступило 15.05.1993

დ.მურაჩაშვილი, ლ.ხანანაშვილი, ნ.ცომაია, ვ.კოპილოვი, მ.შკოლნიკი, ე.ხუბულავა
პოლიფუნქციური ჰიდრიდმეთილსილანებითა და სილოქსანებით
ალილგლიციდილის ეთერის ჰიდროსილირების რეაქციის შესწავლა

რეზიუმე

შესწავლილია ალილგლიციდილის ეთერის ურთიერთმოქმედება სილიციუმორგანულ ოლიგომერებთან, რომლებიც მოლეკულურ ჯაჭვში შეიცავენ სილიციუმჰიდრიდულ ჯგუფებს, სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას.

ნაჩვენებია, რომ ალილგლიციდილის ეთერთან სილიციუმჰიდრიდების მიერთების ძირითადად α-მიერთების პროდუქტები წარმოიქმნება.

D.MURACHASHVILI, L.KHANANASHVILI, N.TSOMAIA, V.KOPILOV, M.SHKOLNIK, E.KHUBULAVA

INVESTIGATION OF THE REACTION OF ALLYL GLYCIDIC ESTER WITH POLYHYDROMETHYLSILANES AND SILOXANES


Summary

The reaction of allyl glycidic ester with polysiloxanes containing pendant silicoorganic groups in the presence of Spaier catalyst was studied.

The interaction of allyl glycidic ester with silicohydrides is shown to proceed mainly with the formation of α-addition products.

ლიტერატურა-LITERATURA-REFERENCES

1. Suzuki T., Sato E., Ihara H., Unn K., Kametani T. Heterocycles. 1988, V.27, 1, 21-24.

- 
2. Мурачашвили Д.У., Кошлов В.М., Хананашвили Л.М., Школьник М.И., Цомая Н.И., Волкова Р.В., Савицкий А.А. *Высокомолекулярное соединение*, 1990, т.31, 3, 168-172.
 3. Kobmel G., Neuman W., Schafer H. *Macromol. Chem.*, 1987, V.188, 1, 93-102.
 4. Султанов Р.А., Раджабов М.М., Султанова М.Ш., Тарвердиев Ш.А., Байрамов Г.К. *ЖОХ*, 1975, т.45, вып.12, 2669-2671.
 5. Gagnebien D., Madrec P.J., Marechal E. *Europ. Polim. J.*, 1985, V.21, 3, 289-299.
 6. Yoshiko Ch., Toshiaki Sh., Yuga Y. *Polym. J.*, 1984, V.16, 6, 495-504.
 7. Лукевиц Э.Я., Воронков М.Г. Гидросилилирование, гидрогермирование, гидростанилирование. Рига: Изд. АН Латв.ССР, 1964, 371.
 8. Григорьева Л.А., Рейхсфельд В.О. *Высокомолекулярное соединение*, 1964, т.6, 6, 988-993.
 9. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968, 699.



УДК 547.759'831 07

Р.Н.АХВЕДИАНИ, М.З.НАЦВЛИШВИЛИ, Е.П.БАБЕРКИНА, И.Г.АБЕСАДЗЕ,
М.М.ХАЧИДЗЕ, Н.Н.СУВОРОВ

СИНТЕЗ ИИ-ПИРРОЛО[2,3-g]- И ИИ-ПИРРОЛО[3,2-g]ХИНОЛИНОВ

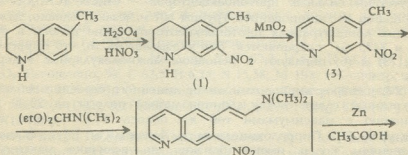
Впервые синтезированы родоначальные, незамещенные ИИ-пирроло [3,2-g] и ИИ-пирроло [2,3-g] хинолины на основе соответствующих 6- и 7-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов.

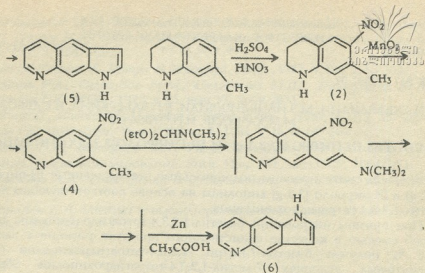
При прямом нитровании 6-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина нитрующей смесью в качестве единственного продукта реакции с выходом 55,6 % получен 6-метил-7-нитро -1,2,3,4-тетрагидрохинолин (1). В аналогичных условиях 7-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин образует смесь нитрометилтетрагидрохинолинов, из которой методом колоночной хроматографии с выходом 20,9% был выделен 7-метил-6-нитро-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (2).

Полученные таким путем метилнитротетрагидрохинолин (1) и (2) дегидрировали под действием электролитической двуокиси марганца в кипящем ксилоле. Выходы 6-метил-7-нитрохинолина (3) и 7-метил-6-нитрохинолина (4) составили соответственно 89,7% и 51,02%.

Полученные метилнитрохинолины были превращены в целевые линейные структуры по методу Леймгрубера-Бачо, который успешно используется в настоящее время в синтезах разнообразных, в том числе и конденсированных производных индола [1].

Конденсация вицинальных метилнитрохинолинов (3) и (4) с диэтилацеталем диметилформаида протекает гладко, особенно в присутствии пирролидина, благоприятствующего образованию енаминов, которые без выделения подвергались восстановительной циклизации:





Молекулярные массы синтезированных пирролохинолинов определены масс-спектрометрически и соответствуют расчетным. Схемы их распада принципиально не отличаются друг от друга, а характер фрагментации не противоречит предлагаемым структурам. Самыми интенсивными в спектре являются пики молекулярных ионов $[M]^+$ 168, соответствующие массам изомерных пирролохинолинов (5) и (6).

При рассмотрении ИК спектров изомерных пирролохинолинов следует учесть, что оба атома азота могут участвовать в образовании межмолекулярных ассоциатов типа $>NH\dots NH<$ и $NH\dots N<$. ИК-спектры соединений (5) и (6), снятые в CCl_4 , содержат в области колебаний NH-группы две полосы: широкую при 3215 и 3200 см^{-1} и узкую при 3470 и 3435 см^{-1} . Анализ спектров, снятых при разных концентрациях, позволяет однозначно отнести широкие полосы к колебаниям связанных, а узкие полосы — к колебаниям свободных NH-групп. В присутствии сильных протоноакцепторов — CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ полосы поглощения ассоциированной группы NH исчезают; однако, даже при больших концентрациях протоноакцепторов узкие полосы в области 3470 и 3435 см^{-1} сохраняются. Это указывает на то, что пирролохинолины (5) и (6) образуют в основном межмолекулярные водородные связи.

В УФ-спектрах пирролохинолинов линейного строения наблюдается bathochromный сдвиг самой длинноволновой полосы на $20\text{--}30\text{ нм}$ по сравнению с максимумами той же полосы в изомерных угловых структурах [2]. Пирролохинолины и бензиндолы [3] с одинаковым сочленением колец имеют близкие по величине максимумы в коротковолновой области. Однако наличие в пирролохинолах пиридинового ядра обуславливает и некоторое различие в УФ-спектрах, а именно, — появление длинноволновых максимумов в области $330\text{--}360\text{ нм}$, что, по всей видимости, связано с удлинением цепи сопряжения за счет введения гетероатома.

Основным критерием отнесения синтезированных пирролохинолинов (5) и (6) к линейным структурам является отсутствие в их спектрах ПМР АВ системы протонов бензольного ядра и, следовательно, константы орто-взаимодействующих протонов $I_0 = 8,0-8,8$ Гц, характерной для ангулярных изомеров [4]. Обращает на себя внимание, что в линейных структурах сигналы протонов бензольного ядра, проявляющиеся в виде двух сигналов, претерпевают сдвиг в слабые поля по сравнению с сигналами аналогичных протонов ангулярных изомеров.

Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C были использованы методы сравнения мультиплетности сигналов в спектрах монорезонанса ^{13}C полной и селективной развертки от протонов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе "Perkin Elmer" в суспензии с вазелиновым маслом и в растворе CCl_4 ; УФ-спектры - на спектрофотометре "Spekord" в гексане. Спектры ЯМР (^1H и ^{13}C) записаны в дейтерорастворителях на спектрометре ЯМР фирмы "Bruker" 250 (250 МГц). Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ТМС с точностью 0,01 м.д., КССВ - с точностью 0,1 Гц. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 непосредственным вводом образца в ионный источник при токе эмиссии катода 1,25 мкА и энергии ионизирующих электродов 70 эВ. Протекание реакции и чистота продуктов контролировались методами тонкослойной хроматографии на пластинке "Silufole" UV 254 и колоночной хроматографии на силикагеле.

6-Метил-7-нитро-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолин (1). 14,4 г (0,1 моль) 6-метил-7-нитро-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолина растворяют при охлаждении в 100 мл конц.серной кислоты ($d = 1,84$) и при энергичном перемещении по каплям приливают смесь 4,4 мл азотной кислоты ($d=1,5$) и 100 мл конц.соляной кислоты, поддерживая при этом температуру в пределах $-5-0^\circ\text{C}$. Реакционную смесь перемешивают еще 1 час, выливают на лед и нейтрализуют водным раствором аммиака. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 8,1 г (55,6 %) нитропроизводного (1).

Т.пл. $73-75^\circ\text{C}$ (из гексана). Найдено, %: С 62,3; Н 6,1; N 14,4; $[\text{M}]$ 192, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62,5; Н 6,25; N 15,58; М 192. ИК-спектр, cm^{-1} : 3400 (NH); 1510, 1320 (NO_2) (в вазелиновом масле). Спектр ПМР (ДМФА - ТМС, б, м.д.): 6,1 (NH); 3,27 (2CH_2); 1,84 (3CH_2); 2,74 (4CH_2); 6,92 (5H); 2,36 (6CH_3); 7,18 (8H).

7-метил-6-нитро-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (2). Получают аналогично соединению (1) нитрованием 14,4 г (0,1 моль) 7-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина с той разницей, что продукты реакции пропускают через колонку с силикагелем (100/250 μ). Элюент-пентан: бензол (3:1). Получают 3,2 г (20,9%) нитропроизводного (2).

Т.пл. 116°C . Найдено, %: С 62,5; Н 6,3; 14,5; $[\text{M}]$ 192. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62,5; Н 6,25 N 14,58; М 192. ИК-спектр; cm^{-1} : 3450 (NH);

1515, 1350 (NO₂). Спектр ПМР (CDCl₃ + ТМС, б,м.д.): 4,56 (NH); 3,38 (2CH₂), 1,93 (3CH₂); 2,75 (4CH₂); 7,87 (5H); 12,54 (7CH₃); 6,19 (8H).

6-метил-7-нитрохинолин (3). 1 гр (0,005 моль) 6-метил-7-нитро-1,2,3,4-тетрагидрохинолина растворяют в 150 мл ксилола, добавляют 2 г электролитической двуокиси марганца (ЭДМ) и реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 6 часов, добавляя через каждый час по 2 г ЭДМ. Окислитель отфильтровывают, промывают горячим бензолом, фильтрат выпаривают досуха. Получают 0,88 г (89,7 %) соединения (3).

Т.пл. 128⁰С. Найдено; %: С 68,3; Н 4,2; N 14,9; [M⁺] 188. C₁₀H₈N₂O₂. Вычислено, %: С 63,8; Н 4,3; N 14,9; М 188. ИК-спектр, см⁻¹, (в вазелиновом масле): 1515, 1340 (NO₂). Спектр ПМР (CDCl₃ - ТМС, б,м.д.): 9,01 (2H); 7,54 (3H); 8,16 (4H); 7,77 (5H); 2,74 (6CH₃); 8,70 (8H).

7-метил-6-нитрохинолин (4). Получают аналогично соединению (3) из 1,0 г (0,005 моль) 7-метил-6-нитро-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (2). Выход 0,5 г (51,02%).

Т.пл. 137-138⁰С. Найдено, %: С 63,7; Н 4,3 ; N 14,05; [M⁺] 188. - C₁₀H₈N₂O₂. Вычислено, %: С 68,8; Н 4,3; N 14,9; М 188. ИК-спектр, см⁻¹ (в вазелиновом масле): 1520, 1370 (NO₂). Спектр ПМР (CDCl₃ + ТМС, б,м.д. I, Гц): 9,04 (2H); 7,50 (3H); 8,52 (5H); 2,78 (7CH₃); 8,06 (8H), I_{2,3} = 4,27; I_{3,4} = 8,24; I_{2,4} = 1,84.

III - Пирроло [3,2-g] хинолин (5). Смесь 1,0 г (0,005 моль) 6-метил-7-нитрохинолин (3), 10 мл сухого ДМФА, 15 мл диэтилацетата диметилформамида и 15 мл свежеперегнанного пирролидина перемешивают при 70-80⁰С в течение 4 часов в токе аргона. Контроль над ходом реакции осуществляют методом ТСХ на пластинке "Silufole UV-254" в системе эфир:гексан (1:1).

После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси приливают 100 мл уксусной кислоты, добавляют 10 г активированной цинковой пыли и нагревают при 90-106⁰С в течение 30 мин. Охлаждают, вливают в 700 мл воды, подщелачивают едким натром до рН 10-11, и выпавший осадок экстрагируют эфиром. Получают 0,021 г (2,5 %) соединения (5).

Т.пл. 196⁰С. Найдено, %: С 78,6; Н 4,6; N 16,4; [M⁺] 168, C₁₁H₈N₂. Вычислено, %: С 78,6; N 26,7; М 168. ИК-спектр, см⁻¹ (в вазелиновом масле) : 3185 (NH). УФ-спектр, λ_{max} нм, (lgE): 225 (4,48); 255 (4,73); 335 (4,08); 3,35 (3,58). Спектр ЯМР (CDCl₃ + ТМС, б,м.д. I, Гц): 7,5 (2H); 6,78(3H); 8,43 (4H); 7,79 (5H); 8,23 (6H); 7,32 (7H); 8,85 (8H), I_{1,2} = 2,2; I_{2,3} = 2,9; I_{6,7} = 8,4; I_{7,8} = 4,4; I_{6,8} = 2,2; 130,66 (C-2); 100,42 (C-3); 117,67 (C-4); 141,61 (C-5); 122,90 (C-6); 102,58 (C-7); 131,87 (C-8); 136,05 (C-9); 142,47 (C-10); 119,8 (C-11); 154,64 (C-12).

III-Пирроло [2,3-g] хинолин (6). Получают аналогично соединению (5) из 1 г (0,005 моль) 7-метил-6-нитрохинолина (4). Выход 0,031 г (3,7 %).

Т.пл. 177⁰С. Найдено, %: С 78,6; Н 4,6; N 16,4; [M⁺] 168, C₁₁H₈N₂. Вычислено, %: С 78,6; Н 4,8; 16,7; М 168. ИК-спектр, см⁻¹ (в вазелиновом масле): 3150 (NH). УФ-спектр λ_{max} нм, (lgE): 223 (4,54); 255 (4,70); пл. 330-345 (4,10); 362 (3,64); ЯМР-спектр (CDCl₃ - ТМС, б,м.д. I Гц): 7,56 (2H);



6,72 (3H); 8,31 (4H); 8,14 (6H); 7,35 (7H); 8,85 (8H), $I_{2,3} = 3,3$; $I_{4,5} = 0,8$; $I_{6,6} = 8,3$; $I_{7,8} = 4,0$; $I_{6,8} = 2,3$; 130,2 (C-2); 100,63 (C-3); 112,98 (C-4); 120,69 (C-5); 143,17 (C-6); 107,22 (C-7); 128,83 (C-8); 138,37 (C-9); 55,68 (C-11); 119,13 (C-12); 143,39 (C-13).

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

Поступило 05.02.1996

რ.ახვლედიანი, მნაცვლიშვილი, მგაბორკინა, მხაჩიძე, ი.აბუსაძე, ნსუვოროვი,

III - პიროლო [3,2-g]- და III - პიროლო [2,3-g] ქინოლინების სინთეზი
რეზიუმე

ვიცინალური 6-მეთილ-7-ნიტრო- და 7-მეთილ-6-ნიტრო-1,2,3,4-ტეტრაჰიდრო-
როქინოლინების ბაზაზე ლეიმგრუბერ-ბაჩოს მეთოდის გამოყენებით ჩატარებულია
აღრე უცნობი, ჩაუნაცვლებელი პიროლო [g] ქინოლინების სინთეზი.

R.ACHVLEDIANI, M.NATSVLISHVILI, E.BABERKINA, M.KHACHIDZE, I.ABESADZE,
N.SUVOROV.

**SYNTHESIS OF III-PYRROLO [3,2-g]- AND
III-PYRROLO [2,3-g] QUINOLINES**

Summary

On the basis of vicinal 6-methyl-7-nitro and 7-methyl-6-nitro-1,2,3,4-tetrahydro-
quinolines, according to Leimgruber-Batcho method, a synthesis of formerly unknown
unsubstituted pyrroloquinolines was carried out.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Clarck R.D., Repke D.B.* Heterocycles, 1948, v.22, 1, p. 195-221.
2. *ახვლედიანი რ.ი.* Диссертация докт.хим.наук.Тбилиси; ТГУ, 1990.
3. *Ефимов Т.К., Третьяков Л.Г., Суворов Н.Н.* ХГС, 1975, т.7, с. 950-953.
4. *Бабушкин Т.А., Васильев А.М., Шагалов Л.Б., Ераксина В.Н., Ткаченко Т.А., Суворов Н.Н.* ЖОХ, 1975, 2, вып.4, с. 864-871.



შპს 547.913;543.544

ე.ლუონიძე, თ.ალაზიძე, ა.ღოლიძე

ივგენოლის და იზოივგენოლის ქრომატოგრაფიული ანალიზი

პრაქტიკულად ძვირფასი პრეპარატებისათვის რთული ორგანული ნაერთების მიმარეული სინთეზის ნედლეულად გამოყენება, რაც მოითხოვს ინდივიდუალური ნივთიერებების შესწავლის საკითხების დამუშავებას [1, 2].

ეთერზეთებში ინდივიდუალური ნივთიერებების იდენტიფიცირება და ანალიზისათვის მრავალი მეთოდი გამოიყენება. ეთერზეთების ისეთი მახასიათებლები, როგორიცაა ხსნადობა, სიმკვრივე, გარდატეხის მაჩვენებელი, მოლეკულური რეფრაქცია და სხვა ვერ აკმაყოფილებს ეთერზეთების თვისობრივი და რაოდენობრივი ანალიზის თანამედროვე მოთხოვნებს [3, 4].

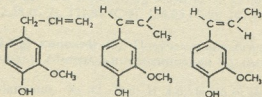
მოცემული ამოცანის გადასაწყვეტად ინსტრუმენტული მეთოდებიდან გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიული ანალიზი ყველაზე ხელმისაწვდომი და ეფექტურია.

მას აქვს მთელი რიგი უპირატესობა სხვა მეთოდებთან შედარებით: რთულ ნაერთებში ძნელად დასაცილებელი კომპონენტების რაოდენობრივი განსაზღვრის, მაღალი სიზუსტე, ანალიზის სისწრაფე, ნიმუშის მცირე რაოდენობა (რამოდენიმე მილიგრამი).

არსებული სახელმწიფო სტანდარტის მიხედვით ევგენოლის რეჰანის ზეთის ქრომატოგრაფიული ანალიზი ტარდება მინის ან უჟანგავი ფოლადის სვეტზე (3 მX 3 მმ), რომელიც შევსებულია მყარი სარჩულით ქრომოსორბი W - AW - DMCS (ნაწილაკების ზომით 0,20-0,25 მმ), უძრავი ფაზა - პოლიეთილენგლიკოლი 20 M (მყარი მატარებლის მასის 15%); თერმოსტატის ტემპერატურა 180°C; ამორთქლებლის ტემპერატურა 250°C; ალურ-იონიზაციური დეტექტორისათვის გაზ-მატარებელი - აზოტი; სიჩქარე - 60 მლ/წთ [5].

ასეთ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე იზოევგენოლის ცის - და ტრანს - ფორმების დაყოფა არ მიმდინარეობს.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა რესპუბლიკაში გავრცელებული ევგენოლის რეჰანის ზეთიდან გამოყოფილი ევგენოლის (1) და მისი იზომერიზაციით მიღებული იზოევგენოლის (2) ქრომატოგრაფიული ანალიზისათვის მაღალეფექტური ქრომატოგრაფიული სვეტის შერჩევა და ანალიზის განხორციელების ოპტიმალური პირობების დადგენა.



1

2

(1) ევგენოლი

(2) ცის- ტრანს-იზოევგენოლი



ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფისათვის შერჩეულია მინის

ქრომატოგრაფიული სვეტი (3 მ X 3 მმ), რომელიც შევსებული იყო მყარი სილიკონი - ქრომატონი N-AW (მარცვლების ზომით 0,16 - 0,20 მმ), ხოლო უძრავ ფაზას წარმოადგენდა სილიკონი SE-30 დაფენილი 5%-ს რაოდენობით მასის მიხედვით. ექსპერიმენტი ტარდებოდა CHROM-5-ის ტიპის ქრომატოგრაფზე. დეტექტორი - ალურ-იონიზაციური, აირ-მატარებლის-ჰელიუმის-ობტიმალური სიჩქარე ექსპერიმენტის დროს 30 მლ/წთ.

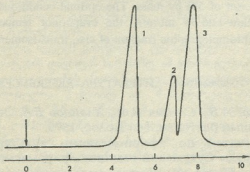
გამოყენებული სორბენტით ქრომატოგრაფიული სვეტის თვისებების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ 175-210°C ტემპერატურულ ინტერვალში ევგენოლის და იზოევგენოლის ნარევის კომპონენტები სვეტიდან ელუირდებიან შემდეგი თანამიმდევრობით: ევგენოლი, ცის-იზოევგენოლი, ტრანს-იზოევგენოლი. ასეთი ნარევის სრულყოფილი ქრომატოგრაფიული ანალიზის პრაქტიკული გადაწყვეტა დაკავშირებულია იზოევგენოლის ცის- და ტრანს-ფორმების დაყოფის ხარისხზე. შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (175°C) იზოევგენოლის ცის-, ტრანს-ფორმების დაყოფის კოეფიციენტი $\delta = 0,3$. ტემპერატურის ზრდა იწვევს ქრომატოგრაფიულ სვეტზე კომპონენტების შეკავების დროის შემცირებას, რაც მოქმედებს დაყოფის კოეფიციენტის სიდიდეზე. ოპტიმალურ ტემპერატურად შეიძლება ჩაითვალოს 190°, რომლის დროსაც იზოევგენოლის ცის-, ტრანს-ფორმების დაყოფის კოეფიციენტი $\delta = 0,45$.

აირ-მატარებლის სიჩქარის 20-80-მლ/წთ ცვლილება 190°C -ზე გავლენას ახდენს ნარევის ამ კომპონენტების შეკავების დროზე. ოპტიმალურად შეიძლება ჩაითვალოს აირ-მატარებლის სიჩქარე 30 მლ/წთ, რომლის დროსაც ცის-, ტრანს-ფორმების დაყოფის კოეფიციენტი $\delta = 0,95$.

მინის ქრომატოგრაფიული სვეტის ნაცვლად მეტალური სვეტების გამოყენება იწვევს ქრომატოგრაფიული პიკების დეფორმაციას.

ანალიზის ოპტიმალურ პირობებში მიღებული ქრომატოგრაფიული სვეტის თეორიული თეფშების რიცხვი $N = 915$ [6] ანალიზის ხანგრძლიობა 15-20 წთ.

ნახაზზე 1 მოცემულია ოპტიმალურ პირობებში ევგენოლის და იზოევგენოლის ნარევის ანალიზის ქრომატოგრამა.



ნახ.1. ევგენოლის და იზოევგენოლის ნარევის ქრომატოგრამა. ქრომატოგრაფიული შევსებული სვეტი (3მ X 3მმ) 5% სილიკონი SE-30 ქრომატონ N-AW-ზე. სვეტის ტემპერატურა 190°, აირ-მატარებელი - ჰელიუმი. 1. ევგენოლი, 2. ცის-იზოევგენოლი, 3. ტრანს-იზოევგენოლი.



Е.ЛЕОНИДЗЕ, Т.АЛАВИДЗЕ, А.ДОЛИДЗЕ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭВГЕНОЛА И ИЗОЭВГЕНОЛА

Резюме

Разработан метод хроматографического анализа смеси эвгенола, цис- и транс-изоэвгенолов на ГЖ хроматографе CHROM - 5 с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянной колонки (3м X 3мм), наполненной хроматоном N-AW (размером зерен 0,16-0,20 мм), неподвижной фазой (силикон SE-30) в количестве 5% от массы. Оптимальные условия: газ-носитель – гелий, скорость потока - 30 мл/мин, температура испарителя - 190°C.

Указанные условия обеспечивают разделение цис-транс-изомеров изоэвгенола ($\delta = 0,95$).

E.LEONIDZE, T.ALAVIDZE, A.DOLIDZE

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF EUGENOL AND ISOEUGENOL

Summary

A chromatographic method has been developed for the separation of the mixture of eugenol, cis- and trans-isoeugenol. The analysis was carried out on a gas-liquid chromatograph CHROM-5 with a flame ionization detector using a glass column (3m X 3mm) filled with Chromaton N-AW (grain size 0,16-0,20 mm), stationary phase silicon SE-30 in amount of 5% by mass. The optimal conditions are as follows: gas-carrier – helium, flow-rate-30 ml/min, the evaporator temperature-190°C. These conditions promote chromatographic fraction of cis-, trans-isomers of isoeugenol - $\delta = 0,95$.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Попуденный А.В., Сотник В.Ф., Хланцов Е.Е. Эфиромасличные и лекарственные растения, М.: Колос, 1979.
2. Сборник статей по эфиромасляным культурам и эфирным маслам - Труды Сухумской станции эфиромасляных культур.
3. Горяев М., Плива И. Методы исследования эфирных масел - Алма-Ата, АН Каз.ССР, 1962.
4. Демьянов Н.Я., Нилов В.И., Вильямс В.В. Эфирные масла, их состав и анализ. Госхимтехиздат, 1933.
5. ГОСТ 14618.5 - 78
6. Видергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Наука, 1978.



შპს 547.514.71 4 543.544

მ. ბუზარიაშვილი, ლ. ტაბიაშვილი, თ. ალავიძე, ა. ლოლიძე

მეთილციკლოპენტენების იზომერებისა და ციკლოპენტენის ნარევის ქრომატოგრაფიული ანალიზი

ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების და მონომერების სინთეზის ხელმისაწვდომი ქიმიური ნედლეულის მიღების მიზნით ადრე შემუშავებული იყო ციკლოპექსენოლიდან მეთილციკლოპენტენების მიღების ერთ სტადიანი მეთოდი [1]. ამასთან ერთად შეიქმნა სიძნელეები მეთილციკლოპენტენების იზომერებისა და ციკლოპექსენის ნარევის ანალიზის მეთოდის დამუშავებაში. ამიტომ შესრულებულია სამუშაო აღნიშნული ნარევის ქრომატოგრაფიული ანალიზის პირობების შესარჩევად.

კვლევა მიმდინარეობდა LXM-80 ტიპის უნივერსალურ ქრომატოგრაფზე ალურ-იონიზაციური დეტექტორით. ქრომატოგრაფიულ სვეტებზე გამოყენებული იყო უჟანგავი ფოლადის მილები 3 მმ დიამეტრით და 2-დან 5 მ-მდე სიგრძით. აღსორბენტებზე გამოყენებულია სხვადასხვა ფრაქციული შედგენილობის ხეზასორბი-AW და ქრომატონი N-AW-DMCS, უძრავ თხევად ფაზებზე:

სილიკონი (SE-30), პოლიეთილენგლიკოლი (რეოპლექსი-400), პოლიეთილენგლიკოლადიპინატი (კმბა), ციკლოპექსანკარბოშევა (ცპშმ), კარბოვასი-6000.

ქრომატოგრაფიული ანალიზის მონაცემების საფუძველზე ნარევის თითოეული კომპონენტისათვის გამოთვლილი იყო შეკავების ხვედრითი მოცულობები (W), დაყოფის კოეფიციენტი k (სრული დაყოფის დროს), მ (არასრული დაყოფის დროს) და სვეტების თეორიული თეფშების რიცხვები [3,4].

აღნიშნული სორბენტების ქრომატოგრაფიული თვისებების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ 50-125°C ტემპერატურულ ინტერვალში ციკლოპენტენების ნარევის კომპონენტები ქრომატოგრაფიული სვეტიდან ელუირდებიან შემდეგი თანმიმდევრობით: 4-მეთილციკლოპენტენი, 3-მეთილციკლოპენტენი, 1-მეთილციკლოპენტენი და ციკლოპექსენი.

ქრომატოგრაფიული სვეტის გახურების ტემპერატურის გაზრდა უარყოფითად მოქმედებს კომპონენტების დაყოფის ხარისხზე. ამ დროს ელუირების თანმიმდევრობა არ ირღვევა. ციკლოპენტენების ასეთი ნარევის სრულყოფილი ქრომატოგრაფიული ანალიზი დაკავშირებულია 3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენების დაყოფის ხარისხზე. ტემპერატურის ზრდა იწვევს ამ ორი კომპონენტის შეკავების დროის გათანაბრებას და ეს კომპონენტები პრაქტიკულად არ იყოფა.

ნარევის კომპონენტების დაყოფის ხარისხზე დიდ გავლენას ახდენს უძრავი თხევადი ფაზის ბუნება. ქრომატოგრაფიული ანალიზის შედეგად გაზომილი იქნა ნარევი შემაგალი ნაერთების შეკავებითი დროები სხვადასხვა ქრომატოგრაფიულ სვეტებზე.

ქრომატოგრაფიულ სვეტში სორბენტად-ხეზასორბზე 15% კარბოვასი-6000 - ის გამოყენებისას 3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენების დაყოფის კოეფიციენტი $\delta=0,25$ (75°C და აირ-მატარებელის სიჩქარე 30 მლ/წთ), ტემპერატურის (100°C) გაზრდით 3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენები არ იყოფიან, ხოლო სვეტის



ტემპერატურის შემცირებით 50°C - მდე მათი დაყოფის კოეფიციენტი აირ-მატარებლის სიჩქარის ცვლილება (20 - 60 სმ³/წთ) უკეთეს შედეგს არ იძლევა.

ცხრილი 1

უძრავი ფაზის ბუნების გავლენა (ტემპერატურა 50°C, აირ-მატარებელი - ჰელიუმი, სიჩქარე 30 მლ/წთ.)

ციკლოლოფინების ნარევის კომპონენტები	შეკავების დრო, წმ				
	SE - 30	რეოპლექსი 400	პეგა	ცპკ	კარბოვაცქი 6000
1 - მეთილციკლოპენტენი	212	285	300	258	298
3 - მეთილციკლოპენტენი	152	172	186	143	190
4 - მეთილციკლოპენტენი	148	138	182	142	187
ციკლოპექსენი	432	328	365	315	410

სორბენტი ხეზასორბი - 15% ციკლოპექსანკარბომატით დამზადებულმა ქრომატოგრაფიული სვეტის გამოცდამ აჩვენა, რომ აირ-მატარებლის მუდმივი სიჩქარის (30 სმ³/წთ) პირობებში 50 - 100°C ტემპერატურულ ინტერვალში 3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენების შეკავების დრო ერთნაირია და ისინი ქრომატოგრაფიაზე ერთი პიკის სახით ჩაიწერება. აირ-მატარებლის სიჩქარის შემცირება დაყოფაზე არ მოქმედებს. სხვა ციკლოლოფინების დაყოფის ხარისხი მაღალია.

სორბენტი-ხეზასორბი დაფენილი 15% SE-30-ით დამზადებული ქრომატოგრაფიული სვეტის გამოცდისას 3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენის ნაწილობრივი დაყოფა იწყება 50°C-ზე, ტემპერატურის შემდგომი გაზრდა იწვევს ამ კომპონენტების ერთდროულ ელუირებას. აირ-მატარებლის შედარებით დაბალ სიჩქარეზე 20 - 30 სმ³/წთ აღნიშნული ციკლოლოფინების დაყოფის კოეფიციენტი $\alpha=0,5$ -მდე აღწევს.

ხეზასორბზე 15% პოლიეთილენგლიკოლადიპინატით შევსებულ სვეტზე საანალიზო ნარევის 50 - 100°C ტემპერატურულ ინტერვალში 3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენების სრული დაყოფა არ ხდება. ნარევის კომპონენტების დაყოფის კოეფიციენტები ტემპერატურის გაზრდით მცირდება. აირ-მატარებლის სიჩქარის შემცირება იწვევს შეკავების დროის მატებას. ამასთან 3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენების შეკავების დროები თანაბრად იცვლებიან. ნარევის ამ კომპონენტების დაყოფის კოეფიციენტი $\alpha=0,55$ -ს აღწევს.

ქრომატოგრაფიული სვეტის (ხეზასორბი 15%, რეოპლექსი - 400) 50 - 100°C ტემპერატურაზე გამოცდისას ხდება ციკლოლოფინების ნარევის თვისობრივი დაყოფა. ამასთან 3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენის დაყოფის კოეფიციენტი $\alpha=0,12$. აირ-მატარებლის სიჩქარის შემცირებისას 20 სმ³/წთ-მდე სვეტის ეფექტურობა გაიზარდა. გამოთვლილი იქნა ამ სვეტზე ბინარული ნარევების დაყოფის კოეფიციენტები.

3-მეთილ და 4-მეთილციკლოპენტენების დაყოფის ხარისხისა და საერთოდ ციკლოლოფინების ნარევის ქრომატოგრაფიული ანალიზის სრულყოფის მიზნით გამოთვლილი იქნა ქრომატოგრაფიული სვეტის თეორიული თევშების რიცხვი, რომელიც საჭიროა 4-მეთილ და 3-მეთილციკლოპენტენის სრული დაყოფისათვის. გამოკვლეული 2-8-იანი ქრომატოგრაფიული სვეტის სორბენტი ხეზასორბი 15%, რეოპლექსი 400 თეორიული თევშების რიცხვი 775-ის ტოლია. იმისათვის რომ

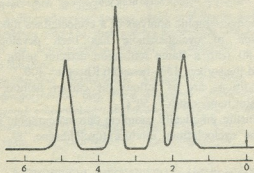
მოხდეს მეთილციკლოპენტენების ამ ორი იზომერის სრული დაყოფა საქიროა 215/ თეორიული თევზის რიცხვის მქონე ქრომატოგრაფიული სვეტის დამზადების შემდეგ მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია ქრომატოგრაფიული სვეტის მინიმალური სიგრძე, რომლის დროსაც მოხდებოდა ამ ნარევის დაყოფა. აღნიშნული გათვლების შედეგად ქრომატოგრაფიული სვეტის სიგრძე აღმოჩნდა 276 სმ.

ცხრილი 2

ციკლოოლენების ბინარული ნარევის დაყოფის კოეფიციენტები (k, მ) სორბენტზე ხეზასორბ - AW - 15% რეოპლექსი - 400

კომპონენტები	სვეტის ტემპერატურა, °C			
	50	75	100	125
მეთილციკლოპენტენი ციკლოპექსენი	2,80	2,50	2,80	1,15
1-მეთილციკლოპენტენი-3- მეთილციკლოპენტენი	1,52	1,37	2,08	0,95
1-მეთილციკლოპენტენი-4- მეთილციკლოპენტენი	1,55	2,42	2,12	0,97
3-მეთილციკლოპენტენი-4- მეთილციკლოპენტენი	0,77	0,53	0,37	0,12

დამზადებულ იქნა 3 მეტრიანი ქრომატოგრაფიული სვეტი დიამეტრით 3 მმ, რომელშიც მოთავსდა სორბენტი 28 სმ²-ის რაოდენობით. დამზადებულ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე მოვახდინეთ ციკლოოლენების ქრომატოგრაფიული ანალიზი. აღმოჩნდა, რომ 4-მეთილ და 3-მეთილციკლოპენტენების დაყოფის კოეფიციენტი 98%, რაც ნიშნავს, რომ ამ კომპონენტების დაყოფა პრაქტიკულად სრულია. ქრომატოგრამაზე ეს ორი პიკი არ გადაეფარება ერთმანეთს (ნახ. 1)



ნახ.1. ციკლოოლენების ნარევის ქრომატოგრამა.
ქრომატოგრაფიულ სვეტზე ხეზასორბი -
15%, რეოპლექსი - 400.

ამრიგად, ციკლოოლენების ნარევის, რომელიც მიიღება ციკლოპექსენოლის კატალიზური გარდაქმნის შედეგად, ქრომატოგრაფიული ანალიზისათვის შერჩეული იქნა ქრომატოგრაფიული სვეტი სორბენტით ხეზასორბი 15%, რეოპლექსი-400, რომლის გამოყენებითაც ხდება ციკლოოლენების ნარევი შემაგალი ყველა

კომპონენტის პრაქტიკულად სრულად დაყოფა. ქრომატოგრაფიულ ანალიზში აღნიშნული სვეტის გამოყენება საშუალებას იძლევა ჩავატაროთ მსხვილი ციკლოოლეფინების ნარევის როგორც თვისობრივი ასევე რაოდენობრივი ანალიზის საკმაოდ დიდი სიზუსტით.

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

შემოსულია 25.05.1993

M.C.БУЗАРИАШВИЛИ, А.Т.ТАТИАШВИЛИ, Е.Г.АЛАВИДЗЕ, А.В.ДОЛИДЗЕ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ ИЗОМЕРОВ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ И ЦИКЛОГЕКСЕНА

Резюме

Разработана методика хроматографического анализа смеси циклоолефинов, полученных каталитическим превращением циклогексанола, на универсальном хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором, с использованием колонки из нержавеющей стали (3м x 3мм), сорбент-хезасорб – 15% реоплекс-400. Оптимальные условия: газ-носитель – гелий, скорость потока – 30 мл/мин, температура испарителя – 50°C.

Указанные условия обеспечивают практически полное разделение всех компонентов, входящих в состав смеси циклоолефинов (циклогексен, 1-, 3- и 4-метилциклопентены).

M.BUSARIASHVILI, L.TATIASHVILI, T.ALAVIDZE, A.DOLIDZE

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF METHYL CYCLOPENTENE AND CYCLOHEXENE ISOMER MIXTURE

Summary

A procedure of chromatographic analysis of a cycloolefines mixture obtained from catalytic transformation of cyclohexanole has been developed on universal chromatograph LXM-80 with a flame ionization detector using a stainless - steel column (3mx3mm) and the sorbent 15%-hesasorb Rheoplex-400.

The optimum conditions are as follows:gas carrier–helium, the flow rate – 30 ml/min, the evaporator temperature – 50°C.

These conditions ensure practically complete chromatographic fractionation of all the components of the cycloolefines mixture (cyclohexene, 1-, 3- and 4-methyl cyclopentenes).

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Цицишвили Г.В., Долидзе А.В., Баларджишвили Г.И., Татиашвили А.Т. Изв. АН ГССР, Сер. хим., 1990, т. 16, 2, с. 146-147.
2. Цицишвили Г.В., Долидзе А.В., Баларджишвили Г.И. Изв. АН ГССР, Сер. хим., 1986, т. 12, 4, с. 305 - 307.
3. Вигдергауз М.С. Расчёты в газовой хроматографии, 1978
4. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо - адсорбционная хроматография, М.: Наука, 1967.



ა. ლოლიძე, მ. კვამბარიაძე, თ. ალავეძე, ი. მიტაძე

მეთილციკლოპენტანკარბონმჟავის რთული ეთერების სინთეზი და ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა

აღრე ჩვენს მიერ დამუშავებული მეთოდით [1] მეთილციკლოპენტანკარბონმჟავა მიიღება მეთილციკლოპენტენების კარბონილირებით. მეთილციკლოპენტენების ერთსტადიანი სინთეზი ციკლოპექსანოლის დეჰიდრატაცია - იზომერიზაციით ასევე დამუშავებულია [2]. ამგვარად შესაძლებელი შეიქმნა ხელმისაწვდომი ორგანული ნედლეულიდან მივიღოთ სხვადასხვა რთული ეთერები ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების სინთეზის მიზნით. პირველყოფისა ჩატარდა მეთილციკლოპენტანკარბონმჟავისა და ქლოროფოსის რთული ეთერის მიღება, ინსექტიციდის თვისებების გაუმჯობესების მიზნით.

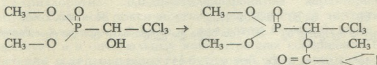
სასოფლო - სამეურნეო კულტურებისა და ტყის ნარგავობის ძირითადი მავნებლების წინააღმდეგ ფართოდ გამოიყენებოდა მაღალეფექტური ინსექტიციდი ქლოროფოსი, რომლის მოქმედი ნივთიერებაა - 1 - ჰიდროქსი - 2.2.2 ტრიქლორეთილ - 0,0 - დიმეთილფოსფონატი.

ადამიანისა და თბილისისხლიანი ცხოველებისათვის, დადგენილი ტოქსიკურობის კლასიფიკაციით ქლოროფოსი საშუალო ტოქსიკური ნივთიერებებს განეკუთვნება (ვირთხებისათვის ლეტალური დოზა - 400 - 900 მგ / კგ). შესაძლო ბლასტომოგენური მოქმედების გამო კი იგი საშიშროების მეორე კლასში შედის.

წარმოება ქლოროფოსს უშვებს ნაღობის სახით, რომელიც შეიცავს 80% მოქმედ საწყისს. ნაღობი ძნელად სცილდება ჰუერქვლს. სამუშაო ხსნარის დასამზადებლად აუცილებელია პრეპარატის დაქუცმაცება და თბილ წყალში გახსნა, რაც სავლე პირობებში მეტად გაძნელებულია. გარდა ამისა თერმული დამუშავებისას მოქმედი ნივთიერება ნაწილობრივ იშლება, რის გამოც მცირდება პრეპარატის ეფექტურობა. ამასთანავე მთელი ეს პროცედურა იწვევს იმ ადგილის დაბინძურებას, სადაც მზადდება სამუშაო ხსნარი.

აღნიშნული ნეგატიური თვისებების გათვალისწინებით აუცილებელი გახდა ქლოროფოსის მოდიფიცირება ისე, რომ მიგველო „რბილად“ მოქმედი ოთხეადი ნივთიერება, რომელიც თბილისისხლიანებისათვის ნაკლებ ტოქსიკური იქნებოდა და იგი შეეცვლიდა მორალურად უკვე მოძველებულ პრეპარატს.

ჩატარებულ იქნა ქლოროფოსის ეთერიფიკაცია მეთილციკლოპენტანკარბონმჟავით:



ქლოროფოსისა და მეთილციკლოპენტანკარბონმჟავას რთულ ეთერს პირაბრითად ეწოდა „კარბოქლოროფოსი“. ინსექტიციდური აქტივობის დადგენის შემთხვევაში, კლასიკური მეთოდის მიხედვით ჩატარდა მიღებული ნაერთის შედარებითი ბიოტოქსიკოლოგიური გამოცდა [3].

საექსპერიმენტო ბიომასალად გამოყენებული იყო საქართველოში ფართოდ გავრცელებული და დიდი ზიანის მომტანი მავნე მწერები: კლორადოს ხოჭო (კარტოფილისა და ძაღლყურძენასებრთა ოჯახის სხვა წარმომადგენელთა მავნებელი), ლობიოს მემარცვლია (პარაკოსან მცენარეთა მავნებელი), აღმოსავლური ნაყოფაშია (კურკოვანი და თესლოვანი ხეხილის მავნებელი), ფიჭვის პარკხვევია (ტყის ნარგაობის მავნებელი).

აღნიშნული მავნებლების ბუნებრივი პოპულაციების სხვადასხვა ფაზაზე პრეპარატის გამოცდამ თითქმის ერთნაირი შედეგები მოგვცა. ამის გამო წარმოდგენილ ნაშრომში ეფექტურობის მაჩვენებლები და მასთან დაკავშირებული სხვა პარამეტრები განხილულია კლორადოს ხოჭოს მაგალითზე.

მიღებული ციფრობრივი მონაცემების მათემატიკური დამუშავებით დადგენილია, რომ კარბოქლოროფოსი მაღალი ტოქსიკური ეფექტურობით ხასიათდება, მაგრამ ქლოროფოსთან შედარებით, როგორც ეფექტურობა, ასევე ბიოობიექტზე მისი მოქმედების სიჩქარე შედარებით ნაკლებია.

კარბოქლოროფოსის ტოქსიკურობის მაჩვენებლები წარმოდგენილია 1-ლ ცხრილში

ცხრილი 1

კარბოქლოროფოსის ტოქსიკურობა

პრეპარატის კონცენტრაცია მოქმედი საწყისის მიხედვით, %	კონცენტრაცია, მგ/ლ	ხოჭოების სიკვდილიანობა, ცალილობით	ხოჭოების სიკვდილიანობა, %	კონცენტრაცია, მგ/ლ	სიკვდილიანობა, %
0,04	400	300	85	2,6021	6,0364
0,03	300	300	62	2,4771	5,3055
0,02	200	400	48	2,3010	4,9498
0,01	100	400	23	2,000	4,2612
0,005	50	300	12	1,6990	3,8250
კონტროლი	0	200	0	—	—

ციფრობრივი მონაცემების გრაფიკულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ სასიკვდილო კონცენტრაციების (სკ) შესაბამისობა პრობიტებში შემდეგნაირად გამოიხატება:

სკ 16 - 4.0055; სკ 50 - 5.0000; სკ 84 - 5.9945

მიღებული პრობიტებით ნაპოვნია შესაბამისი კონცენტრაციების ლოგარითმული სიდიდეები:

სკ - 1619106 81; სკ 50 - 2.2900 195; სკ 84 - 2.6702 468:

განსაზღვრულია აგრეთვე სკ - 50 - ის ზედა და ქვედა ზღვრები და ცდომილების ზონა:

სკ 50 მგ/ლ - 195, ქვედა ზღვარი - 171, ზედა - 223, ცდომილების ზონა - 52.

ქლოროფოსისათვის შესაბამისად: 98 - 87 - 109 - 22.

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ კარბოქლოროფოსი ტოქსიკურობით გარკვეულად ჩამორჩება ქლოროფოსს, მაგრამ თანამედროვე ეკოლოგიური

მდგომარეობის გათვალისწინებით მცენარეთა დაცვაში მისი გამოყენება მიზანშეწონილია რიგი სხვა უპირატესობის გამო.

კარბოქლოროფოსის ფიტოტოქსიკურობის შესწავლამ საკითხი ამ პრეპარატის სასარგებლოდ გადაწყვიტა, რადგან იგი ოპტიმალურ კონცენტრაციებში სავსებო უვნებელია მცენარეებისათვის.

გარდა კარბოქლოროფოსისა მიღებულია მეთილციკლოპენტანკარბონმჟავის რთული ეთერები ნ - ბუთილის სპირტთან, იზობუთილის სპირტთან, მესამეულ ბუთილის სპირტთან, პენტაერიტრიტთან, ტრიბრომნეოპენტანოლთან.

მცენარეთა დაცვის ქიმიური საშუალებების საკავშირო ინსტიტუტის მონაცემებით მეთილციკლოპენტანკარბონმჟავის ნ - ბუთილის ეთერი ხასიათდება ზრდის რეგულირების თვისებებით (CO_2 - ის გამოყოფა - 33, უჯრედების სიმკვრივე 100, უჯრედების ხვედრითი სიმკვრივე - 160), მეთილციკლოპენტანკარბონმჟავის იზობუთილის და ტრიბრომნეოპენტანოლის ეთერები შედარებით ნაკლებად აქტიურები არიან.

რთული ეთერების სინთეზი მიმდინარეობდა შემდეგნაირად: თიონილქლორიდის 1,5 მოლს ემატებოდა წვეთობით დუღილამდე გახურებული (349 - 352 K) 1 მოლი ციკლომჟავა მორფეის პირობებში, შემდეგ სარეაქციო ნარევის აცხელებენ HCl - ის და O_2 - ის გამოყოფის შეწყვეტამდე. ქლორანჰიდრიდების გამოსავალი - 90%. მჟავის ქლორანჰიდრიდებს გამოხდის შემდეგ ემატებოდა სპირტის ეკვივოლური რაოდენობა, ნარევი ნელნელა ცხელდებოდა და ყოვნდებოდა 343 K-ზე HCl გამოყოფის შეწყვეტამდე. მიღებული რთული ეთერი ირეცხებოდა 10%-იანი NaOH-ის ხსნარით, შემდეგ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, შრებოდა $CaCl_2$ და გამოყენების წინ ხდებოდა გამოხდა.

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

შემოსულია 29. 07. 1993

А.В.ДОЛИДЗЕ, М.Г.КВАЧАНТИРАДЗЕ, Т.Г.АЛАВИДЗЕ, И.И.МИКАДЗЕ

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Синтезированы сложные эфиры метилциклопентанкарбонической кислоты с хлорофосом, н-бутиловым, изобутиловым, трет. бутиловым спиртами, а также пентаэритритом и трибромнеопентанолом.

Сложный эфир метилциклопентанкарбонической кислоты с 1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил-0,0-диметилфосфонатом характеризуется сравнительно низкой токсичностью, чем известный инсектицидный препарат - хлорофос. Вместе с тем, этот сложный эфир более мягко действует, а в оптимальных концентрациях совершенно безвреден для растений и теплокровных. Н-бутиловой эфир метилциклопентанкарбонической кислоты обладает рострегулирующими свойствами.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF ESTERS OF METHYLCYCLOPENTANECARBOXYLIC ACID

Summary

Esters of methylcyclopentanecarboxylic acid have been synthesized with chlorophos, N-butyl, isobutyl, tertiary butyl alcohols and with pentaerythritol and tribromoneopentanol, as well.

Ester of methylcyclopentanecarboxylic acid with 1-hydroxy-2,2,2-trichloroethyl-0,0-dimethyl-phosphonate is characterized by relatively low toxicity in comparison with the known insecticide preparation - chlorophos. Besides, the effect of this ester is milder and absolutely innocuous for plants and warm - blooded animals. N-butyl ester of methyl - cyclopentanecarboxylic acid exhibits certain growth control properties.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Лапидус А.Л., Пирожков С.Л., Дolidze А.В., Алавидзе Т.Г.* Изв. АН ГССР, сер.хим., 1984, т.10, N4, с.269 - 274.
2. *Цицишвили Г.В., Дolidze А.В., Баларджишвили Г.И., Татиашвили Л.Т.* Изв. АН ГССР, сер.хим., 1990, т.16, N2, с.146 - 147.
3. *Гар К.А.* Методы испытания токсичности и эффективности инсектицидов, 1963, с.93-97, 208-220.



УДК 547.345.615.281.

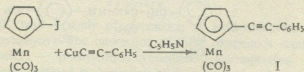
А.П.АСАТИАНИ, В.Т.РЦХИЛАДЗЕ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНИЛЭТИНИЛЦИМАНТРЕНА

Интерес к цимантрено и его производным вызван их особым структурным строением, а также возможностью практического использования [1]. Ранее нами были созданы интересные производные цимантрена, которые оказались эффективными антидетонаторами [2] и бактерицидами [3,4].

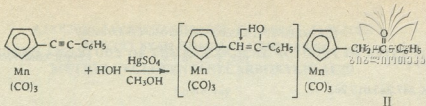
Целью данной работы являлось получение нового производного цимантрена, в котором ацетиленовая система непосредственно соединяется с циклопентадиенильным кольцом. Для осуществления синтеза этого соединения, нами было изучено взаимодействие йодцимантрена с фенилацетиленом меди в среде пиридина.

Установлено, что реакция протекает медленно и завершается в течение 20 ч. при кипячении. Протекание реакции контролировалось методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).



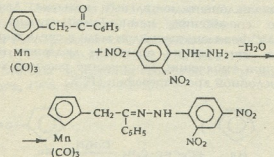
При сравнении процесса с аналогичной реакцией для йодферроцена [5] оказалось, что в нашем случае реакция идет медленнее, и вместе с тем уменьшается выход конечного продукта. Отсюда вывод, что реакционная способность йода в йодцимантрено ниже, чем в йодферроцене. Состав и строение полученного соединения установлены по данным элементного анализа и ИК спектров. В ИК спектре имеются полосы поглощения при 1960, 2040 см^{-1} ($-\text{CO}$ цимантрена), 3140 см^{-1} ($-\text{CH}$ цимантрена), 2950 см^{-1} ($-\text{CH}$ бензольного кольца), 2230 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$).

Для изучения реакционной способности в тройной связи и подтверждения строения соединения I, мы провели его каталитическую гидратацию. Реакцию проводили в метаноле, в присутствии катализатора HgSO_4 . Реакция завершилась в течение 8 часов при кипячении. Течение реакции контролировалось ТСХ.



В ИК спектре II имеются полосы поглощения при $1960, 2040 \text{ см}^{-1}$ (-CO цимантрена), $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ (-CH алифатическая), 1620 см^{-1} (-CO кето-группы) и отсутствует полоса поглощения при 2230 см^{-1} -C≡C- связи. Эти данные однозначно подтверждают строение II. Строение II было также подтверждено взаимодействием с 2,4-динитрофенилгидразином.

В результате реакции был выделен соответствующий гидразон—коричневые кристаллы, что указывает на наличие кетонной группы в соединении II.



Фенилэтинилцимантрен (I).

К раствору 8,6г йодцимантрена в 50 мл сухого пиридина прибавляли 8г фенилацетиленда меди в 50мл сухого придина, и для завершения реакции смесь кипятили в течение 20ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Охлажденную смесь переливали в стакан с водой (300мл). Экстрагировали эфиром. Экстракт промывали водой, 2N раствором NH_4Cl и еще несколько раз водой до нейтральной реакции и сушили над Na_2SO_4 . После отгонки эфира остаток, густое вещество, очищали адсорбционной хроматографией на колонке (адсорбент-силикагель лЛ 100/160, элюент-гексан). После удаления растворителя выпали белые кристаллы. Выход 2,4г (30%), т.пл. $83-84^\circ \text{ C}$. Найдено, %: С-63,14; 63,19; Н-2,94; 2,98. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3\text{Mn}$. Вгчисленно, %: С-63,16; Н-2,96.

I-цимантренил-2-фенил-2-этанон (II).

Смесь 1,2г фенилэтинилцимантрена и 0,5г HgSO_4 в 100мл метанола в 10мл воды кипятили в течение 8 ч. Смесь охлаждали, отфильтровывали, и осадок несколько раз промывали метанолом. После удаления растворителя остаток экстрагировали эфиром, промывали NaHCO_3 до нейтральной реакции и сушили над Na_2SO_4 . После удаления растворителя выделили (0,95г (75%)) вязкую массу кремового цвета.

Найдено, %: С-58,40; 58,42; Н-4,89; 4,85. $C_{16}H_{11}O_4Mn$. Вычислено, %: С-58,43; Н-4,87.



Тбилисский государственный университет им. И.Джавахишвили

Поступило 01.03.1994.

ლ.ასათიანი, ვ.რცხილაძე

ფენილეთინილციმანტრენის სინთეზი და ზოგიერთი გარდაქმნები

რეზიუმე

შრომა ეძღვნება იოდციმანტრენის ფენილეთინოლის საილენძის წარმოებულთან ურთიერთქმედების შესწავლას. მათი ურთიერთქმედების შედეგად მიღებულია ციმანტრენის ახალი წარმოებულ-ფენილეთინილციმანტრენი. ამ უკანასკნელის ჰიდრაციით კატალიზატორ $HgSO_4$ თანდასწრებით მიღებულია შესაბამისი ციმანტრენშემცველი კეტონი.

მიღებული ნაერთების აგებულება და შედგენილობა დადგენილია კვლევის ფიზიკური და ქიმიური მეთოდებით.

L.ASATIANI, V.RTSKHYLADZE

SYNTHESIS AND SOME CONVERSIONS OF PHENYLETHINYLCYMANTRENE

Summary

The paper deals with a study of interaction of iodocymantrene with cupric derivatives of phenylethynyl. The interaction of these compounds results in a new cymantrene derivative – phenylethynylcymantrene. Corresponding cymantrene-containing ketone was obtained by hydration of the phenylethynylcymantrene in the presence of catalyst $HgSO_4$.

The structure and composition of the substances obtained were established by physical and chemical methods of investigation.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1974.
2. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1983.
3. Асатиани Л.П., Ломтатиძე Ш.С. Сообщ. АН ГССР, 1987, 126, 2.
4. Асатиани Л.П., Ломтатиძე Ш.С. Сообщ. АН Грузии, 1992, 146, 1.
5. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена. М.: Наука, 1969.

УДК 547.918.914

М.Д.АЛАНИЯ, Л.Н.ГВАЗАВА, В.С.КИКОЛАДЗЕ

ТРИТЕРПЕНОВЫЙ ГЛИКОЗИД *ASTRAGALUS BUNGEANUS*

Из надземных частей растения *Astragalus bungeanus* Boriss.— астрагала бунговского, сем. Leguminosae L. ранее были выделены флавоноидные гликозиды [1]. При изучении других химических компонентов растения было выделено вещество тритерпеновой природы, выяснению структуры которого и посвящается настоящее сообщение.

Исследованное вещество является гликозидом с т.пл. 248-250°C, $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1705 cm^{-1} (COOH). С помощью полного кислотного гидролиза установлено, что соединение это производное олеаноловой кислоты [2], и в углеводной части гидролиза обнаружены L-рамноза и D-ксилоза. После восстановления и последующего ацетилирования гидролизата методом ГЖХ [3,4] идентифицировали ацетаты рамнита и ксилита в соотношении 1:1.

Для установления наличия ацилгликозидной связи вещество подвергли щелочному гидролизу [5]. В гидролизате сахарные остатки не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии замещения при C-28 карбоксильной группы олеаноловой кислоты. Подтверждение этому находим и в ИК-спектрах: полоса в области 1705 cm^{-1} в спектре гликозита не смещается после щелочного гидролиза. Таким образом, углеводная часть молекулы гликозида представляет собой биозу, связанную с агликоном по атому C-3.

Данные о структуре гликозида получены на основе анализа ^{13}C ЯМР-спектра, снятого в дейтеродиметилсульфоксиде (табл.1). Для сахаров с фуранозным размером оксидного цикла характерен сигнал от ядра C-4 в области δ 79+84 [6]. Единственный сигнал в спектре гликозида в близкой области δ 87,4 относится к резонансу ядра C-3 олеаноловой кислоты. Следовательно, все углеводные остатки — в пиранозной форме.

Для определения конфигурации гликозилирующих центров сахарных остатков проведено сравнение химических сдвигов их ядер углерода с таковыми модельных соединений (табл.2).

Для пиранозидов с манно-конфигурацией не наблюдается сигналов от аномерного ядра углерода C-1 ниже 104 м.д. Поэтому сигнал δ 104,5 приписан резонансу C-1' ксилопиранозного остатка. Величина химического сдвига этого ядра свидетельствует о β -конфигурации гликозидного центра D-ксилозы [9].

Критерием для определения конфигурации гликозидного центра в L-рамнозе служат величины химических сдвигов ядер C-3 и C-5. Сравнение данных спектра гликозида с данными для Me- α -L- и Me- β -L-рамнопиранозидов позволило приписать рамнопиранозидному остатку



в изученном соединении α -конфигурацию. Небольшое различие в δ -значениях ядер C-2+C-5 обусловлено как разными растворителями (ДМСО- d_6 и D_2O), так и разными заместителями (HuI_p - и Me-).

Таблица 1

^{13}C ЯМР спектральные данные гликозида (ДМСО, δ м.д., O – ГМДС)

Ядро углерода	Гликозид	Ядро углерода	Гликозид
1	39,4	22	32,7 ^a
2	25,8	23	27,2
3	87,4	24	16,1
4	38,5	25	15,1
5	55,1	26	16,7
6	17,9	27	25,4
7	32,0 ^a	28	178,5
8	38,5	29	32,5
9	47,0	30	22,5
10	36,2	Ксил-1'	104,5
11	23,3	Ксил-2'	77,8
12	121,4	Ксил-3'	76,3
13	143,7	Ксил-4'	70,3
14	42,0	Ксил-5'	65,4
15	27,1	Рам-1''	99,9
16	22,8	Рам-2''	69,8
17	45,6	Рам-3''	70,2
18	41,9	Рам-4''	71,9
19	45,3	Рам-5''	68,0
20	30,3	Рам-6''	17,8
21	33,3		

^a – отнесение взаимозаменяемо

Таким образом, исследованный гликозид представляет собой 3-О-[α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)- β -D-ксилопиранозид] олеаноловой кислоты и является гигантеозидом Д, выделенным из *Sephalaria gigantea* [10].

Экспериментальная часть

Для хроматографии исследованного гликозида и продуктов его расщепления использовали бумагу марки FN-II, пластинки с закрепленным слоем силикагеля марки КСК; для колонки – силикагель марки L100/160 мкм (ЧР) и следующие системы растворителей: хлороформ-метанол-вода (70:23;5:2) (А), хлороформ-метанол (10:1) (В), пиридин-бензол-бутанол-вода (3:5:1:3) (С); для обнаружения на хроматограммах тритерпеновых гликозидов и генинов применялся 25%-ный раствор фосфорновольфрамовой кислоты в метаноле, а для моносахаридов – анилинфталатный реактив. ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХ14-8МД на колонке 3% ECNSS на хромосорбе W (t ввода 120°, 4°C/мин). Спектры ^{13}C ЯМР снимали на приборе Bruker WP-60; ИК-спектры – на спектрометре UR-20 в таблетках KBr.

Кислотный гидролиз. 20 мг гликозида гидролизовали 2н H_2SO_4 в 50% метаноле при $100^\circ C$ в течение 8 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, выпавший в осадок агликон отфильтровывали, промывали водой и хроматографировали на ТСХ в системах А и В. Чистый агликон идентифицировали сравнением данных ТСХ, т.пл., $[\alpha]_D$ с таковыми достоверного образца олеаноловой кислоты [2]. Гидрализат нейтрализовали анионитом ЭДЭ-10П (HCO_3^- -форма), концентрировали и хроматографировали на бумаге (система С).

Таблица 2

Химические сдвиги ^{13}C углеводных остатков в гликозиде и модельных соединениях

Соединение	Углеводный остаток	Растворитель	м.д.					
			С-1	С-2	С-3	С-4	С-5	С-6
Ме- α -L-рамнопиранозид	—	D_2O	102,3	71,4	71,7	73,4	69,6	18,0
Ме- β -L-рамнопиранозид	—	D_2O	102,4	71,8	74,1	73,4	73,4	17,9
Гликозид	α -L-Rha _p	DMCO	99,9	69,8	70,2	71,9	68,0	17,8
Ме-2-0-(β -D-XyI _p)- β -D-XyI _p [8]	2-замещенный β -D-XyI _p	D_2O	104,9	81,8*	76,4	70,25	65,9	
Гликозид	β -D-XyI _p	DMCO	104,5	77,8*	76,3	70,3	65,4	

* Существенное различие в химических сдвигах ядра С-2 обусловлено различием в природе заместителей: β -D-XyI_p в модельном соединении и α -L-Rha_p — в гликозиде.

Получение ацетатов полиолов. 10 мг гликозида гидролизовали 1н HCl при 100° и упаривали. Остаток растворяли в 2 мл 50% водного метанола и восстанавливали $NaBH_4$ в течение 12 ч при 20° , обрабатывали катионитом (КУ-2, H^+ -форма), отфильтровывали и упаривали с метанолом. Высушенное вещество ацетиловали в смеси пиридина (2 мл) и Ac_2O (2 мл) 12 ч при 20° . Продукт экстрагировали хлороформом и упаривали. Полученные ацетаты полиолов идентифицировали методом ГЖХ сравнением с достоверными образцами.

Щелочной гидролиз. 10 мг гликозида растворяли в 5 мл 1% КОН, нагревали 2 ч при 100° , после чего реакционную смесь нейтрализовали катионитом (КУ-2, H^+ -форма), упаривали в вакууме, анализировали в системах А, В и С.

ASTRAGALUS BUNGEANUS-ის ტრიტერპენული გლიკოზიდი

რეზიუმე

საქართველოში მოზარდი *Astragalus bungeanus* Boriss.-ის მიწისზედა ნაწილიდან გამოყოფილია ტრიტერპენული გლიკოზიდი ლ.ტ. 248-250°C $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$, $v_{max}^{KBr} 1705 \text{ cm}^{-1}$ (COOH).

გლიკოზიდი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლებით, გარდაქმნის პროდუქტების და ^{13}C ბმრ-ის ანალიზით დახასიათებული იქნა, როგორც ოლეანოლის მჟავის 3-0- α -L-რამნოპირანოლ-(1 \rightarrow 2)- β -D-ქსილოპირანოზიდი ანუ გიგანტეოზიდი D.

M. ALANIA, L. GVAZAVA, V. KIKOLADZE

THE TRITERPENOID GLYCOSIDES OF *ASTRAGALUS BUNGEANUS*

Summary

From leaves and stems of *Astragalus bungeanus* Boriss. (Fabaceae) growing in Georgia glucoside has been isolated with m.p. 248-250°C, $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$, $v_{max}^{KBr} 1705 \text{ cm}^{-1}$ (COOH); acid splitting of the glucoside gave oleanolic acid and sugar - L-rhamnose and D-xylose (1:1). The glucoside has been identified as Giganteosid D (3-0- α -L- -D-Xylp - (1 \rightarrow 2)- β -D of oleanolic acid).

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Алания М.Д. Тезисы докл. I съезда фармацевтов Грузии. Тбилиси, 1978, 23.
2. Kemertelidze E.P., Gwazawa L.N., Alania M.D., Kikoladze V.S., Tsitsishvili V.G. J. of Natural products. Lloidia, 1992, 55, 217-220.
3. Byčunda I.H., Lindberg B., Svensson S. Acta Chem. Scand., 1967, 21, 7, 1801-1804.
4. Lönndren T., Pilotti A. Acta Chem. Scand., 1971, 25, 3 1144-1145.
5. Choi T.S., Woo W.S. Planta med., 1987, 53, 1, 62.
6. Gorin P.A., Mazurek M. Carbohyd. Res., 1976, 48, 2, 171-186.
7. Бакиновский Л.В., Балан Н.Р., Шашков А.С., Кочетков Н.К. Биоорган. хим., 1980, 6, 3, 464-467.
8. Kovac B., Hirsch T., Shashkov A.S., Usor A.I., Tarotsky S.V. Carbohyd. Res., 1980, 8, 5, 177-185.
9. Шашков А.С., Чижов О.С. Биоорган. хим., 1976, 2, 4, 437-497.
10. Звиадაძე ლ.დ., დეკანოსიძე გ.ე., დჯიკია ო.დ., კემერტელიძე ე.პ., შაშკოვ ა.ს. Биоорган. хим., 1981, 7, 5, 736-740.



УДК 547.944/945

А.Г.КИНЦУРАШВИЛИ, П.А.ЯВИЧ, В.Ю.ВАЧНАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ СУММЫ АЛКАЛОИДОВ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ВАСИЛИСТНИКА БУША (THALICTRUM BUSCHIANUM Kem. -N.th)

Алкалоиды растений рода Василистник – *Thalictrum* L. сем. лютиковых – *Ranunculaceae* характеризуются широким спектром биологического и фармакологического действия [1,2].

Настойка надземной части василистника вонючего – *Thalictrum foetidum* L. была предложена в научной медицине в качестве гипотензивного средства при гипертонической болезни I и II стадий [3].

В фитотерапии трава василистника малого *Thalictrum minus* L. входит в состав сбора, применяемого в качестве симптоматического средства, а также при переутомлении и истощении, при некоторых формах злокачественных опухолей. В лечебной практике выписывают и корень в виде порошка, либо в виде водного настоя [4].

По данным народной медицины различные виды василистника использовались в качестве средств с тонизирующей, мочегонной, жаропонижающей, ранозаживляющей и противоопухолевой активностями, стимуляторов кровообращения [5, 6].

По данным биологических и фармакологических исследований, проведенных в Институте фармакохимии им. И.Кутателадзе АН Грузии, алкалоиды василистника Буша и василистника холмового действуют на центральную нервную систему, в эксперименте показали антигистаминную активность. Исходя из указанного, нами в целях разработки технологии получения нового препарата был изучен процесс экстракции.

Исследовалось влияние ряда технологических параметров на степень извлечения суммы алкалоидов. Учитывая предлагаемую лекарственную форму, в качестве экстрагента была использована вода. Основные показатели по выходу сумм алкалоидов велись в пересчете на глауцин.

При изучении влияния температурного фактора на процесс экстракции использовался диапазон температур в интервале 20° – 70°, при соотношении фаз т/ж 1:10 и времени экстракции 2 часа. Судя по полученным данным (рис.1), наиболее целесообразно проводить экстракцию при температуре порядка 70°. Причем, по данным хроматографического контроля процесса при этом не происходит деструкция основных алкалоидов: глауцина, таликмина, О-метилталикберина, а суммарный экстракт практически не отличается от извлечения, получаемого методом настаивания этиловым спиртом (рис.2).

При исследовании кинетики процесса оказалось, что равновесия устанавливается в течение 2-х часов (рис.3).

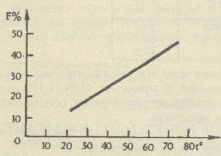


Рис. 1. Влияние температурного режима на степень извлечения суммы алкалоидов.

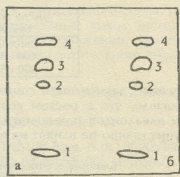


Рис. 2. Хроматограмма экстрактов. а — спиртовой экстракт; б — водный экстракт; 1 — 0-метилталикберин; 2 — таликмин; 3 — глауцин; 4 — аргемонин.

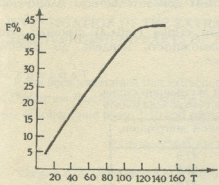


Рис. 3. Кинетика процессов извлечения суммы алкалоидов
 F — %, степень извлечения;
 t — время, мин

Изучение влияния дисперсности сырья на ход процесса экстракции показало, что изменение величины частиц в пределах 0,5-3,0мм практически не влияет на степень извлечения (табл.1). Как известно, подобный ход процесса возможен в случае так называемой пленочной кинетики, т.е., когда локализация алкалоидов происходит на поверхности экстрагируемого материала. Этот факт подтверждается и изучением влияния гидродинамического режима процесса на степень извлечения целевого продукта (табл.2). Судя по

полученным данным, изменение режима от настаивания до 120 об/мин практически не влияет на выход целевого продукта.

Таблица 1

Влияние степени дисперсности сырья на степень извлечения (F,%) суммы алкалоидов

Размер частиц, мм	F, %
до 0,5	43,0
от 0,5 — до 1,0	45,0
от 1,0 — до 3,0	47,0

Влияние гидродинамического режима процесса экстракции на степень извлечения суммы алкалоидов

Число оборотов мешалки	F, %
0 (настаивание)	45,0
100 об/мин	46,8
200 об/мин	47,5

Изучение зависимости соотношения фаз т/ж на ход процесса (табл. 3) показало, что с ростом соотношений в пределах (1:5)-(1:10) выход суммы алкалоидов повышается. Дальнейшее увеличение соотношения т/ж существенно не влияет на выход продукта.

Таблица 3

Влияние соотношения фаз "твердое тело/жидкость" на степень извлечения (F, %) суммы алкалоидов

Соотношение фаз т/ж	F, %
1:5	23,2
1:8	37,5
1:10	47,0
1:15	46,8

Этот факт также является косвенным доказательством пленочной кинетики процесса.

Исследование кратности экстракции сырья (табл.4) выявило, что четырехкратная экстракция дает возможность извлечь до 85-90% алкалоидов из сырья.

Таблица 4

Влияние многократной экстракции сырья на степень извлечения суммы алкалоидов

№ экстракции	F в данной экстракции, %
1	47,0
2	21,5
3	12,0
4	5,3
Итого	85,8

Все вышеуказанное позволило обработать оптимальный режим процесса экстракции: время процесса – 2 часа, температура – 65-70⁰, дисперсность сырья 0,5-3,0 мм, число оборотов мешалки 120 об/мин, соотношение т/ж = 1:10.

Процесс экстракции соответствует уравнению:

$$Y=90,2(0,436+0,180 t/ж) (1,065-0,2 T) (0,51+0,007t) (0,883+0,291d_3),$$



где $t/ж$ – соотношение фаз твердое/жидкое; T – время, ч; температура, °C; d_3 – степень измельчения растительного сырья, мм.

Уравнение позволяет определить оптимальный выход продукта с ошибкой не более 10-15% в относительном выражении, что вполне допустимо для расчетов процессов экстракции растительного сырья.

Институт фармакохимии им. И.Кутателадзе АН Грузии

Поступило 10.02.1994

ლ.ბ.კინტურაშვილი, პ.ა.იავიტჩი, ვ.ი.ვახნაძე

ბუშის მარჯას (*THALICTRUM BUSCHIANUM* Kem.-N.th.) მიწისზედა ნაწილებიდან ალკალოიდების ჯამის ექსტრაქციის პროცესის გამოკვლევა

რეზიუმე

დადგენილ იქნა, რომ ბუშის მარჯას მიწისზედა ნაწილებიდან ალკალოიდების ჯამის გამოწველილვა ხდება 70° წყლით 2 სთ-ის განმავლობაში, მყარი/თხევადი ფაზათა თანაფარდობისას 1:10, ნედლეულის ნაწილაკების ზომა 0,5-3,0 მმ.

L.KINTSURASHVILI, P.IAVITCH, V.VACHNADZE

INVESTIGATION OF THE EXTRACTION OF ALKALOID SUMMS FROM THE OVERGROUND PARTS OF *THALICTRUM BUSCHIANUM* Kem.-N.th.

Summary

It has been ascertained that extraction of alkaloid summs from the overground parts of *Thalictrum Buschianum* should be carried out for two hours at a temperature of 70°, a ratio of solid/liquid phase 1:10 and particle size 0,5-3,0 mm of the material.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Corgell G.A., Farnsworth N.R. Loydia*, 1977, vol.40, 1, p. 1-41.
2. *Herman E.H., Chadwick D.P. Toxicol. app. Pharmacol.*, 1973, vol.26, 1, p.137-147.
3. *Машковский М.Д. Лекарственные средства*. М.: Медицина, 1977, 1, 429.
4. *Гаммерман А.Ф., Кадаев Г.Н. Лекарственные средства*, М.: Высшая школа, 1975, с.172-173.
5. *Блинова К.Ф., Яковлева Г.П. Ботанико-фармакогностический словарь*. М.: Высшая школа, 1990, с.176.
6. *Дамиров Н.А., Прилишко Л.И., Шукюров А.З., Керимов Ю.Б. Лекарственные растения Азербайджана*, МААРИФ, 1988, с.144-145.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.547:543.544

Т.Г.АНДРОНИКАШВИЛИ, З.ВИТКЕВИЧ, Н.А.НАДИРАДЗЕ, Л.О.КИКНАДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Капиллярная газовая хроматография, разработанная Голеем в 50-х годах, является наиболее простым и эффективным методом анализа сложных смесей. В капиллярной хроматографии используются капилляры длиной в несколько десятков метров, разрешающая способность которых в 10-1000 раз выше, чем у обычных аналитических колонок с насадкой. Повышение разделительных свойств и эффективности капиллярных колонок является актуальной задачей для химиков-аналитиков [1]. При решении некоторых аналитических задач главную роль играет правильный подбор стационарных неподвижных фаз [2]. В последние годы большое внимание привлекают жидкокристаллические вещества, часть которых может быть использована в хроматографии для разделения смесей изомерных соединений [3,4].

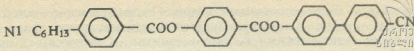
Специфичность взаимодействия жидких кристаллов с компонентами разделяемых смесей обусловлена не полярностью, а геометрией молекул веществ, входящих в состав как неподвижной, так и подвижной фаз [5].

Изучение жидких кристаллов развивается очень быстро по двум направлениям: по синтезу и по изучению их свойств и применению.

Наиболее часто в газовой хроматографии применяются нематические жидкие кристаллы, отличающиеся от прочих жидких кристаллов одноосной упорядоченностью, при которой молекулы выстраиваются таким образом, что их длинные оси параллельны друг другу [6].

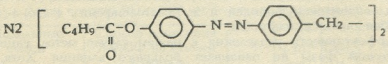
В настоящее время не существует теории, позволяющей предопределить, как поведет себя тот или иной жидкий кристалл в процессе хроматографического разделения. Очевидно, что для каждого вновь синтезируемого жидкого кристалла необходимо проводить отдельные исследования с целью установления возможности их применения в хроматографическом анализе.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы было проведение изысканий в указанном аспекте. Было изучено четыре жидких кристалла, синтезированных в Институте химии Военно-технической академии (Польша, г. Варшава), со следующими формулами и температурами мезофазы:



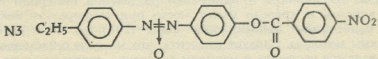
п-(4'-гексилбензоилокси) - 4'' - 4''' - бензоилнитрилбензоилокси)/фенилен

K 100 S 200 N 300 I



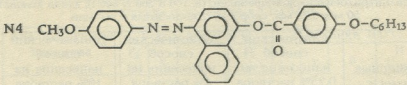
-би(4-пентоксикарбонил-4'-метиленазобензен)

K 165 S 184 N 303 I



-4-этил-4'-п-нитробензоил- NNO-азоксибензен

K 132 N 270 I



-I-(метоксифенил-4'-азо)-4-(4''-гексилоксибензоилокси)нафтален

K 131-133 N 204,5-205 I,

где К - кристаллическое состояние жидкого кристалла (ЖК),

N - нематическая мезофаза,

S - смектическая мезофаза,

I - изотропная жидкость.

Первый жидкий кристалл по строению молекулы, по-видимому, может быть отнесен к фениловым эфирам бензоилоксибензойных кислот, второй и четвертый - азосоединениям, а третий - азоксисоединениям.

Изучаемые жидкие кристаллы наносились на внутренние стенки стеклянной капиллярной колонки длиной 50 м, с внутренним диаметром 0,25 мм. Внутренняя поверхность стеклянной капиллярной колонки предварительно была обработана 1% раствором фтористого водорода, 1% раствором едкого калия и 14% раствором аммиака. Затем колонка

промывалась дистиллированной водой. После предварительной обработки на стенки капилляра наносили стационарную фазу двумя способами: статическим и динамическим. Статическим методом жидкий кристалл наносился из 0,25% раствора в диметилформамиде ($t_{кип} - 153^{\circ}\text{C}$); а динамическим методом – из 4% и 10%-ных растворов в диметилформамиде. Изучено разделение изомерных смесей ксилолов и крезолов.

Опыты показали, что из изучаемых жидких кристаллов для целей хроматографического анализа в качестве неподвижной фазы пригодны только жидкие кристаллы: 1. п/(4'-гексилбензоилокси)-(4"-4'''-бензоилнитрилбензоилокси)/фенилен и 2. I-(метоксифенил 4'-азо)-4-(4"-гексилбензоилокси) нафтаден.

На эффективность разделения в нашем случае метод нанесения стационарной фазы не оказывает большого влияния. Хотя, при использовании динамического метода нанесения достигается лучшее разделение модельной смеси (табл.1), что, по-видимому, можно объяснить большим количеством неподвижной фазы, нанесенной на стенки капилляра.

Как видно из таблицы 1, наилучшее разделение бинарной смеси изомеров ксилола и крезола имеет место при температуре колонки 160°C , с нанесением неподвижной фазы (НФ) из 10% раствора динамическим методом. Следует отметить, что м-, п- и о-изомеры ксилолов разделяются частично, а изомеры крезолов – почти полностью.

Таблица 1

Влияние способа нанесения неподвижной фазы на стенки капилляра на её разделительную способность – К. ЖКНФ № 1 -п/(4'-гексилбензоилокси)-(4"-4'''-бензоилнитрилбензоилокси)/фенилен, (К 100 S 200 N 300 I), длина колонки 50 м x 0,25 мм; скорость газа-носителя 1 см³/мин

Бинарные смеси	Статический способ нанесения из 0,25% раствора			Динамический способ нанесения из 4% раствора			Динамический способ нанесения из 10% раствора		
	$t_k, ^{\circ}\text{C}$			$t_k, ^{\circ}\text{C}$			$t_k, ^{\circ}\text{C}$		
	140	160	180	140	160	180	140	160	180
м-ксилол, п-ксилол	–	–	–	–	–	–	–	0,2	–
м-,п-ксилол, о-ксилол	0,6	0,8	2,5	1,1	1,2	1,5	2,2	1,5	1,3
бензол, о-крезол	2,3	2,0	1,1	3,5	2,3	1,5	4,5	6,0	3,7
о-крезол, п-крезол	0,3	0,5	0,3	0,9	1,4	1,0	1,8	2,2	1,5
п-крезол, м-крезол	–	–	–	–	–	–	–	0,8	–

Чтобы оценить чистоту разделения анализируемых модельных смесей, были рассчитаны критерии равномерности взятых смесей (Δ) и коэффициенты быстродействия (λ) [7], а также длина колонки,

необходимая для получения коэффициента разделения $L_{(K-1)}$, и соответствующая продолжительность анализа $t_{(K-1)}$. Данные приведены в таблице 2, где видно, что большое количество НФ способствует более равномерному распределению пиков модельных смесей на картограмме, и полное разделение смесей изомеров достигается быстрее на более коротких колонках.

Т а б л и ц а 2

Критерий равномерности $\bar{\Delta}$, коэффициенты быстродействия λ , длина колонки и время анализа, необходимые для полного разделения модельных смесей на ЖКНФ: п/(4'-гексилбензоилокси)-(4"-4"-бензоилнитрилбензоилокси)/фенилене. Длина колонки 50 м x 0,25 мм; температура колонки 160°C

Модельные смеси	Способ нанесения ЖКНФ на стенки колонки	$\bar{\Delta}$	λ ($\cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹)	$L_{(K-1)}$, м	$t_{(K-1)}$
Смесь ксилолов (3-компонентная система)	из 0,25%-го раствора	0,02	0,48	250	6 мин 5 с
	из 10%-го раствора	0,08	1,84	78	2 мин
Смесь крезолов в бензоле (4-компонентная смесь)	из 0,25%-го раствора	0,03	0,22	200	9 мин 33 с
	из 10%-го раствора	0,09	1,18	78	2 мин 40 с

Таблица 3

Величины времен удерживания, асимметричности отдельных соединений, числа т.т. и ВЭТТ при разных температурах нагрева колонки. Динамический способ нанесения ЖК: п/(4'-гексилбензоилокси)-(4"-4"-бензоилнитрилбензоилокси)/фенилена из 10% раствора в диметилформамиде, длина колонки 50 м x 0,25 мм, скорость газа-носителя 1 см³/мин

Анализируемые вещества	t^0 колонки 140°C				t^0 колонки 160°C			
	t'_R (с)	v	n	H (мм)	t'_R (с)	v	n	H (мм)
о-ксилол	85	0,8	2350	21	85	1,0	3757	13
п-ксилол	80	1,0	3328	15	70	1,0	2548	19
м-ксилол	80	0,8	3328	15	65	1,0	2197	22
бензол	92	0,9	2238	22	82	0,9	3496	14
о-крезол	140	0,7	1300	38	100	0,9	1967	25
м-крезол	167	0,9	1365	37	123	0,9	1300	38
п-крезол	165	1,0	1380	36	118	1,0	1253	40

Расчет асимметричности пиков и эффективности колонки [8] показал, что изучаемая неподвижная фаза наиболее оптимальна в смектической мезофазе, а выше 200°C при переходе в нематическую мезофазу теряет свою селективность и разделительную способность (табл.3).

Изучение разделительных свойств ЖК №4 1-(метоксифенил-4'-азо)-4-(4''-гексилоксибензоилокси)нафталена показало, что на этой фазе частично разделяются только изомеры крезола при нанесении НФ на стенки капилляра из 10% раствора динамическим методом, при температуре 130-150°C.

В итоге следует отметить, что ЖКНФ п/(4'-гексилбензоилокси)-(4''-4'''-бензоилнитрилбензоилокси)/фенилен в смектической мезофазе дает наиболее удовлетворительные результаты при разделении смеси ксилола и крезола. Это, по всей вероятности, можно приписать более высокой упорядоченности молекулярных структур в смектической мезофазе, чем в нематической. Жидкий кристалл 1-(метоксифенил-4'-азо)-4-(4''-гексилоксибензоилокси)нафтален как неподвижная фаза позволяет только частично разделять изомеры крезола.

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

Поступило 25.06.1995

თ.ანდრონიკაშვილი, ჯ.ვითკევიჩი, ნ.ნადირაძე, ლ.კიკნაძე

ჯოგინათი თხევადი კრისტალის ქრომატოგრაფიული თვისებების კვლევა

რეზიუმე

კაპილარული ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით შესწავლილ იქნა ქ. ვარ-შავის სამხედრო-ტექნიკური აკადემიის ქიმიის ინსტიტუტში სინთეზირებული ოთხი თხევადი კრისტალის ქრომატოგრაფიული თვისებები.

კაპილარული სვეტის კედლებზე უძრავი თხევადი ფენის დაფენა ხდებოდა სტატიკური და დინამიური მეთოდის დახმარებით. საანალიზოდ გამოყენებულ იქნა ქსილოლების და კრეზოლების მოდელოური ნარევები. აღმოჩნდა, რომ დაფენის მეთოდი უძრავი ფაზების დაყოფის უნარიანობაზე საგრძნობ გავლენას არ ახდენდა, თუმცა დინამიური მეთოდის გამოყენებით ფაზის დაფენისას მოდელოური ნარევები უკეთესად იყოფიან, რაც შეიძლება აიხსნას უძრავი ფაზის მეტი რაოდენობით სტატიკურთან შედარებით.

ცდების შედეგად დადგინდა, რომ შესწავლილი ოთხი თხევადი კრისტალიდან ქრომატოგრაფიული მიზნებისათვის შეიძლება იქნას გამოყენებული მხოლოდ ორი მათგანი: 3-(4'-ჰექსილბენზოილოქსი)-(4''-4'''-ბენზოილნიტრილბენზოილოქსი)/ფენილენი და 1-(მეტოქსიფენილ-4'-აზო)-4-4'''-ჰექსილოქსიბენზოილოქსი)ნაფტალენი.

T.ANDRONIKASHVILI, Z.VITKEVICH, N.NADIRADZE, L.KIKNADZE

THE STUDY OF CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF SOME LIQUID CRYSTALS

Summary

The chromatographic properties of four liquid crystals, synthesized at the Institute of Chemistry of the Military-Technical Academy (Warsaw, Poland) were studied by capillary-gas chromatography.

The filling of the capillary columns with stationary phase was performed by static and dynamic methods. Cresol and xylene mixtures were used in tests. The methods of



filling were found to have little effect on separation capacity of stationary phases, though the mixtures are separated readily upon application of the dynamic method of filling.

By the experiments was established that only two liquid crystals may be used as stationary phases for separation of some isomer mixtures.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Дженингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. М.: Мир, 1980, 228.
2. Ногаре Н.Д., Джувет Р.С. Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966.
3. Witkievicz Z. J. of Chromatography, 251, 1982, 311-337.
4. Witkievicz Z. J. of Chromatography, 466, 1989, 37-87.
5. Андроникашвили Т.Г. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси: Мецниереба, 1982, с.24.
6. Жданова С.М. Жидкие кристаллы. М.: Химия, 1979.
7. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978, с.30.
8. Пецев Н., Коцев И. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987, 260.



შპს 587:312:541:123

ზ.სილაგონიძე, მ.მატუშვილი, მ.გარჩილაშვილი

კარბინის ადსორბციული თვისებების შესწავლა მიკროკალორიმეტრიული მეთოდით

უკანასკნელი სამი ათეული წლის განმავლობაში მკვლევართა განსაკუთრებული ყურადღება მიიპყრო ახალმა ნახშირბადსემცველმა ნივთიერებამ - კარბინმა. ზოგჯერ მას ალმასისა და გრაფიტის სახელების ანალოგიურად ნახშირბადის ახალ მოდიფიკაციად მოიხსენიებენ. კარბინი არის კონდენსირებული ნახშირბადის ახალი სტრუქტურული სახეობა. იგი შედგება მხოლოდ ნახშირბადის ჯაჭვებისაგან, რომლებიც შეფუთულია მხოლოდ ვან-დერ-ვალსური ძალების მეშვეობით. ჯაჭვი წრფივია, რადგანაც თითოეული ნახშირბადის ატომის ელექტრონული აღნაგობა აღიწერება Sp-ტალღური ფუნქციით ($-C\equiv C-$ ან $=C=C=$ პოლიკუმენლური ფორმა) [1,2] ასეთი ნახშირბადი თერმოდინამიკურად უფრო უმდგრადია, ვიდრე გრაფიტი ან ალმასი. კარბინის სახესხვაობები მრავალია, და მათ არ ახასიათებს მკაცრად განსაზღვრული კრისტალური ფორმა.

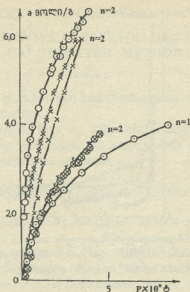
მიუხედავად იმისა, რომ კარბინის მიღების მეთოდების ძიებაში და მისი სტრუქტურის დადგენაში მრავალი მეცნიერია ჩართული [3,4], კარბინის ტერმოდინამიკური გამოყენებისადმი მიძღვნილი შრომები ძალზე მცირეა.

კარბინის ადსორბციული თვისებების გამოკვლევა პირველად განხორციელებული იქნა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში ფიზიკური ქიმიის კათედრაზე [5,6]. ამ ნაშრომებში მიკროკალორიმეტრიული მეთოდით შესწავლილ იქნა კარბინის ზედაპირის მიკროენერგეტიკული რელიეფი და დადგინდა იქნა ადსორბციული ცენტრების რამდენიმე სახეობა.

წინამდებარე ნაშრომში აღწერილია კარბინის ადსორბციული თვისებების, მისი ზედაპირის მიკროენერგეტიკული ბუნების კვლევის შედეგები.

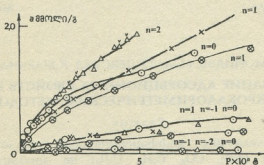
კვლევა ხორციელდებოდა ფრანგული ფირმა "Setaram" ტიპის მიკროკალორიმეტრზე $-29^{\circ}C$ ტემპერატურის პირობებში. ადსორბატებად გამოყენებული იყო ფუძე ბუნების ამიაკი, მეთანოლი - ნახშირბადის დიოქსიდი და აირადი ნახშირწყალბადები - პროპანი, ეთანი. ასეთი შერჩევა საშუალებას იძლევა ადსორბენტის ადსორბციული ცენტრების ბუნების გარკვევისა.

ამიაკის და ნახშირბადის დიოქსიდის ადსორბციის იზოთერმების განხილვა გვიჩვენებს, რომ ამიაკის ადსორბციის სიდიდე, წნევების მთელ უბანში, სჭარბობს ნახშირბადის დიოქსიდის ადსორბციის მნიშვნელობას (ნახ.1). ამიაკის ადსორბციის ასეთი ხასიათი კარბინის ადსორბციის ცენტრების მეთანოლი ბუნებით უნდა აიხსნას. თუ კარბინის რომელი ატომები ან ატომთა ჯგუფები წარმოქმნის ამ ადსორბციულ ცენტრებს, ამის გასარკვევად განხილული უნდა იქნეს პოლიაცეტილენის ელექტრონული სტრუქტურა. $Q = f(a)$ დამოკიდებულების იზოთერმის (ნახ.2) განხილვიდან ჩანს, რომ კარბინზე ამიაკის ადსორბციის დიფერენციალური სითბო მნიშვნელოვანი სიდიდეა - იგი გაცილებით აღემატება ნახშირბადის დიოქსიდის ადსორბციის სითბოს მნიშვნელობებს; ასეთი განსხვავება ამ სითბოებს შორის ხორციელდება ადსორბციის მთელ ინტერვალში. ამ იზოთერმებისათვის

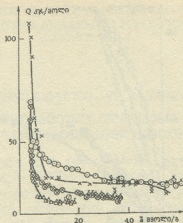


ნახ.1. აღსორბციის იზოთერმა (მაღალი წნევების უბანი)
 კარბინი - C_3H_8 ; \times კარბინი - C_2H_6 ; Δ კარბინი - NH_3 ; \diamond კარბინი - CO_2 ; \circ დესორბციის წერტილები

დამახასიათებელია ერთი საყურადღებო თავისებურება: ამიაკის აღსორბციის დიფერენციალური სითბოს მნიშვნელობა აღსორბციის ძალზე მცირე მნიშვნელობებისას 104,7 კჯ/მოლია და აღსორბციის 0,4 მმოლ/გ-მდე გაზრდით ეცემა 50 კჯ/მოლზე ნაკლებ სიდიდემდე. ეს გვიჩვენებს, რომ ენერგეტიკული თვალთახედვით წარმოდგენილია მეტად განსხვავებული აღსორბციული ცენტრები. აქტიური აღსორბციული ცენტრების რაოდენობა შედარებით მცირეა. კარბინში დიდი რაოდენობითაა წარმოდგენილი თითქმის ერთნაირი სიძლიერის 32-36 კჯ/მოლ აღსორბციის დიფერენციალური სითბოების შესაბამისი აღსორბციული ცენტრები.



ნახ.2. აღსორბციის იზომეტრია (მცირე და საშუალო წნევების უბანი)
 კარბინი - C_3H_8 ; \times კარბინი - C_2H_6 ; Δ კარბინი - NH_3 ; \diamond კარბინი - CO_2 ; \circ დესორბციის წერტილები



ნახ.3. ადსორბციის დიფერენციალური სითბოს იზოთერმა
კარბინი - C_3H_8 ; კარბინი - C_2H_6 ; x კარბინი - NH_3 ;
კარბინი - CO_2 ; დესორბციის წერტილები

ინტერესს იმსახურებს ნაჭერი ნახშირბადწყალბადების ჰომოლოგიური რიგის აირადი წევრების ეთანის და პროპანის ადსორბცია. კარბინზე (ნახ.1) წნევების შესწავლილ დიდ ინტერვალში უფრო დიდი მოლეკულური მასის პროპანის მოლეკულების ადსორბციის სიდიდეებს შორის განსხვავება მკვეთრია მაღალი წნევების უბანში, ვიდრე მცირე შევსებისას. სავარაუდოა, რომ არაპოლარული ბუნების ნახშირწყალბადების მოლეკულების ადსორბცია კარბინზე ხორციელდება დისპერსული ურთიერთქმედების ხარჯზე და მოლეკულაში შემავალი ატომების რიცხვის ზრდა გამაძლიერებლად მოქმედებს ამ ურთიერთქმედებაზე. ასეთი მოსაზრების სასარგებლოდ მეტყველებს ნახ.2, რომელზედაც წარმოდგენილია $Q = f(a)$ დამოკიდებულება „ C_3H_8 -კარბინი“ და „ C_2H_6 -კარბინი“ სისტემებისა.

თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახ.
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 14.07.1993

Ш.И.СИДАМОНИДЗЕ, М.МАТУШЕВСКАЯ, К.МАРЧИЛАШВИЛИ
ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАРБИНА
МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Впервые исследованы дифференциальные теплоты адсорбции различных газов (NH_3 , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8) на карбине. Полученные результаты показали, что адсорбент характеризуется в основном кислотными центрами. В случае неполярных адсорбатов адсорбция обуславливается дисперсионными силами между адсорбентом и адсорбатом.



A STUDY OF ADSORPTIVE PROPERTIES OF CARBIN BY MICROCALORIMETRIC METHOD

Summary

A study was first made of differential heat of adsorption of various gases (NH_3 , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8), measured on carbin.

The results obtained show, that the adsorbent is characterized mainly by acid centers. In case of nonpolar adsorbates, the adsorption is conditioned by dispersion forces between the adsorbent and the adsorbate.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Касаточкин В.И.* Сб. Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969.
2. *Сладков А.М., Коршак В.В.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1968.
3. *Carbynes.* Possible Outer Spaa Material Desiga News, 1979, v. 35, N 6
4. *Sammelson Z., Batra I.P.* Silid State Comm. 1980, v. 33, 817.
5. *Сидамонидзе Ш.И., Коршак В.В., Цицишвили Г.В., Матушевская М.Н., Кудрявцев Ю.П., Марчилашвили К.М.* Изв. АН ГССР, сер. химич., т.10, 3, 1984, 214.
6. *Сидамонидзе Ш.И., Матушевская М.Н., Марчилашвили К.М., Кудрявцев Ю.Н., Глonti Г.О.* Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по калориметрии в адсорбции и катализе. Новосибирск, 1989.

УДК 543.544

Ф.И.БРОУЧЕК, И.Ф.БРОУЧЕК, Я.Ф.БРОУЧЕК

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ

За последние годы достигнуты значительные успехи в синтезе и использовании комплексообразующих полимерных сорбентов в аналитических, технологических, экологических и других целях [1-14].

К сорбентам этого типа относятся химически активные органические полимеры гелевой, пористой или волокнистой структуры, содержащие жестко фиксированные на своей матрице ковалентной связью комплексообразующие функциональные группы (КФГ), включающие фрагменты органических реагентов или электронодонорные атомы, способные в оптимальных условиях образовывать обуславливающие селективность данного сорбента комплексы различной устойчивости с определенной узкой группой ионов металлов (или в идеальном случае – с ионами одного металла).

КФГ этих сорбентов могут содержать одну или несколько жестко фиксированных на матрице полимера функциональных группировок одинаковой или различной химической природы, в совокупности обладающих комплексообразующим действием по отношению к ионам определенных металлов.

Однако, несмотря на наблюдаемую за последние годы интенсификацию исследований по синтезу и применению комплексообразующих полимерных сорбентов, до настоящего времени не существуют физико-химические основы и общая феноменологическая теория выделения, концентрирования и разделения ионов металлов на этих сорбентах, базирующиеся на единой научной концепции о главном общем физико-химическом факторе, определяющем селективность и эффективность сорбции ионов металлов на полимерных сорбентах с жестко фиксированными на матрице КФГ в сорбционных системах "Ион металла – комплексообразующий полимерный сорбент". В последующем тексте такие системы в общем виде обозначаются $M^{z+}-RR_1$ (где M^{z+} – ион металла, R – полимерная матрица сорбента, R_1 – КФГ, жестко фиксированная на матрице).

Ранее были разработаны физико-химические основы и развита феноменологическая теория комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах (КСХ) [15-22].

В основу этой теории была положена выдвинутая [15,20] научная концепция константы устойчивости комплексов (образующихся, присутствующих или разрушающихся в конкретных хроматографических системах), как о главном физико-химическом



факторе, определяющем механизм, равновесие, селективность, кинетику, динамику и эффективность сорбционных процессов и хроматографического выделения, концентрирования и разделения ионов металлов в хроматографических системах "Ион металла-анионит, модифицированный ионообменно иммобилизованным лигандом", обозначаемых далее $M^{z+}-RL$ (где M^{z+} – ион металла, R^+ – полимерный катион матрицы анионита, L^- – ионообменно иммобилизованный на анионите относительно подвижный, неорганический или органический анионный лиганд).

По нашему мнению, концепция устойчивости комплексов является единой научной и методологической базой также и для разработки физико-химических основ и феноменологической теории выделения, концентрирования и разделения ионов металлов в сорбционных системах $M^{z+}-RR_1$.

В аспекте этой концепции сорбционные системы $M^{z+}-RR_1$ рассматриваются нами как один из видов хроматографических систем $M^{z+}-RL$, отличающийся от них жестким фиксированием КФГ ковалентной связью на матрице полимера-носителя и возможностью наличия в КФГ совокупности нескольких функциональных группировок различной химической природы, порознь или совместно обуславливающих различия в механизмах сорбции и десорбции на комплексобразующих полимерных сорбентах.

В зависимости от природы закрепленных на полимерной матрице КФГ, определяемой химическим составом, строением и сочетанием входящих в эти КФГ функциональных группировок, известные к настоящему времени комплексобразующие полимерные сорбенты подразделяются нами на две основные группы.

В первую группу включены полимеры, в состав КФГ которых в качестве функциональных группировок порознь или в различных сочетаниях входят остатки неорганических или органических кислот, а также хелатообразующие фрагменты комплексонов или реагентов других типов. КФГ таких полимеров в протонированной форме содержат ионогенно связанные, способные замещаться на ион металла ионы водорода, и одновременно являются носителями электронодонорных атомов, способных к комплексообразованию с ионами металлов в фазе сорбента. К этой группе относятся средне- и слабокислотные фосфорнокислотные и карбоксильные катионы, аминокарбоксильные и аминифосфорнокислые полиамфолиты [5, 6, 8, 13], поликомплексоны различных типов [5, 6, 11, 13], хелатообразующие полимеры других типов, например, типа ПОЛИОРГС и другие [9, 10, 14].

Сорбция ионов металлов на сорбентах первой группы в оптимальных интервалах pH происходит в результате одновременно протекающего ионного и координационного взаимодействия с функциональными группировками, входящими в состав КФГ.

Для сорбентов первой группы сорбционные системы общего вида $M^{z+}-RR_1$ обозначаются нами $M^{z+}-RXH_m$, где XH_m – это КФГ сорбента, включающая комплекснообразующие (хелатообразующие) группировки X^m , содержащие в общей сложности m ионогенно связанных ионов водорода, способных замещаться ионами металлов.

Ко второй группе нами относятся полимеры, в состав КФГ которых входят функциональные группировки, содержащие электронодонорные атомы, способные образовывать с ионами сорбируемых металлов координационные связи. В эту группу нами включены относящиеся к одному из видов комплекситов [8,12] моно- и полифункциональные низко- и среднеосновные аниониты (полимеризационного и поликонденсационного типов), в состав КФГ которых входят алифатические или гетероциклические аминогруппы низкой и средней основности. К этой группе относится также ряд содержащих различные аминогруппы хелатообразующих сорбентов, например, ХМС-8-АХ, некоторые сорбенты серии ПОЛИОРГС и другие [9, 10, 14].

Сорбция ионов металлов на сорбентах этой группы, как правило, происходит только в результате координационного взаимодействия с КФГ.

Для сорбентов второй группы сорбционные системы общего вида $M^{z+}-RR_1$ обозначаются нами $M^{z+}-RY$, где Y – это КФГ сорбента, функциональные группировки которой содержат атомы с электронодонорными свойствами и не содержат ионногенно связанные ионы водорода.

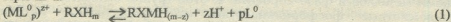
При разработке приведенных ниже схем основных механизмов сорбции в системах $M^{z+}-RR_1$ нами учитывались химизм и физико-химические условия образования и разрушения комплексов, pH среды, возможные состояния сорбируемых ионов металлов и КФГ сорбента, состав и определяемая константами устойчивости относительная устойчивость образующихся, присутствующих или разрушающихся в указанных выше системах комплексов, химическая природа КФГ.

1. Механизмы сорбции в системах $M^{z+}-RXH_m$

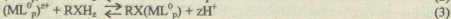
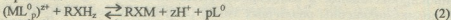
1.1 Сорбция катионных комплексов с нейтральными лигандами $(ML_p^0)^{z+}$.

Условия сорбции: константа устойчивости комплекса в растворе (K'_y) меньше константы устойчивости сорбируемого комплекса с КФГ сорбента (K_y); $pH < 7$; КФГ сорбента – в полностью протонированной форме.

При $m > z$:

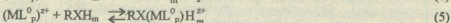
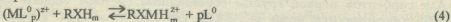


При $m = z$:



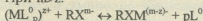
Условия сорбции: $K'_y < K_y$, $pH \ll 7$, RXH_m – карбоксильный или фосфорнокислый полностью протонированный по кислотным группировкам КФГ катионит или соответствующий полиамфолит.

При $m \geq z$ или $m < z$:

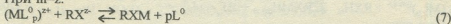


Условия сорбции: $K'_y < K_y$, $pH \geq 7$, кислотные группы КФГ сорбента полностью депротонированы.

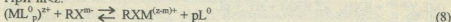
При $m > z$:



При $m = z$:

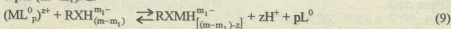


При $m < z$:

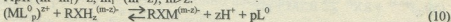


Условия сорбции: $K'_y < K_y$, $pH < 7$, кислотные группировки КФГ сорбента (полиамфолита, поликомплексона) депротонированы частично.

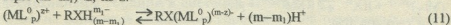
При $(m - m_1) > z$:



При $(m - m_1) = z$; $m_1 = (m - z)$; $m > z$:



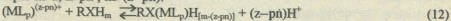
При $(m - m_1) < z$; $m > z$:



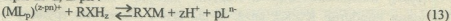
1.2. Сорбция координационно ненасыщенных катионных комплексов с анионными лигандами (L^n) состава $(ML_p)^{(z-pn)+}$.

Условия сорбции: $K'_y < K_y$, $pH < 7$, кислотные группы КФГ сорбента полностью протонированы.

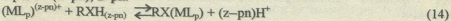
При $m > z$; $z > pn$; $m > (z - pn)$:



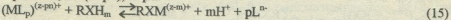
При $m = z$; $z > pn$:



При $m = (z - pn)$; $z > pn$:

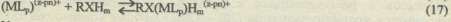
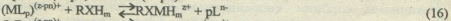


При $m < z$; $m < (z - pn)$; $z > pn$:



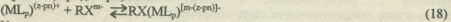
Условия сорбции: $K'_y < K_y$, $pH < 7$, RXH_m — карбоксильный или фосфорнокислый полностью протонированный по кислотным группировкам КФГ катионит или соответствующий полиамфолит.

При $m \geq (z - pn)$ или $m < (z - pn)$:



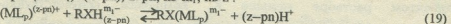
Условия сорбции: $K'_y < K_y$, $pH > 7$, кислотные группировки КФГ сорбента полностью депротонированы.

При $m > (z - pn)$; $z > pn$; $m > z$:



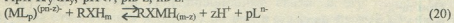
Условия сорбции: $K'_y < K_y$, $pH < 7$, кислотные группировки КФГ сорбента (полиамфолита, поликомплексона) депротонированы частично.

При $(m - m_1) = (z - pn)$; $z > pn$; $m > m_1$; $m > z$:

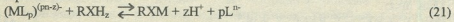


1.3. Сорбция координационно насыщенных анионных комплексов $(ML_p)^{(pn-z)^-}$.

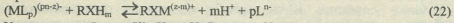
При $K'_y < K_y$; $pH < 7$; $pn > z$; $m > z$:



При $m = z$:

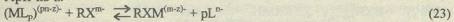


При $m < z$:

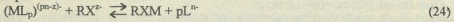


Условия сорбции: $K'_y < K_y$; $pH > 7$; $pn > z$. Кислотные группировки КФГ сорбента полностью депротонированы.

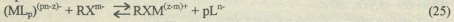
При $m > z$:



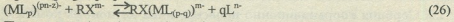
При $m = z$:



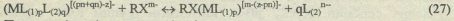
При $m < z$:



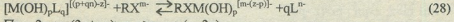
При $z = (p-q)n$; $p > q$:



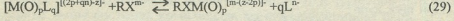
При $m > z$; $m > (z-pn)$; $m = z$; $(pn+qn) > z$:



При $p < z$; $(p+qn) > z$; $q \geq p$; $m > (z-p)$:

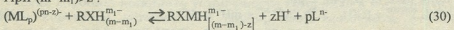


При $2p < z$; $(2p+qn) > z$; $q \geq p$; $m > (z-2p)$:



Условия сорбции: $K'_y < K_y$; $pn > z$; $m > m_1$; $pH < 7$, кислотные группировки КФГ сорбента (полиамфолита, поликомплексона) депротонированы частично.

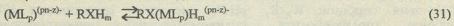
При $(m-m_1) > z$:



1.4. Сорбция координационно ненасыщенных анионных комплексов $(ML_p)^{(pn-z)^-}$.

Условия сорбции: $K'_y < K_y$; $pn > z$.

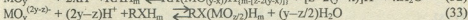
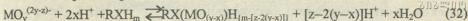
Механизмы сорбции координационно ненасыщенных анионных комплексов в рассмотренных в разделе 1.3 сорбционных системах описываются уравнениями типа (20) – (30). Сорбция комплексов такого вида при перечисленных в разделе 1.3 условиях может происходить также и по механизму их присоединения без разрушения к КФГ сорбента с образованием в фазе сорбента координационно насыщенных смешаннолигандных комплексов:



1.5. Сорбция некоторых оксоанионов из кислых растворов.

Условия сорбции: K'_y оксоаниона $MO_y^{(2y-z)^-}$ в контактирующем с сорбентом растворе меньше K_y комплекса соответствующего оксокаатиона $MO_{(y-x)}^{[z-2(y-x)]^+}$ или оксида $MO_{z/2}$ с хелатообразующими КФГ

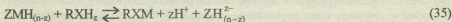
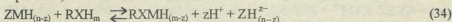
сорбента; $pH < 7$, $2y > z$, $y > x$, $z > 2(y-x)$, $m > [z-2(y-x)]$, кислотные группировки КФГ сорбента (полиамфолита или поликомплексона) полностью или частично протонированы:



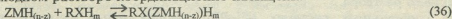
1.6. Сорбция нейтральных комплексов $ZMH_{(n-z)}$.

Условия сорбции: $K'_y < K_y$; $pH < 7$; нейтральные комплексы в растворе координационно насыщены.

При $n > z$; $m = z$:



Условия сорбции: $K'_y < K_y$, $n > z$, $pH < 7$, нейтральные комплексы в исходном растворе координационно насыщены.



2. Механизмы сорбции в системах $M^{2+} - RY$.

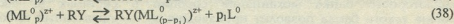
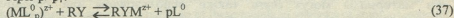
Один из вариантов механизма сорбции ионов переходных металлов на сорбентах выделенной нами второй группы и, в частности, на низко- и среднеосновных модифицированных ионообменно иммобилизованными анионными лигандами анионитах в комплексообразовательно-сорбционных хроматографических системах $M^{2+} - RL$ был рассмотрен нами ранее в виде соответствующей стехиометрической реакции [15].

Механизм сорбции ионов переходных металлов на депротонированных формах низко- и среднеосновных анионитов, являющихся одним из видов комплекситов, был рассмотрен в общем виде в [8,12] без учета стехиометрии реакций комплексообразования в фазе сорбента и состояния ионов металлов в исходном растворе.

Приведенные ниже в виде стехиометрических химических реакций механизмы сорбции в системах $M^{2+} - RY$ рассматриваются нами при общих для всех этих систем оптимальных условиях и при обязательном условии $K'_y < K_y$.

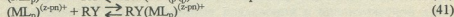
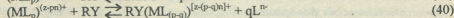
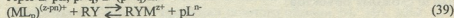
2.1. Сорбция катионных комплексов с нейтральными лигандами.

При $p > p_1$:



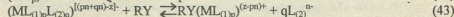
2.2. Сорбция катионных комплексов с анионными лигандами (L^n).

При $z > pn$; $p > q$; $z > (p-q)n$:



2.3. Сорбция анионных комплексов

При $pn > z$; $(pn+qn) > z$; $z > pn$:



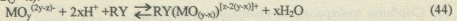


2.4. Сорбция некоторых оксоанионов из кислых растворов.

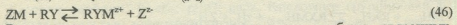
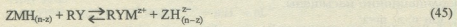
Условия сорбции: K_y оксоаниона $MO_y^{(2y-z)-}$ в растворе меньше K_y

комплекса соответствующего оксокатиона $MO_{(y-x)}^{[z-2(y-x)]+}$, $pH < 7$, $2y > z$, $y > x$,

$z > 2(y-x)$.

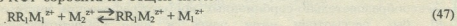


2.5. Сорбция нейтральных комплексов вида $ZMH_{(n-z)}$ и ZM .



Во всех рассмотренных выше механизмах сорбции, связанных с изменением знака или величины заряда КФГ, положительный или отрицательный заряд комплекса иона металла в фазе сорбента компенсируется зарядом соответственно анионов или катионов внешнего раствора.

В сорбционных системах $M^{z+}-RR_1$, сорбция ионов металлов из внешнего раствора на сорбентах, предварительно насыщенных ионами другого металла (M_1^{z+}), образующими с КФГ сорбента комплекс с K_y , меньшей, чем K_y комплекса сорбируемого иона металла (M_2^{z+}) с теми же КФГ, происходит по механизму вытеснения ионов M_1^{z+} ионами M_2^{z+} из КФГ сорбента по общей схеме:



при условии $K_y(R_1M_1^{z+}) < K_y(R_1M_2^{z+})$.

При сорбции смесей ионов различных металлов на полимерных сорбентах в системах $M^{z+}-RR_1$ последовательность и эффективность сорбции ионов отдельных металлов в статических и динамических условиях будет симбатна убыванию величин констант устойчивости (K_y) их комплексов с КФГ данного сорбента.

Приведенные в данной статье материалы, являясь одной из составных частей физико-химических основ и феноменологической теории функционирования комплексообразующих полимерных сорбентов в хроматографических системах $M^{z+}-RR_1$, подтверждают целесообразность и плодотворность применения концепции константы устойчивости комплексов [15,20] к этим системам.

Эти материалы могут быть также использованы для создания компьютерного банка механизмов сорбции в системах $M^{z+}-RR_1$. Наличие такого банка позволит производить целенаправленный выбор оптимальных хроматографических систем для эффективного выделения, разделения и концентрирования ионов металлов при анализе сложных объектов.



კომპლექსურ-სორბირებად პოლიმერულ სორბენტებზე ლითონთა
იონების სორბციის ძირითადი მექანიზმები

რეზიუმე

შემუშავებულია და აღწერილია სქემატური ქიმიური რეაქციების სახით კომპლექსურ-სორბირებად პოლიმერულ სორბენტებზე ლითონთა იონების სორბციის ძირითადი მექანიზმები. ამ მექანიზმების სქემები შედგენილია კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტების კონცეფციის ბაზაზე, ითვალისწინებენ განხილულ სისტემებში სორბციის პროცესების ქიმიზმს და წარმოადგენენ კომპლექსურ-სორბირებად პოლიმერულ სორბენტების ფუნქციონირების ფიზიკურ-ქიმიური საფუძვლების და ფენომენოლოგიური თეორიის ერთ-ერთ შემადგენელ ნაწილს.

სტატიაში მოყვანილი მასალა შეიძლება აგრეთვე გამოყენებულ იქნას სორბციის მექანიზმების კომპიუტერული ბანკის შექმნისათვის, რაც ხელს შეუწყობს კონკრეტულ ქრომატოგრაფიულ სისტემებში კონკრეტული ლითონების იონთა ნარეგების სორბციის მექანიზმების პროგნოზირებას, შერჩევას და ვარირებას ამ ლითონთა ეფექტური ქრომატოგრაფიული დაცილების ან კონცენტრირებისათვის რთული ობიექტების ანალიზის დროს.

F.BROUCHEK, J.BROUCHEK, J.BROUCHEK

**BASIC MECHANISMS OF SORPTION OF METAL IONS ON COMPLEXING
POLYMERIC SORBENTS**

Summary


Basic mechanisms of sorption of metal ions on complexing polymeric sorbents have been developed and described in form of schematic chemical reactions. Conception of stability constants of complexes has been assumed as a basis for these mechanisms.

These schemes with due consideration given for chemical aspects of sorption processes in the system, are the component part of the physico-chemical fundamentals of the functioning of complexing polymeric sorbents.

The information presented can be used for the creation of a computer bank on sorption mechanisms, which will, in particular chromatographic systems, promote a prediction of sorption mechanisms for metal-ion mixtures and their selection for the effective chromatographic separation of these metals in analyses of complex systems.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962.
2. *Гриссбах Р.* Теория и практика ионного обмена. М.: ИЛ, 1963.
3. *Осборн Г.* Синтетические ионообменники. М.: Мир, 1964.
4. *Самуэлсон О.* Ионообменные разделения в аналитической химии. М.Л.:Химия, 1966.
5. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны. М.: Химия, 1970.
6. *Херинг Р.* Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971.

- 
7. *Сенявин М.М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980.
 8. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (Комплекситы). М.: Химия, 1980.
 9. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982.
 10. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984.
 11. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии, ч.1,2. М.: Мир, 1985.
 12. *Копылова В.Д., Астанина А.Н.* Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987.
 13. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988.
 14. *Мясоедова Г.В., Швоева О.П., Антокольская И.И., Саввин С.Б.* В кн.: Аналитическая химия редких элементов. М.: Химия, 1988, с.147-154.
 15. *Броучек Ф.И.* Известия АН ГССР, серия хим., 1976, т.2, №4, с.295-304.
 16. *Броучек Ф.И.* Известия АН ГССР, серия хим., 1977, т.3, №2, с.103-109.
 17. *Броучек Ф.И.* Известия АН ГССР, серия хим., 1984, т.10, №1, с.20-29.
 18. *Броучек Ф.И.* Известия АН ГССР, серия хим., 1984, т.10, №3, с.167-174.
 19. *Броучек Ф.И.* Известия АН ГССР, серия хим., 1984, т.10, №3, с.216-219.
 20. *Броучек Ф.И.* Дисс. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.
 21. *Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В.* Известия АН Грузии, серия хим., 1993, т.19, № 3, 4, с. 246-251.
 22. *Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В.* Известия АН Грузии, серия хим., 1994/1995, т.20/21, №1-4, с. 92-99.



УДК 543.544

Ф.И.БРОУЧЕК, И.Ф.БРОУЧЕК, Я.Ф.БРОУЧЕК

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

В предыдущей статье [1] были приведены разработанные нами на базе выдвинутой ранее концепции константы устойчивости (K_y) комплексов [2,3] основные механизмы сорбции ионов металлов на комплексообразующих полимерных сорбентах двух выделенных нами типов – RX_n и RY , где R – полимерная матрица сорбента; X_n – комплексообразующая функциональная группа (КФГ) сорбента, жестко фиксированная ковалентными связями на матрице; X^m – комплексообразующие (хелатообразующие) группировки с ионогенно связанными ионами водорода; Y – КФГ, содержащие атомы с электронодонорными свойствами и не содержащие ионогенно связанные ионы водорода.

Десорбция из указанных выше типов комплексообразующих полимерных сорбентов ионов металлов, сорбированных по приведенным в [1] схемам, может быть в соответствии с концепцией константы устойчивости комплексов осуществлена в основном по механизмам вытеснения или разрушения комплексов в фазе сорбента: действием на эти комплексы растворами, содержащими более сильные, чем закомплексованные в фазе сорбента ионы металлов, акцепторы электронов – ионы водорода; использованием в качестве десорбентов растворов с концентрацией ионов водорода, равной величине pH декомплексобразования (DpH) для данного сорбированного комплекса; применением в качестве десорбентов растворов, содержащих ионы других металлов (вытеснителей), образующих с КФГ сорбента комплексы с величинами K_y , большими, чем K_y комплексов сорбированных ионов металлов; действием на комплекс иона металла с КФГ в фазе сорбента мономерным или жидким полимерным комплексообразующим реагентом, образующим с десорбируемым ионом металла комплекс с величиной K_y , большей, чем K_y комплекса этого иона металла с КФГ.

Ниже в виде стехиометрических уравнений химических реакций приводятся разработанные нами в свете концепции константы устойчивости комплексов основные схемы механизмов десорбции сорбированных по приведенным в [1] схемам ионов металлов из указанных выше двух типов сорбентов (M^{z+} – катион металла; L^0 , L^n , Z^n – соответственно нейтральные, анионные и хелатообразующие лиганды).

При разработке этих систем нами учитывались: химизм и физико-химические условия образования и разрушения комплексов; pH среды;

возможные состояния сорбированных, десорбирующих и десорбированных ионов металлов, КФГ сорбентов и десорбирующих реагентов; состав и определяемая константами относительная устойчивость сорбированных, десорбирующих и десорбированных комплексов; химическая природа КФГ.

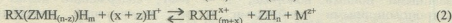
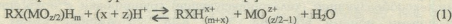
1. Механизмы десорбции из сорбентов типа RXH_m .

1.1. Десорбция растворами кислот.

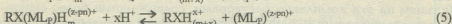
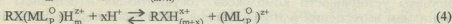
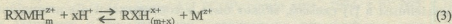
Условия десорбции: концентрация ионов водорода в десорбирующем растворе кислоты больше величины DpH комплекса иона десорбируемого металла с КФГ. Разрушение комплекса в фазе сорбента с протонизацией кислотных и координационно-активных группировок КФГ.

Механизмы десорбции при указанных выше условиях могут быть описаны уравнениями, обратными приведенным в [1] уравнениям 1-3, 9-15, 19-22, 30, 32, 34, 35.

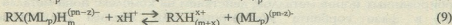
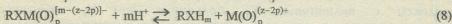
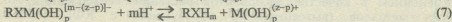
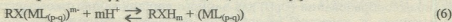
Механизмы десорбции из нейтральных комплексов, образованных в фазе сорбента по уравнениям 33 и 36 [1]:



Механизмы десорбции из катионных комплексов, образованных в фазе сорбента по уравнениям 4, 5, 16 и 17 [1]:



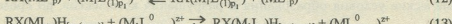
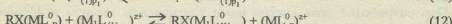
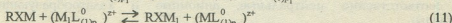
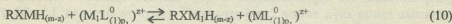
Механизмы десорбции из анионных комплексов, образованных в фазе сорбента по уравнениям 26, 28, 29 и 31 [1]:

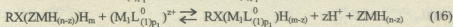
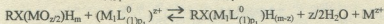
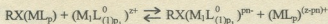


1.2. Десорбция ионами металлов.

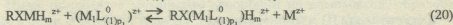
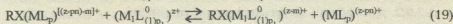
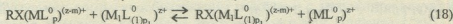
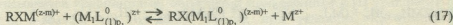
1.2.1. Десорбция катионными комплексами с нейтральными лигандами $(M_1L_{(1)p_1}^0)^{z+}$.

1.2.1.1. Десорбция из нейтральных комплексов.

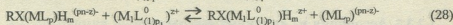
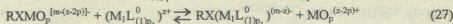
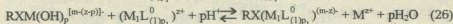
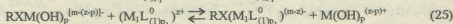
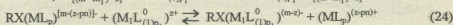
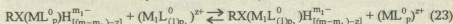
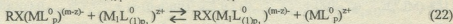
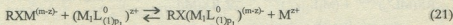




1.2.1.2. Десорбция из катионных комплексов.



1.2.1.3. Десорбция из анионных комплексов.

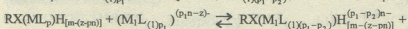
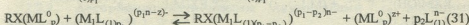
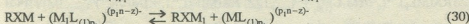
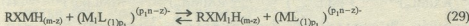


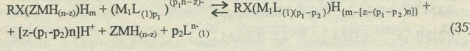
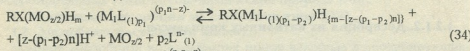
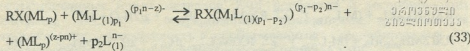
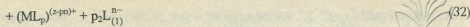
1.2.2. Десорбция катионными комплексами с анионными лигандами $(M_1L_{(1)p_1})^{(z-p_1n)+}$.

Механизм десорбции катионными комплексами с анионными лигандами описывается уравнениями, подобными уравнениям (10)-(28) при условии $L_{(1)}^0 = L_{(1)}^{n-}$.

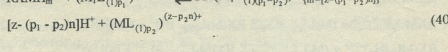
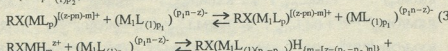
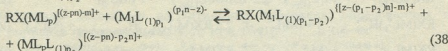
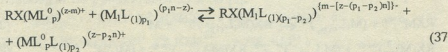
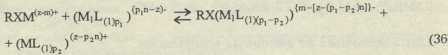
1.2.3. Десорбция анионными комплексами $(M_1L_{(1)p_1})^{(p_1n-z)-}$.

1.2.3.1. Десорбция из нейтральных комплексов.

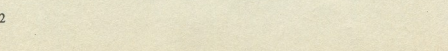
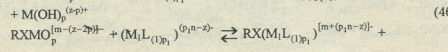
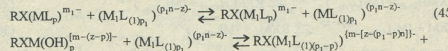
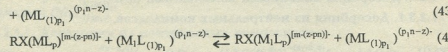
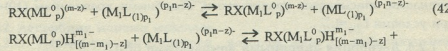
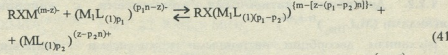


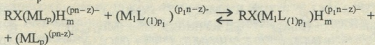


1.2.3.2. Десорбция из катионных комплексов.



1.2.3.3. Десорбция из анионных комплексов.





(48)

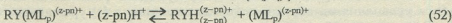
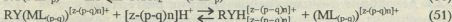
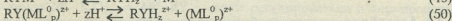
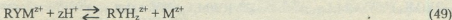
1.3. Десорбция комплексобразующими реагентами.

Механизм десорбции комплексобразующими реагентами описывается уравнениями, обратными приведенным в [1] уравнениям 1, 2, 4, 6-10, 13, 15, 16, 20-30, 34, 35, при условиях: K_y комплекса, образуемого комплексобразующим реагентом с десорбируемым ионом металла, больше K_y комплекса этого металла с КФГ сорбента; $L^o=L^*$.

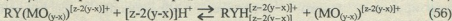
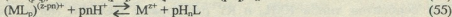
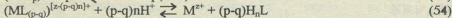
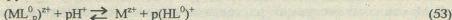
2. Механизм десорбции из сорбентов типа RY.

Ниже приводятся механизмы десорбции из комплексов, образованных в фазе сорбентов типа RY по приведенным в [1] уравнениям 37-46.

2.1. Десорбция растворами кислот.



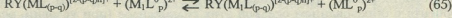
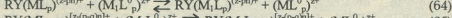
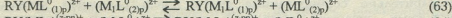
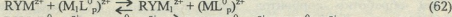
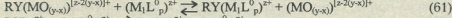
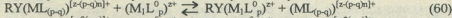
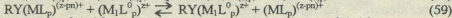
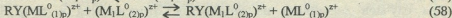
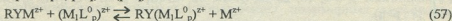
Десорбированные по уравнениям (50)-(52) комплексы могут разрушаться избытком кислоты:



2.2. Десорбция ионами металлов.

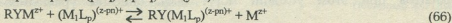
2.2.1. Десорбция катионными комплексами с нейтральными лигандами - $(M_1L_p^o)^{z+}$.

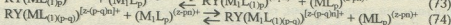
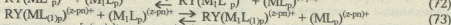
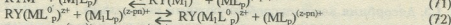
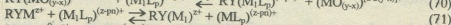
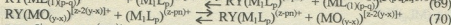
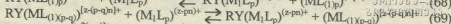
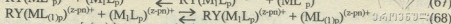
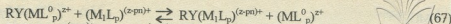
При $z > pn$; $p > q$; $z > (p-q)n$:



2.2.2. Десорбция катионными комплексами с анионными лигандами вида $(M_1L_p)^{(z-pn)+}$.

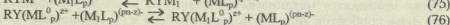
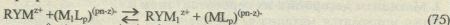
При $z > pn$; $z > (p-q)n$; $p > q$; $z > 2(y-x)$:



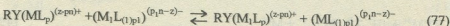


2.2.3. Десорбция анионными комплексами вида $(M_1L_p)^{(pn-z)-}$.

При $pn > z$:



При $z > pn$; $p_1n > z$:



2.3. Десорбция комплексообразующими реагентами.

Механизмы десорбции комплексообразующими реагентами описываются уравнениями, обратными представленным в [1] уравнениям 34, 35, 37-40, 42, 43, 45 и 46, при условиях: K_y комплекса, образуемого комплексообразующим реагентом с десорбируемым ионом металла, больше K_y комплекса этого иона металла с КФГ сорбента; $L^0 = L^n$.

3. Механизмы десорбции растворами щелочей из сорбентов типов RXH_m и RY .

Из сорбентов типов RXH_m и RY растворами щелочей могут быть десорбированы ионы металлов, образующих растворимые гидроксокомплексы или оксоанионы с константами образования, большими, чем K_y комплексов ионов этих металлов с КФГ данного сорбента.

Механизмы десорбции из указанных типов сорбентов растворами щелочей могут быть описаны уравнениями, обратными приведенным в [1] уравнениям 4, 6-8, 16, 23-28, 37-40, 42, 43 (при $L^0 = L^n = L^n_{(1)} = L^n_{(2)} = OH^-$; $p > z$; $p > p_1$; $p > q$).

Для случаев десорбции из анионитов, относящихся к типу RY , коэффициенты распределения (K_p) десорбируемых анионов (гидроксокомплексов или оксоанионов) должны быть меньше K_p гидроксил-ионов, содержащихся в избытке в десорбирующем растворе.

При обработке сорбентов типов RXH_m или RY , содержащих предварительно сорбированные смеси ионов различных металлов, растворами щелочей комплексы ионов металлов, образующих труднорастворимые гидроксиды, могут быть разрушены в фазе сорбента с образованием осадков этих гидроксидов (при условии, если произведение растворимости гидроксида меньше обратной величины K_y комплекса образующего этот гидроксид иона металла с КФГ сорбента). Механизмы образования осадков гидроксидов в фазе сорбентов при этом условии могут быть описаны уравнениями,



подобными указанным выше уравнениям образования гидроксокомплексов или оксоанионов (при $L^0=L^r=L^{r(1)}=L^{r(2)}=OH_{(r)}^{r(2)}$)

4. Использование экстракции в системах $M^{z+}-RXH_m$ и $M^{z+}-RY$.

Селективность и эффективность концентрирования, выделения и разделения ионов металлов в сорбционных и хроматографических системах $M^{z+}-RXH_m$ и $M^{z+}-RY$ могут регулироваться и варьироваться путем использования экстракции как на стадии сорбции, так и на стадии десорбции (элюирования).

Описанные в [1] и в данной статье механизмы сорбции и десорбции ионов металлов на комплексообразующих полимерных сорбентах позволяют теоретически обоснованно прогнозировать оптимальные условия и управлять процессами концентрирования, выделения и хроматографического разделения сложных смесей ионов различных металлов. Как видно из схем этих механизмов, селективность и последовательность сорбции и десорбции (элюирования) ионов, концентрируемых, выделяемых или разделяемых в хроматографических системах $M^{z+}-RXH_m$ и $M^{z+}-RY$, могут регулироваться и варьироваться путем введения в хроматографируемый раствор или в элюент соответствующих комплексообразующих реагентов, ионов металлов-вытеснителей или экстрагентов, путем изменения величины pH в жидкой фазе и в фазе сорбента, а также комбинированием этих факторов как между собой, так и с юстированием хроматографических колонок по величинам pH, и с градиентным элюированием.

Перспективность использования комбинированных десорбентов (элюентов), например, содержащих ионы водорода и комплексообразующие реагенты, наглядно иллюстрируется уравнениями, обратными приведенным в [1] уравнениям 1, 2, 9, 10, 13, 15, 20-22, 30, 34, 35.

Приведенные в предыдущей [1] и в данной статье материалы свидетельствуют о плодотворности и целесообразности использования научной концепции константы устойчивости комплексов [2,3] также и для развития в рамках единого научного и методологического подхода физико-химических основ и феноменологической теории функционирования комплексообразующих полимерных сорбентов с КФГ, жестко фиксированными на матрице, и комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на этих сорбентах.

Эти материалы являются также базой для создания компьютерного банка данных о сорбционном поведении ионов конкретных металлов в конкретных хроматографических системах $M^{z+}-RXH_m$ и $M^{z+}-RY$, а также для разработки компьютерных программ, обеспечивающих прогнозирование и целенаправленный выбор оптимальных сорбционных и хроматографических систем и условий для эффективного и селективного концентрирования, выделения и разделения ионов различных металлов при анализе природных и синтетических объектов сложного состава.



კომპლექსფარმომქნელ პოლიმერულ სორბენტებზე ლითონთა იონების
დასორბციის ძირითადი მექანიზმები

რეზიუმე

კომპლექსფარმომქნელ პოლიმერების ფუნქციონირების ფიზიკურ-ქიმიური საფუძვლების და ფენომენოლოგიური თეორიის განვითარების მიზნით კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტის კონცეფციის ბაზაზე შემუშავებულია და აღწერილია ქიმიური რეაქციების სახით აღნიშნულ სორბენტებიდან ლითონთა იონების დესორბციის ძირითადი მექანიზმები.

სტატიაში მოყვანილი მასალა წინათ შემუშავებული სორბციის მექანიზმებთან ერთად წარმოადგენს კონკრეტულ ქრომატოგრაფიულ სისტემებში კონკრეტული ლითონების იონთა სორბციული ქცევის შესახებ მონაცემების კომპიუტერული ბანკის შექმნის ბაზას და აგრეთვე ბაზას კომპიუტერული პროგრამების შექმნისათვის, რომლებიც უზრუნველყოფენ ოპტიმალური ქრომატოგრაფიული სისტემების და პირობების პროგნოზირებას და მიზანდასახულ შერჩევას სხვადასხვა ლითონთა იონების ნარეგების ეფექტური და სელექტური კონცენტრირების, გამოყოფისა და დაყოფისათვის რთული შედგენილობის ობიექტების ანალიზის დროს.

F.BROUCHEK, J.BROUCHEK, J.BROUCHEK

**BASIC MECHANISMS OF DESORPTION OF METAL IONS FROM
COMPLEXING POLYMERIC SORBENTS**

Summary

On the basis of the scientific conception of stability constants of complexes basic mechanisms of desorption of metal ions from complexing polymers in form of chemical reactions have been developed and described with the purpose of developing the physico-chemical fundamentals of the functioning of complexing polymers and phenomenologic theory as well.

The material presented gives the basis for the formation of a computer bank on the data concerning the sorption nature of definite metal ions in definite chromatographic systems as well as the basic for the creation of computer programs, which will promote a prediction of optimum chromatographic systems and conditions for the effective and selective concentrating, isolation and separation of different metal-ion mixtures in the analyses of natural and synthetic materials of complex composition.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1996, т. 22, №1-4, с. 80-88.
2. Броучек Ф.И. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1976, т.2, №4, с.295-304.
3. Броучек Ф.И. Дисс. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.



УДК

К.Г.ДЖАПАРИДЗЕ, Э.Я.ВАШАКИДЗЕ, М.С.МЕТОНИДЗЕ, Н.О.СЕПАШВИЛИ,
А.В.ДЕВАДЗЕ, З.М.ЭЛАШВИЛИ

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

В жидких кристаллах (жк) наблюдается большое разнообразие в расположении молекул и их ансамблей. Поэтому неудивительно, что экспериментально наблюдаемые фазы не исчерпывают все возможности. Число фаз особенно велико в смектиках, однако, в нематиках (как и в холестериках) они также могут быть разными [1]. С этой точки зрения весьма интересными представляются холестерики, как особая форма нематиков, в которых могут наблюдаться оптические явления, связанные с особенностями пространственной модуляции показателя преломления света. На сегодняшний день хорошо разработана теория, связывающая особенности спиральной структуры с хиральностью компонент ХЖК смесей, поляризационными характеристиками брегговского отражения, оптической активностью этих систем и т.д. [2].

При изучении влияния разнообразных добавок на классические холестерические смеси (например: смеси холестерилолеата с холестерилпеларгонатом, с холестерилкапринатом и др.) при определённой температуре мы наблюдали изменение знака dP/dT . Это явление условно было названо "реверсом" [3].

Суть явления заключается в том, что классические смеси при охлаждении отражают свет от фиолетовой до красной области спектра. Однако, при добавлении таких веществ как 1-метил-р-метоксибензоат, борнеол-р-нитробензоат и производные оптически не активного ментола, при постепенном увеличении их концентрации "реверс" начинается по достижении определённой длины волны селективного отражения. По мере увеличения концентрации предел существования обычной холестерической фазы сужается вплоть до фиолетовой области.

По достижении температуры "реверса" меняется не только знак dP/dT , но происходит и резкое увеличение коэффициента отражения. Для хорошо ориентированных образцов наблюдается отражение почти полное, причём отражается свет любой поляризации.

Экспериментальная часть

Готовились смеси холестерилолеата с холестерилпеларгонатом в соотношении 1 - 1,8 : 1 с добавкой 1-ментил-р-метоксибензоата 0,5-4,5% по весу. Расплавленная смесь вводилась в ячейку с натертыми

стёклами. Толщина слоя определялась тефлоновыми прокладками /10-100μм/. Ячейка помещалась в термостат. Точность регулировки температуры 0,01°С. Спектры снимались в режимах пропускания /оптической плотности /Specord UV Vis/ и отражения /СФ-20/. Как отмечалось выше, по мере охлаждения при определённой температуре отражательная способность существенно меняется и при дальнейшем охлаждении максимум сдвигается в коротковолновую область. При этом отражательная способность постепенно повышается (до почти полного отражения в 100 μм ячейках), а затем снижается. Этот процесс зависит от концентрации добавок и с ее повышением максимум отражения смещается в коротковолновую область.

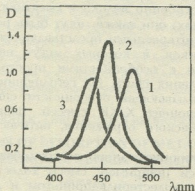


Рис.1. Изменение максимума отражения в зависимости от температуры. Смесь - холестерилолеата, холестерилпеларгоната /1:1/ и L - ментил-р-метоксibenзоата 3%. 1 - 28,1°С; 2 - 27°С; 3 - 26,5°С.

Были приготовлены смеси (с 2,5% добавками) с максимумом отражения при 440 нм, совпадающим с длиной волны CdNe лазера. Оказалось, что плоскополяризованное излучение сохраняет первоначальную характеристику, правоциркулярная волна после отражения становится левоциркулярной и наоборот, т.е. исследуемая система ведёт себя как многослойная диэлектрическая система.

Спектры снимались при различных углах падения, причём наиболее длинноволновое и чётко выраженное отражение получается при нормальном падении.

Зависимость величины отражения от толщины образца экспоненциальная $I_R = I_0(1 - e^{-Kl})$, где I_R и I_0 интенсивности отражённых и падающих лучей, K - эмпирический коэффициент, равный 322 см^{-1} , l - толщина слоя в см. Полуширина отражения составляет $\sim 25 - 30 \text{ нм}$ вне зависимости от толщины слоя образца ЖК.



Результаты изучения спектральных и поляризационных свойств смесей холестерилолеата с холестерилпеларгонатом с добавкой (производные ментола, борнеола, адамантана и др. в количестве нескольких весовых процентов) показывают, что первоначальная холестерическая фаза при определённых температурах, зависящих от количества добавок, переходит в другую фазу со свойствами, характерными для многослойных систем с модулированным показателем преломления (гофрированная структура). С другой стороны, интервал существования этой фазы $\sim 1,5$ К и теоретическая возможность полного отражения высших порядков роднит ее с т.н. TGB фазой [4,5], высокая чувствительность к температуре - со смектогенными холестериками, а $dP/dT > 0$ с возвратной хиральной нематической фазой [8] и с некоторыми C* смектиками. Таким образом, окончательное решение вопроса строения этой фазы должны дать будущие исследования.

Академия Наук Грузии
Институт кибернетики

Поступило 17.11.1995

ბ. ჯაფარიძე, ე. ვაშაკიძე, მ. მეტონიძე, ნ. სეფაშვილი, ლ. დევაძე, ჯ. ელავილი
სტრუქტურული ცვლილებები ქოლესტერულ თხევად კრისტალებში

რეზიუმე

შეისწავლბოდა სხვადასხვა დანამატის გავლენა ქოლესტერული თხევადი კრისტალების ოპტიკურ თვისებებზე.

გარკვეულ ტემპერატურაზე, რომელიც დამოკიდებულია ნარევისა და დანამატის შემადგენლობაზე, დაიკვირვება ფაზური გადასვლა, რაც ვლინდება dP/dT -ს ნიშნის შეცვლისა და მართობულად დაცემული ნებისმიერი პოლარიზაციის სინათლის თითქმის სრულ სელექტიურ არეკლავში. ფენის სისქეა 100nm. მოვლენა შეიძლება აიხსნას თუ დავუშვებთ, რომ ფაზური გადასვლის დროს სპირალური სტრუქტურა გადადის არა ჩვეულებრივ სტრუქტურაში.

მატრიცად გამოიყენებოდა ქოლესტერინის ეთერის ნარევები (ოლეატი, პელარგონატი, კაპრინატი და ა.შ.), დანამატად - მენტოლის, ბორნეოლის, ადამანტანის, და ა.შ. ნაწარმები რამოდენიმე წონითი პროცენტის ოდენობით.

K. JAPARIDZE, E. VASHAKIDZE, M. METONIDZE, N. SEPASHVILI, L. DEVADZE, Z. ELASHVILI

THE STRUCTURAL CHANGES IN THE CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

Summary

The influence of various dopants on optical characteristics of the cholesteric liquid crystals has been studied.

At the definite temperature, which depends upon the composition of the mixture and dopants a phase transition is observed. This transition appears in changing the sign of dP/dT and almost complete selective reflection of light with any polarization. The layers were 100nm thick. This phenomenon can be explained by the assumption, that the helical structure converts into an unusual structure.

The cholesteric liquid crystal matrix contains a mixture of cholesterol oleate, cholesterol pelargonate, cholesterol caprylate etc., the dopants - derivatives of menthol, borneol, adamantan, etc.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Зоркий П.Н., Тимофеева Т.В., Полищук А.П. Успехи химии. LVIII, вып.12, 1989,1971.
2. Де Жен. Физика жидких кристалов. М.: 1977.
3. Вашакидзе Э.Я., Джапаридзе К.Г., Зурабишвили Ц.И., Челидзе Г.Ш., Элашвили З.М. Изв. АН ГССР, серия химич. 15, 3, 1989, стр. 225.
4. Renn S.R., Lubensky T.C. Phys. Rev.A, v.38, 4, 1988, p.2132.
5. Andal N., Ranganath G.S. 15-th International Liquid Crystal Conf., 1994, v.1, p.263.
6. Chilaya G.S., Destrade C., Elashvili Z.M., Ivchenko S.P., Lisetski L.N., Nguyen Huu Tinh, Vinokur K. D. J.Phys. Lett.,46, 1985, p.L-75.



УДК 541.183.1;549.67

В.Г.ЦИЦИШВИЛИ, Н.М.ДОЛБЕРИДЗЕ, И.З.ЦИКЛАУРИ, Л.К.КВАНТАЛИАНИ,
 Д.С.ЧИПАШВИЛИ, А.Ю.КРУПЕННИКОВА, ДАНГ ТУЕТ ФЫОНГ

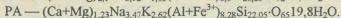
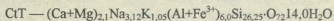
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДИФИКАЦИЙ КЛИНОПИЛОЛИТА И ФИЛЛИПСИТА

Природные цеолиты являются новым видом минерального сырья, которое в последнее время стало активно внедряться в различные отрасли промышленности, сельского хозяйства и в мероприятия по охране окружающей среды [1-3]. Особый интерес имеет применение цеолитов, как сорбентов для извлечения тяжелых металлов (никель) из сточных вод гальванического производства и удаления радиоактивных элементов (стронция) из радиоактивных отходов [4,5].

В качестве объектов исследования были использованы природные цеолиты Грузии: клиноптилолитсодержащая порода месторождения Тедзами (CtT) и филлипситовые породы месторождения Ахалцихе-Цинаубани (РА). По рентгенографическим данным основной минерал в данных образцах составляет соответственно 70% и 67%.

Во всех сериях экспериментов использовался материал класса 0,25-1,0 мм.

Химический состав цеолитов соответствует формулам, рассчитанным на условную элементарную ячейку:



Так как в производственных условиях возможно существенное изменение температурных режимов, необходим предварительный термографический анализ всех модификаций цеолитных сорбентов.

Термический анализ проводился на дериватографе марки OD-102, фирмы MOM (Венгрия). Образцы нагревались на воздухе до 1000°C со скоростью нагрева 10°/мин. Эталон — Al₂O₃.

Из данных термограмм количественно определялся сорбционный объем цеолита, температура максимальной скорости дегидратации. По возможности устанавливался и предел термической стабильности кристаллической решетки.

Количественные результаты обработки дериватограмм по всем образцам сведены в таблицу 1.

Были исследованы природный клиноптилолит CtT и его никелевые формы: Ni₁CtT, Ni₃CtT, Ni₆CtT, Ni₁₀CtT (индексами обозначена кратность катионообменной обработки).

Никелевые формы были получены путем обработки CtT 1н раствором хлорида никеля в соотношении 1г:6 мл реагента, при температуре 98-100°C. Время контакта — 3 часа. Далее следовало разъединение фаз и промывание до отсутствия хлор-ионов.

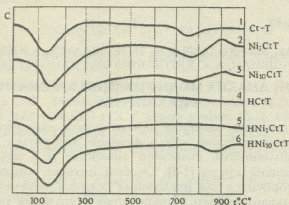


Рис. 1. Дериватограммы никелевых и никель-водородных форм клиноптилолитов (1. Ct-T; 2. Ni₁Ct-T; 3. Ni₁₀Ct-T; 4. HCt-T; 5. HNi₂Ct-T; 6. HNi₁₀Ct-T)

Термографические кривые клиноптилолитов наиболее характерны в интервале 50-400°C. В этом интервале наблюдается эндотермический эффект, обусловленный дегидратацией образца. Максимум скорости дегидратации отмечается при ~ 140°C. Содержание воды в образцах, определенное термогравиметрически, составляет ~ 14%.

На кривых ДТА и ДТГ отмечаются (см. табл. 1) дополнительные высокотемпературные эндотермические эффекты в пределах ~ 650-900°C.

С целью выяснения характера второго эффекта, мы проверяли способность к регидрации этих образцов, прокаленных до температур второго эндотермического эффекта. С этой целью образцы нагревались до конца указанного эффекта и регидратировались в эксикаторе до полного насыщения. Выяснилось, что после такой обработки образцы восстанавливают почти 80% потерянной воды.

Другую навеску того же образца мы нагревали также до конечной температуры второго эффекта и снимали дериватограмму без восстановления воды. Выяснилось, что в температурном интервале второго эффекта потери массы практически не происходит. Таким образом, второй эффект обусловлен выделением воды из цеолита.

Появление высокотемпературных экзопиков на кривой ДТА (900-920°C) модифицированных клиноптилолитов, по-видимому, указывает на то, что потеря высокотемпературной воды в цеолитах связана с разрушением кристаллической структуры цеолита. Как видно из данных табл. 1, с увеличением количества никеля термостабильность клиноптилолита повышается незначительно.

Также были исследованы образцы никель-водородной формы CtT.

Во многих случаях в результате замещения металло-катионов водородом устойчивость решетки цеолитов повышается, и в кислых средах применяются именно водородные формы.



Для получения водородной формы навеску клиноптилолита обрабатывали 1н раствором соляной кислоты при нагревании до температуры 70-90° в течение двух часов, расход кислоты был эквивалентен начальному содержанию катионов. После отделения маточного раствора и промывания повторяли обработку таким же количеством кислоты. Пробу, отобранную после каждой обработки, отмывали до нейтральной реакции.

Таблица 1

Результаты термографического анализа модифицированных форм клиноптилолита и филлипсита

Цеолит	Потеря массы, мас. %	Температурный интервал потери адсорбированной воды, °С	Температура максимальн. скорости дегидр., °С	Высокотемпературные реакции, °С	
				Эндо	Экзо
CtT	13,7	40-350	140	680-800	-
Ni ₁ CtT	13,7	40-350	130	650-890	900
Ni ₃ CtT	13,3	40-340	140	690-900	900
Ni ₆ CtT	13,3	40-330	140	670-820	920
Ni ₁₀ CtT	13,8	40-350	130	860-920	920
HCtT	18,8	50-350	140	-	-
Ni ₁ CtT	13,4	50-340	140	-	-
Ni ₃ CtT	14,1	50-350	140	-	-
Ni ₆ CtT	16,0	40-350	140	820-940	990
Ni ₁₀ CtT	14,0	40-340	140	800-880	-
CtT	13,7	40-350	140	680-800	-
Sr ₁ CtT	14,6	40-330	130	680-780	-
Sr ₃ CtT	14,8	50-350	140	720-880	-
Sr ₆ CtT	14,5	40-340	130	720-850	-
HCtT	18,8	50-350	140	-	-
HSr ₁ CtT	13,4	40-320	140	-	-
HSr ₃ CtT	14,1	40-340	140	-	-
HSr ₆ CtT	13,5	50-350	130	-	-
PA	17,5	50-450	140,210,300	900	-
Ni ₁ PA	16,5	50-450	140,200,300	900	-
Ni ₃ PA	15,8	50-420	150,280,300	900	-
Ni ₆ PA	16,8	50-450	140,300,400	900	-
Ni ₁₀ PA	16,7	50-420	140,300,420	900	-
HPA	12,1	30-300	130	-	-
HNi ₁ PA	13,5	40-340	140	-	-
HNi ₃ PA	12,3	40-330	140	-	-
HNi ₆ PA	17,4	50-340	140	-	-
HNi ₁₀ PA	17,2	50-340	140	-	-

Как видно из данных табл. 1, адсорбированная вода теряется поэтапно в температурном интервале 50-350°С, и количество этой воды уменьшается в никелевых формах. С увеличением содержания никеля в образцах не замечается закономерное изменение содержания воды в цеолитах. Максимальная скорость дегидратации во всех случаях замечается при температуре 140°С.

При высоких замещениях никеля (Ni₆, Ni₁₀) на кривых ДТА появляется эндотермический эффект при высоких температурах. Эффект не связан с изменением массы, следовательно, в этом температурном интервале происходят структурные изменения в решетке цеолита. Это подтверждается появлением экзопика на ДТА HNi₆CtT при 990°С (рис.2).

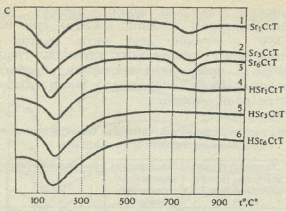


Рис.2. Дериватограммы стронциевых и стронций-водородных форм клиноптилолитов (1. Sr_1Ct-T ; 2. Sr_3Ct-T ; 3. Sr_6Ct-T ; 4. HSr_1Ct-T ; 5. HSr_3Ct-T ; 6. HSr_6Ct-T)

Согласно данным, представленным на табл.1 и рис.2, введение стронция в структуру клиноптилолита почти не влияет на термические свойства сорбентов. Замечается лишь незначительное увеличение количества адсорбированной воды. В случае водородной формы включение стронция в цеолитную структуру приводит к резкому уменьшению содержания адсорбированной воды (от 18,8% до 13,5%). Остальные термические параметры сохраняются и для водородных форм.

Термографическое изучение никелевых филлипситов РА свидетельствует о практически незначительном влиянии катионов никеля на свойства модифицированных форм (табл.1, рис.3).

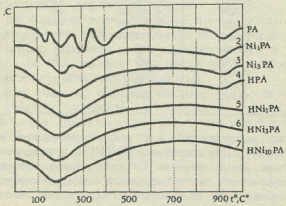


Рис.3. Дериватограммы никелевых и никель-водородных форм филлипситов (1. P-A; 2. Ni_1P-A ; 3. Ni_3P-A ; 4. HP-A; 5. HNi_1P-A ; 6. HNi_3P-A ; 7. $HNi_{10}P-A$)

На кривой ДТА природного филлипсита отмечается несколько эндотермических эффектов 140, 210, 300, 400°C, обусловленных выделением воды из цеолита. По-видимому, молекулы воды в решетке

ფილიპსიტა находятся в нескольких различных состояниях, поэтому вода теряется поэтапно отдельными порциями.

Филлипсит характеризуется низкой термостабильностью, что характерно для этого минерала.

С введением никеля в структуру филлипсита незначительно уменьшается содержание адсорбированной им воды. По остальным параметрам изменений практически не наблюдается.

Также были исследованы никельсодержащие водородные формы филлипсита.

Как видно из табл.1, термические свойства водородных форм филлипсита приобретают характерные особенности. На кривых нагревания водородных форм филлипситов исчезают отдельные этапы выделения воды из цеолита, в определенном смысле происходит гомогенизация образца, уменьшается количество адсорбированной воды. Включение никеля в состав водородной формы филлипсита приводит к увеличению адсорбированной воды, количество которой возрастает с увеличением количества никеля в цеолите. Остальные параметры НРА и его никелевых форм различаются не так резко.

На основе проведенного исследования термостабильности водородных, никелевых и никель-водородных форм, полученных на основе природных клиноптилолита и филлипсита, можно сделать следующие заключения. Нами показано, что полученные формы сохраняют термостабильность по сравнению с исходными образцами. В то же время водородные формы, полученные кислотной обработкой цеолитсодержащей породы, более чувствительны к изменению катионного состава.

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

Поступило 05.06.1995

ბ.ბ.ციციშვილი, ნ.მ.დოლაბერიძე, ი.ბ.წიკლაური, ლ.კ.კვანტალიანი,
ა.ი.კრუპენიკოვა, დანბ ტუბაძე ფიონი

კლინოპტილოლითის და ფილიფსიტის მონოფორმული ფორმების
თერმული ანალიზი

რეზიუმე

მოყვანილია ბუნებრივი და წყალბადური ფორმის კლინოპტილოლითის და ფილიფსიტის, მათი კათიონჩანაცვლებული მონოფორმების თერმული ანალიზი.

ნაჩვენებია, რომ ისინი იონმიმოცვლის მიღებულ პირობებში ინარჩუნებენ სტაბილურობას.

წყალბადური ფორმები, რომლებიც მიიღებიან საწყისი ცეოლითშემცველი ქანების მეფით დამუშავებისას, უფრო მგრძობიარენი არიან კათიონშემცვლელის ცვლილობისადმი.



THE THERMAL ANALYSIS OF CLINOPTILOLITE AND PHILLIPSITE MODIFICATIONS

Summary

The thermal stability of H-, Ni-, Sr-, HSr- and HNi- forms of the natural clinoptilolite and phillipsite has been studied. They are shown to preserve their thermal stability under the conditions of ion-exchange process. H-form, obtained by the acid treatment of the zeolite-containing rocks, are more sensitive to the alterations in cation content.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты, М.: Химия, 1985, с.223.
2. Карташов П.А., Кравченко В.А., Тарасевич Ю.И., Кулищенко А.Е., Кравченко Н.Д., Остапенко В.Т. Химия и технология воды, 1989, 11, 7.
3. Природные цеолиты. Библиография. Тбилиси: Мецниереба, 1990, с.336.
4. Никашина В.А., Беркович С.Е. Неорганические материалы, 1990, 26, 5, с.1033-1035.
5. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионобменные свойства природных высококремнистых цеолитов, М.: Наука, 1988, с.129.

შპს 541.138.143

ნ.გასვიანი, ლ.მასუჩაშვილი, ღ.სუპატაშვილი

ვოლფრამ-კობალტის ორმაგი ბორიდების მაღალტემპერატურული ელექტროქიმიური სინთეზი

ძნელადღობადი ლითონები, მათი შენადნობები და ნაერთები - ბორიდების და სილიციდების სახით დიდ გამოყენებას პოულობენ ახალი ტექნიკის კონსტრუქციულ მასალებში. ამ ნაერთთა ფხვილეები წარმოადგენენ წინასწარ დაგეგმილი ფიზიკურ-ქიმიური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების მქონე მასალების მიღების საფუძველს. ამიტომ, ბოლო წლებში შეიმჩნევა კვლევის ინტენსიური ზრდა მათი მიღების მიზნით.

წინამდებარე კვლევის მიზანს წარმოადგენს ვოლფრამ-კობალტის ორმაგი ბორიდების მიღების შესაძლებლობის დადგენა. აღნიშნულ ნაერთთა მიღების მიზნით უნდა შეგვესწავლა მასში შემავალ კომპონენტთა ელექტროქიმიური ქცევა როგორც ინდივიდუალური, ასევე ლობილში მათი ერთობლივად არსებობის შემთხვევაში.

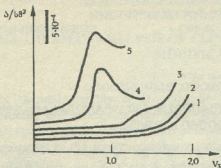
ლიტერატურაში ცნობილია ძნელადღობადი ლითონების W(Mo) და რკინის ჯგუფის ლითონთა Co(Ni) ორმაგი ნაერთების W(Mo)-Co(Ni) მიღების სამუშაოები წყალხსნარებიდან [1, 2], მაგრამ ამ გზით მიღებული ნაერთები არ ხასიათდებიან სტაბილური შემადგენლობით და სისუფთავით. ინტერმეტალური ნაერთების და მათ საფუძველზე ორმაგი ბორიდების და სილიციდების მიღების საიმედო და თან მარტივი გზა არის მაღალტემპერატურული ელექტროქიმიური სინთეზი.

მრავალკომპონენტიან ნაერთთა ელექტროქიმიური სინთეზი ემყარება შემადგენელ კომპონენტთა ერთდროულ გამოყოფას ელექტროდზე და განმუხტვის მომენტში "ატომურ" დონეზე ერთმანეთთან ურთიერთქმედებას. მუდმივი შემადგენლობის ნაერთთა მიღებისათვის აუცილებელია, რომ შემადგენელ კომპონენტთა აღდგენის პოტენციალები დაახლოებით 0,2 ვოლტის ზღვრებში მდებარეობდეს [3], ან ფუძე-მჟავური ზემოქმედებით მოვაქციოთ ამ ჩარჩოში. ამ შემთხვევაში პროცესი წარმართება კვაზიწონასწორულ რეჟიმში და ნაერთი ერთგვაროვანი მიიღება. წინააღმდეგ შემთხვევაში ინტერმეტალური დანაფარების ან ფხვილეების შემადგენლობა არაერთგვაროვანია [4].

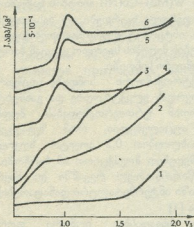
ვოლფრამის, კობალტის და ბორის სხვადასხვა იონური ფორმის ელექტროქიმიური აღდგენის შესასწავლად ოქსიდურ-პალოგენიდური ელექტროდიებიდან მათი ერთდროული გამოყოფის შესაძლებლობის დადგენის შესასწავლად ვიყენებით კვლევის პოლაროგრაფიულ მეთოდს.

ექსპერიმენტი ტარდებოდა პლატინის ტიფლში, რომელიც ანოდის როლსაც ასრულებდა. კათოდად და შედარების ელექტროდებად გამოყენებული იყო პლატინის მავთულეები. პოლარიზაციული გაზომვები ტარდებოდა სტაციონარულ რეჟიმში ПИ-50-1,1 პოტენციოსტატით, 978K ტემპერატურაზე. ფონი - ევტექტიკა KCl-NaCl, საკვლევი მარილები Na_2WO_4 , $CoCl_2$, B_2O_3 და KBF_4 იყვნენ მაღალი სისუფთავის და სათანადოდ გაუწყლოებული.

კობალტის, ნიკელის და ვოლფრამატ იონთა აღდგენის კინეტიკა შესწავლილია შრომებში [5-7]. აღნიშნულ იონთა ჩვენს მიერ მიღებული ელექტროაღდგენის მახასიათებლები ემთხვევა ლიტერატურულს. ნახ.1-ზე მოცემულია ელექტროლიტში



ნახ.1. K, Na/Cl ლდობილის ვოლტამპერული მახასიათებლები (1). (2) ფონი $+5 \cdot 10^{-4}$ Na_2WO_4 (ან B_2O_3); (3) ფონი $+1,5 \cdot 10^{-4}$ Na_2MoO_4 ; (4) ფონი $+4 \cdot 10^{-5}$ CaCl_2 ; (5) ფონი $+2,3 \cdot 10^{-6}$ მოლ/სმ³ NiCl_2 პოლარიზაციის სიჩქარე 0,1 ვ/სეკ. $T = 973\text{K}$



ნახ.2. K, Na/Cl ლდობილის ვოლტამპერული მახასიათებლები (1). (2) ფონი $+2,37 \cdot 10^{-5}$ CoCl_2 ; (3) $2+1,5 \cdot 10^{-4}$ $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$; (4) $3 + 2,37 \cdot 10^{-4}$ B_2O_3 ; (5) $3+3,5 \cdot 10^{-4}$ B_2O_3 ; (6) $5+4,6 \cdot 10^{-4}$ მოლ/სმ³ B_2O_3 პოლარიზაციის სიჩქარე 0,1 ვ/სეკ. $T=973\text{K}$

Co^{2+} , WO_4^{2-} და B_2O_3 ელექტროქიმიური ქცევის სურათზე მათი ცალკე ყოფნის შემთხვევაში, ფონზე WO_4^{2-} დამატება არ იწვევს I-V მახასიათებლებზე პროცესისათვის დამახასიათებელი რაიმე ტალღის გაჩენას, ვინაიდან ვოლფრამატიონი არ წარმოადგენს ელექტროქიმიურად აქტიურ ნაწილაკს. იგივე სურათი გვაქვს ფონზე B_2O_3 დამატებისას. Co^{2+} აღდგენის ტალღა ჩვენს პირობებში ფორმირდება 0,6-0,8 ვოლტის ზღვრებში. ნახევარტალღის პოტენციალი $V_{1/2} = 0,72\text{ვ}$ (მრუდი 2, ნახ.2).

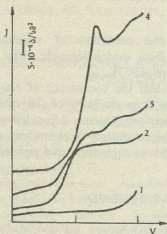
ცნობილია, რომ ელექტროლიტში სხვადასხვა ანიონთა და კათიონთა ერთად არსებობა ცვლის ელექტროლიტის ფუნქციურ თვისებებს და

ამიტომ იონთა აღდგენის პოტენციალთა სიდიდეები იცვლება [7].

ელექტროლიტში Co^{2+} იონების არსებობის შემთხვევაში მასში WO_4^{2-} დამატებისას I-V მახასიათებელზე ფორმირდება ვოლფრამის ელექტროაღდგენისათვის დამახასიათებელი დამატებითი ტალღა 1,1-1,25 ვოლტის ზღვრებში (ნახ.2). ნახევარტალღის პოტენციალი დაახლოებით 1,18 ვ ტოლია. შემდეგ ელექტროლიტში B_2O_3 შეყვანა იწვევს WO_4^{2-} ელექტროქიმიური აღდგენის ტალღის მოჩვენებით "გაქრობას", ხოლო Co^{2+} აღდგენის პოტენციალს მნიშვნელოვნად ძრავს უარყოფითი მიმართულებით. ფაქტიურად ხდება ორი ტალღის შერწყმა, რომლის ნახევარტალღის პოტენციალი დაახლოებით 0,96 ვოლტია, როცა $C_{\text{B}_2\text{O}_3} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ მოლ/სმ³ (მრუდი 4-6, ნახ.2). ამავე დროს იზრდება ზღვრული დენის სიდიდე. I-V მახასიათებელზე ტალღა ჩვენის აზრით უკვე ასახავს კობალტის, ბორის და ვოლფრამის რომელიმე ახალი ფორმის ნაერთის აღდგენის სურათს.

შევისწავლეთ აგრეთვე KBF_4 ქცევა საკვლევე ელექტროლიტში. ნახ.3-დან ჩანს, რომ KBF_4 დამატება Co^{2+} , WO_4^{2-} ელექტროაღდგენის პოტენცილებს ძრავს ერთმანეთის მიმართულებით და ვლებულობთ ერთ ტალღას, რომელიც კობალტის, ბორის და ვოლფრამის რომელიღაც წარმოქმნილი ნაერთის ელექტროაღდგენისათვის არის დამახასიათებელი. გარკვეული

დროის შემდეგ აღნიშნული ტალღის სიდიდე მცირდება და უბრუნდება საწყის მდგომარეობას. ეს ალბათ აიხსნება წარმოქმნილი ნაერთის უმდგრალობით KBF_4 შემდგომი აქროლებით.



ნახ.3. K, Na/Cl ლობილის ვოლტამპერული მახასიათებლები (1). (2) ფონი $+3 \cdot 10^{-5} \text{CoCl}_2$; (3) $2+ +1,5 \cdot 10^{-5} \text{Na}_2\text{WO}_4$; (4) $3+1,2 \cdot 10^{-5}$ მოლ/სმ³ KBF_4 პოლიმერიზაციის სიჩქარე 0,1 ვ/სეკ. $T=973\text{K}$.

რეჟიმში 1,5 ვოლტზე კათოდზე მიიღება მუქი ფერის წვრილდისპერსიული ფხვნილი W_2CoB_2 , რომელიც მცირე რაოდენობით შეიცავს WB_2 , CoB_2 მინარევებს.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის რ. ავაღაძის სახ. არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 25.1.1993

Н.А.ГАСВИАНИ, Л.В.МАСУРАШВИЛИ, Д.Г.СУПАТАШВИЛИ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ БОРИДОВ ВОЛЬФРАМ-КОБАЛЬТ

Резюме

Методом классической полярографии изучены условия совместного электроосаждения вольфрама, кобальта и бора из оксидногалогенидных расплавов на фоне KCl-NaCl при температуре 973K.

Анализ вольтамперных характеристик показал, что совместное присутствие в расплаве Na_2WO_4 , CoCl_2 и $\text{B}_2\text{O}_3(\text{KBF}_4)$ сближает значения потенциалов электровосстановления, и возможно их соосаждение на катоде: В зависимости от условий электролиза получают либо индивидуальные, либо двойные бориды кобальта и вольфрама в виде высокодисперсных порошков.

ჩატარებულია აღნიშნულ ელექტროლიტთა ნარევის ელექტროლიზი როგორც პოტენციოსტატიკურ, ასევე გალვანოსტატიკურ რეჟიმში. რენტგენოფაზური ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მიღებული კათოდური პროდუქტები შეიცავენ როგორც ინდივიდუალურ ელემენტებს W , B , Co , ასევე ბინალურ და სამმაგ ნაერთებს Co_3W , BW_2 , CoB_2 და W_2CoB_2 .

ელექტროლიზის შედეგებმა გალვანოსტატიკურ რეჟიმში აჩვენა, რომ $0,15 \text{ ა/სმ}^2$ დენის სიმკვრივეზე კათოდზე ძირითადად მიიღება W_2CoB_2 , რომელიც მინარევების სახით მცირე რაოდენობით შეიცავს B , Co და BW_2 , ხოლო $0,15-0,3 \text{ ა/სმ}^2$ დენის სიმკვრივის დროს W_2CoB_2 -თან ერთად მიიღება B და W მინარევები. თუ დენის სიმკვრივე $0,3 \text{ ა/სმ}^2$ -ზე მეტია, მაშინ კათოდზე შესამჩნევად მატულობს ვოლფრამის მინარევები.

ელექტროლიზით პოტენციოსტატიკურ რეჟიმში 1,5 ვოლტზე კათოდზე მიიღება მუქი ფერის წვრილდისპერსიული ფხვნილი W_2CoB_2 , რომელიც მცირე რაოდენობით შეიცავს WB_2 , CoB_2 მინარევებს.



HIGH TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF DOUBLE TUNGSTEN-COBALT BORIDES

Summary

Applying classical polarographic method, the conditions of simultaneous electrodeposition of tungsten, cobalt and boron from oxidohalogenide melts were studied in the presence of KCl-NaCl, at a temperature of 973K.

Analysis of volt-ampere characteristic shows, that the coexistence of Na_2WO_4 , CoCl_2 and $\text{B}_2\text{O}_3(\text{KBF}_4)$ in the melt results in the close similarity of the values of electroreduction potentials of W, Co and B, and their simultaneous deposition on the cathode is of no less possibility. According to the conditions of electrolysis either individual or double borides of cobalt and tungsten as high-dispersive powders are obtained.

ლიტერატურა—LITERATURE—REFERENCES

1. *Ефимов Е.А., Гориш Т.В.* Электроосаждение сплава кобальт-вольфрам. Защита металлов, 1982, 18, 971-972.
2. *Васько А.Т., Косенко В.А., Зайченко В.И.* Труды I Укр. респ. конф. по электрохимии. Киев, 1964.
3. *Барабошкин А.Н.* Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976, 280.
4. А.с. N 145488 СССР. Расплав для электрохимического осаждения покрытий на основе молибдена. *Гасвиани Н.А., Шаповал В.И., Авалиани А.Ш., Супаташвили Д.Г., Тварадзе О.О.*
5. *Кузьмович.* Автореферат канд. дисс. Киев, ИОНХУ, 1961.
6. *Делимарский Ю.К., Грищенко В.Ф., Пархоменко Н.И.* Укр. хим. журнал, 1975, 41, 11, 1123.
7. *Кушков Х.Б.* Автореферат канд. дисс., Киев, ИОНХУ, 1979.
8. *Гасвиани Н.А.* Автореферат канд. дисс., Тбилиси, 1975.



№ 669.054.8 : 669.558.6 : 669.046.554

თ. ბუჩუკური, ბ. ზვინაძე, ო. მინაძე, ბ. ზოზიანი

მეტალურგიული და ქიმიური მრეწველობის ნარჩენებიდან რთული ლიგატორების მიღების საკითხისათვის

ქიმიურ და მეტალურგიულ წარმოებაში დაგროვილი ნარჩენებიდან კომპლექსური განმუხრავებების (ლიგატორების) მიღება აქტუალურია, რამე თუ მათი გამოყენება თხევადი ფოლადის ღუმელგარე დახალასებისას უზრუნველყოფს ლითონის ხარისხის გაუმჯობესებას, რაც დადასტურებულია მთელი რიგი ფუნდამენტალური გამოკვლევებით [1-9].

თხევადი ფოლადის რაფინირებისათვის განსაკუთრებულ პერსპექტივას ქმნის უხვალუმინიანი მანგანუმ-ალუმინ-სილიციუმიანი ლიგატორები. როგორც ცნობილია, ლიგატორების მიღება შეიძლება ლიგატორების შემადგენელი ლითონების შეღობით ან შემადგენელი ლითონების ნაერთების შემცველი კაზმების ერთობლივი აღდგენით. მეორე მეთოდში, როგორც წესი, გამოიყენება ნახშირბადოვანი ან ლითონური აღდგენლები. ამასთანავე უხვალუმინიანი ლიგატორების მიღებისათვის ნახშირბადოვანი აღდგენლების გამოყენება ნაკლებად ეფექტურია, ალუმინის ქანგულების ნახშირბადოვანი აღდგენის სიძნელის და ლიგატორის საგრძნობი დანახშირბადოვნების გამო.

წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანია ქიმიური და მეტალურგიული მრეწველობის ნარჩენებიდან ალუმინოთერმიული აღდგენით მრავალკომპონენტიანი უხვალუმინიანი ლიგატორების მიღების პროცესების გამოკვლევა და საქარველოში დაგროვილი ნარჩენების გამოყენებით მათი წარმოებისათვის ოპტიმალური ტექნოლოგიური პარამეტრების დადგენა.

პროცესის თერმოდინამიკა

მანგანუმის ოქსიდების შემცველი ნაერთების ალუმინოთერმიული აღდგენის თერმოდინამიკური პარამეტრების გათვლებისათვის ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა პროგრამა HSC [10].

გათვლების ჩატარებისას მიღებული იქნა შემდეგი დაშვებები:

მეტალურგიული და ქიმიური მრეწველობის ნარჩენებში, წილებში და ლამებში მანგანუმი პრაქტიკულად წარმოდგენილია მხოლოდ მისი ქვეყანის სახით, რომელიც მანგანუმის ოქსიდებიდან ყველაზე მდგრადია და ძნელად აღსადგენი.

• აღნიშნულ ნარჩენებში მანგანუმის ქანგი უმთავრესად წარმოდგენილია $MnOSiO_2$ სახით, რაც დადასტურა რენტგენოფაზურმა ანალიზმა.

გათვლილი იქნა აღდგენის რეაქციების ენთალპიის და იზობარულ-იზოთერმიული პოტენციალების მნიშვნელობათა ცვლილებები 1173 და 1573 K ტემპერატურის პირობებში.

აღდგენის რეაქციები და მათი თერმოდინამიკური მახასიათებლები ასახულია I ცხრილში.

თერმოდინამიკური გათვლების შედეგად დადგინდა, რომ:

- მანგანუმის ქვეყანგის შემცველი ყველა ოქსიდური ნივთიერებებს ალუმინით აღდგენა ეგზოთერმულად მიმდინარეობს თერმული ეფექტის სიდიდის შესაბამისად მნიშვნელობით.



თერმოდინამიკური გათვლების შედეგები

რ ე ა ქ ც ი ა	ტემპ.	თერმოდინამიკ. მახასიათ. მნიშვნელობა	
		$\Delta H_{სილ}$	$\Delta G_{სილ}$
	T_k	3	4
1	3	4	5
$3MnO+2Al=3Mn+Al_2O_3$	1173	-126,39	-96,4
	1573	-124,39	-86,77
$9MnO+2SiO_2+6Al=9Mn+3Al_2O_3+2SiO_2$	1173	-385,59	-293,21
	1573	-395,18	-261,47
$3MnO+3CaO+2Al=3Mn+3CaO \cdot Al_2O_3$	1173	-131,66	-107,37
	1573	-128,94	-99,46
$4,5(2MnO \cdot SiO_2)+6Al=9Mn+3Al_2O_3+2SiO_2+2,5SiO_2$	1173	-324,64	-266,16
	1573	-325,49	-246,38
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+2Al=3Mn+Si+3Al_2O_3+2SiO_2$	1173	-108,08	-87,72
	1573	-101,16	-81,74
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+2Al+3MgO=3Mn+1,5(2MgO \cdot SiO_2)+Al_2O_3$	1173	-132,69	-110,25
	1573	-127,29	-103,35
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+3CaO+2Al=3Mn+1,5(2CaO \cdot SiO_2)+Al_2O_3$	1173	-154,51	-135,58
	1573	-147,60	-130,08
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+3BaO+2Al=3Mn+1,5(2BaO \cdot SiO_2)+Al_2O_3$	1173	-204,13	-183,73
	1573	-146,66	-177,81
$1,5(2Mn \cdot SiO_2)+3Na_2O+3Al=3Mn+1,5(2Na_2O \cdot SiO_2)+Al_2O_3$	1173	-245,91	-213,77
	1573	-242,36	-203,19
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+3CaO+2Al=3Mn+3CaO \cdot Al_2O_3+1,5SiO_2$	1173	-111,34	-98,43
	1573	-106,73	-94,43
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+5CaO+2Al=3Mn+2CaO \cdot SiO_2+2CaO \cdot Al_2O_3+0,5SiO_2$	1173	-142,29	-130,06
	1573	-136,67	-126,66
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+5BaO+2Al=3Mn+2BaO \cdot Al_2O_3+0,5SiO_2$	1173	-217,41	-207,14
	1573	-210,97	-204,53
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+3Na_2O+2Al=3Mn+2Na_2O \cdot SiO_2+2NaAlO_2+0,5SiO_2$	1173	-243,77	-215,84
	1573	-240,95	-209,62
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+Na_2O+2Al=3Mn+2NaAlO_2+1,5SiO_2$	1173	-151,08	-131,81
	1573	-146,80	-125,65
$1,5(2MnO \cdot SiO_2)+6CaO+4Al=3Mn+1,5Si+2(3CaO \cdot Al_2O_3)$	1173	-196,11	-169,33
	1573	-193,45	-160,34

-მანგანუმის ქვეყანგის სილიციუმის ორქანგის თანხლებით ალუმოთერმული აღდგენა ხასიათდება ერთგვარ თერმოდინამიკური უპირატესობით რეაქციის პროდუქტებში ალუმოსილიკატის წარმოქმნის პირობებში.



-მანგანუმის ქვეჟანგის ალუმოთერმული აღდგენასთან შედარებით მისი ტუტე-მიწალითონის ჟანგეულის თანხლებით აღდგენა თერმოდინამიკური უპირატესობით ხასიათდება და აგრეთვე ტუტემიწალითონის ჟანგეულის თანხლება უფრო ეფექტურია ვიდრე სილიციუმის ორჟანგისა.

-რთული მანგანუმ სილიკატური სისტემების ალუმინოთერმული აღდგენისას რეაქციის ლითონური პროდუქტი წარმოდგენილია მანგანუმით და შესაძლებელია სილიციუმის და ალუმინითაც, რომელთა შემცველობა ხსენებულ პროდუქტებში დამოკიდებულია მათ შეფარდებით რაოდენობაზე მორეაგირე ნივთიერების საწყის შემადგენლობაში. ამასთანავე მანგანუმის მაღალ შემცველი ლითონური პროდუქტის მიღებას ერთგვარი თერმოდინამიკული უპირატესობა აქვს. მანგანუმის, კალციუმის და ბარიუმის ჟანგეულების დამატება მორეაგირე ნივთიერებებში აუმჯობესებს $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ -ის ალუმოთერმულ აღდგენას ტუტემიწალითონის სილიკატის წარმოქმნის ალუმინის სილიკატის წარმოქმნასთან შედარებით (მეტი თერმოდინამიკული უპირატესობის გამო). მანგანუმის სილიკატის ალუმინოთერმული აღდგენის რეაქციის თერმოდინამიკული პარამეტრები კიდევ უფრო უმჯობესდება ნატრიუმის ოქსიდის თანხლებით და რეაქციის პროდუქტში ნატრიუმის სილიკატის წარმოქმნის პირობებში.

-მანგანუმის სილიკატის ალუმინოთერმული აღდგენა ტუტემიწალითონის ჟანგეულის თანხლებით და პროდუქტებში მისი ალუმინატის წარმოქმნის პირობებში, კალციუმის ჟანგის დამატების მაგალითზე, ნაკლებ ეფექტურია ვიდრე კალციუმის სილიკატის წარმოქმნის პირობებში. ამასთანავე კალციუმის ალუმინატის წარმოქმნის პირობებში $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ -ის აღდგენის თერმოდინამიკული პარამეტრები მეტი უპირატესობით ხასიათდებიან ლითონურ პროდუქტებში სილიციუმის მეტი შემცველობისათვის.

ჩატარებული თერმოდინამიკული ანალიზის შედეგები გვაპარაუდებინებს, რომ მანგანუმის სილიკატის ალუმინოთერმული აღდგენისას პროცესის თბური მახასიათებლები და მიღებული ლითონური და წილური პროდუქტების შემადგენლობა მგრძნობიარეა ალუმინოთერმულ კაზმში ტუტე და ტუტემიწალითონების ჟანგეულების თანხლების მიმართ.

ექსპერიმენტალური ნაწილი

ექსპერიმენტალური გამოკვლევები ჩატარებულია რუსთავის მეორადი ალუმინის ქარხნის წარმოების ნარჩენების გამოყენებით.

ჩვენს მიერ ექსპერიმენტალურ კვლევებში აღმდგენად გამოყენებული იყო ალუმინის ბურბუშელის ანაცერი, რომლის ქიმიური შემადგენლობაა:

მას. %-ში: Al-55,42; Fe-15,00; Si-5,60; MgO-0,35
Zn-1,96; Cu-2,94; Ni-0,17; Mg-0,26
დ-17,40; Σ Me-1,18,

სადაც დ- დაქუჟყიანებულობაა, რომელიც წარმოადგენს მიწის, ტენის, ოქსიდური ნაერთების და ზეთის შემცველობას. ΣMe- სხვა ლითონების შემცველობა.

აღმდგენლად გამოყენებული იყო აგრეთვე ალუმინის ბურბუშელის ანაცერის ნარჩენი, რომლის ქიმიური შემადგენლობა შემდეგია, მას. %-ში:

Al-29,60; Fe-25,00; Si-2,20; Mg-0,20; Zn-0,80; Mn-0,62; Cu-1,30; Ni-0,87;
ΣMe-1,02; დ-38,39

ალუმინის ბურბუშელის ანაცერის ნარჩენი ძირითადად წარმოდგენილია 0,1 მმ სიმსხოს ფრაქციით.

ელექტროლიტური მანგანუმის ორქანგის (ე.ო.მ.) წარმოების ლამს აქვს რთული ქიმიური შემადგენლობა. იგი შეიცავს რენტგენოფაზური ანალიზით დადასტურებულ მანგანუმის და სილიციუმის რთულ ოქსიდურ ნაერთებთან ერთად მანგანუმის გოგირდოვან ნაერთებსაც, ტენს და აგრეთვე მცირე რაოდენობით კალციუმის და ალუმინის ოქსიდების და სხვა ლითონის ნაერთებს მცირე შემცველობით.

ლამის ქიმიური შემადგენლობაა მას. %-ში.

$Mn_{\text{აგრ}}-26,41; SiO_2-20,10; FeO-3,06; CaO-4,75; Al_2O_3-4,59; Mg-1,15; P-0,30; MeR-4,60,$

სადაც MeR-ჯამურად Cu; Ni; Zn; Na; K; S და P ნაერთების შემცველობაა.

კაზში საფლუსე დანამატად გამოყენებული იყო კირქვის კარიერის ნარჩენი 0,3 მმ ნაკლები ფრაქციით, რომლის ქიმიური შემადგენლობაა მას. %-ში:

$CaO-54,00; MgO-0,50; Al_2O_3-1,38; SiO_2-0,60; Fe_2O_3-0,57; Fe_2O_3-0,57; P-0,67; S-0,03; \text{დ.გ.}-42,25,$

სადაც დ.გ. - დანაკარგები კირქვის გამოწვის პროცესში.

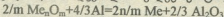
საფლუსე დანამატად გამოყენებულ იყო აგრეთვე გამომწვარი დოლომიტის არაკონდიციონირებული ნარჩენი 0,3 მმ ნაკლები სიმსხოსი მისი ქიმიური შემადგენლობა მას. %-ში:

$CaO-55,00; MgO-36,00; Al_2O_3-2,00; SiO_2-2,00; Fe_2O_3-0,30; \Sigma H_2O, CO_2-4,70.$

ზოგიერთ კაზში საფლუსე დანამატად გამოყენებული იყო რეაქტივების კვალიფიკაციის ბარიუმის და ნატრიუმის ოქსიდები.

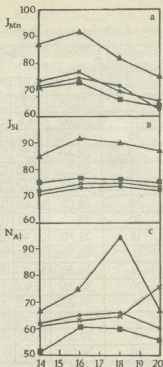
რენტგენოფაზური მეთოდით შესრულებული იქნა ფაზური ანალიზი ელექტროლიტური მანგანუმის ორქანგის წარმოების ლამის, რომლითაც დადგენილია, რომ ლამში მანგანუმი წარმოდგენილია $2MnO \cdot SiO$ და MnS სახით.

ექსპერიმენტებისათვის საჭირო კაზების შემადგენლობის გათვლა მოვახდინეთ მანგანუმის ოქსიდის ალუმინით აღდგენის რეაქციის საფლუსეზე, რომლის ქიმიზმი ზოგადად წარმოდგენილია შემდეგი განტოლებით:



გარკვეული კაზმისათვის მისი პროცენტული შემადგენლობის გათვლის შემდეგ კაზმის კომპონენტების გათვლილ რაოდენობებს ვურევდით. ამგვარად მოშაადებული კაზმის გარკვეული ულუსეა იტვირთებოდა შამოტის ტიგელში, რომელიც იდგმება წინასწარ $900-1000^\circ C$ -მდე გახურებულ ქაშვურ ელუმუმში. 6-9 წუთის შემდეგ, როდესაც ტიგელის და კაზმის ტემპერატურები გათანაბრდებიან, იწყება ალუმოთერმული პროცესი, რაც შეიძინევა ტიგელის თავზე მკვეთრი ჩირაღდნის წარმოშობით და ტემპერატურის მკვეთრი ზრდით. პროცესის მსვლელობისას აღის სიკაშკაშე თანდათანობით კლებულობს და საბოლოოდ იგი ქრება. პროცესის მიმდინარეობისას ტიგელში ხდება ლითონისა და წილის ლობილის წარმოქმნა და მისი განშრევა. შემდეგ ღუმელი გამოირთვება და ხდება მიღებული ლობილის ტიგელთან ერთად ამოღება ღუმელის ქაშვიდან, რასაც თან ახლავს ლითონისა და წილის გადასვლა მყარ მდგომარეობაში. მყარი ლითონი და წილა ადვილად სცილდებიან ერთმანეთს.

მე-2 ცხრილში მოყვანილია დნობებში გამოყენებული კაზმიდან მიღებული ლიგატურების შედგენილობები. ძირითადი ლითონების ამოღების ხარისხს და აღმდგენლის გამოყენების ხარისხის დამოკიდებულება საფლუსე დანამატის რაოდენობაზე გრაფიკულად წარმოდგენილია 1 სურათზე.



სურ.1 a) მანგანუმის, b) სილიციუმის აოლდების ხარისხის (I_{Mn} % ; I_{Si} % და c). ალუმინის გამოყენების ხარისხის (N_{Al} %) დამოკიდებულება ე.მ.ო. წარმოების ლამის შემცველ კაზში საფლუსე დანამატის რაოდენობაზე (G_{Σ} %): Δ CaO, \times MgO, \bullet BaO, \boxtimes Na₂O

a) Mn-აოლდების ხარისხის დამოკიდებულება კაზში სხვადასხვა დანამატებისას, კერძოდ CaO, MgO, BaO და Na₂O (სოდის სახით), 14, 16, 18, 20% პირობებში.

b) Si-აოლდების ხარისხის დამოკიდებულება იგივე დანამატებიდან და ანალოგიურ რაოდენობებით კაზში შეტანისას.

როგორც სურათიდან ჩანს ყველაზე კარგი შედეგი-Mn და Si აოლდების ხარისხის მიხედვით მიიღწევა კაზში დანამატად კალციუმის ოქსიდის გამოყენების შემთხვევაში.

c) Al-გამოყენების ხარისხის დამოკიდებულება სხვადასხვა დანამატების რაოდენობებიდან.

გამოყენების ხარისხის მიხედვით ყველაზე უკეთესი შედეგი მიიღწევა კაზში CaO დამატების პირობებში. გარდა ამისა CaO-დამატება აუმჯობესებს მიღებული ლითონის ზედაპირს. გაცილებით უმჯობესდება აგრეთვე ლითონის წილისაგან გამოცალკავების პირობები, ამასთან ერთად CaO დამატების შემთხვევაში პროცესი მიმდინარეობს მშვიდად, კაზმის ტიგელიდან ამოფრქვევის გარეშე.

ე.მ.ო. -ის შემცველი კაზმიდან მიღებული ლიგატურის ქიმიური შედგენილობა

დნობის №	ე.მ.ო. ლამის შემცვ., %	ალმდგენლის შემცვ., %	საფლუსე დანამატის შემცვ., %	ლითონი გამოსავალი, %	მიღებული შენადნის ქიმ. შედგენ., %					
					Mn	Si	Fe	Al	Ca	ΣMn
1	42	44	14	34,50	27,70	15,96	20,07	24,80	2,80	8,34
2	42	42	16	35,50	28,5	16,40	19,35	26,20	1,90	7,29
3	36	46	18	44,00	18,66	12,40	16,63	40,34	3,30	8,30
4	33	47	20	38,40	16,80	13,10	23,85	28,40	4,10	12,9
5	42	44	14	33,05	24,20	13,80	23,30	25,20	2,60	0,3
6	42	42	16	33,33	25,60	14,15	22,40	25,50	1,90	7,11
7	36	46	18	40,00	16,40	11,40	26,60	26,60	3,50	3,5
8	33	47	20	35,00	16,30	11,90	27,30	33,20	2,60	7,45
9	42	44	14	32,70	23,90	13,90	23,90	26,90	0,90	9,13
10	42	42	16	31,25	26,40	15,10	23,10	26,40	2,80	5,50
11	36	46	18	38,50	17,10	11,70	24,90	27,90	4,90	12,10
12	33	47	20	33,33	15,90	12,30	27,00	30,10	4,30	9,60
13	42	44	14	30,80	25,30	18,50	25,00	22,70	0,60	7,50
14	42	42	16	32,00	24,90	17,67	24,40	24,60	1,45	6,20
15	36	46	18	39,30	16,00	15,21	23,60	28,30	4,40	11,60
16	33	47	20	36,00	15,90	12,00	26,80	24,40	4,80	4,8

შენიშვნა: საფლუსე დანამატები 1-4 დნობა - CaO; 5-8 დნობა - MgO; 9-12 დნობა - BaO და 13-16 დნობა - Na₂O

ΣMn - მაგნიუმის, ცინკის, ნიკელის და სპილენძის ჯამური რაოდენობა ლიგატურაში ფოსფორის, გოგირდის და ნახშირბადის რაოდენობები, ლიგატურაში მერყეობს შემდეგ ინტერვალში, მას. % : 0,02+0,04 P; 0,04+0,08 S; 0,03+0,1 C.

ლაბორატორიული კვლევების საფუძველზე ჩვენს მიერ საქარხნო პირობებში განხორციელებულ იქნა ლიგატურის მიღება ინდუქციური ღუმელის გამოყენებით^{*)} [11,12]. გამსხვილებულ მასშტაბებში ე.მ.ო. -ის წარმოების ლამის მეორადი ალუმინის წარმოების ნარჩენით ალდგენის ღუმელგარეშე ჩატარებამ ცეცხლგამძლე ამონაგიან ციხეში დაგვანახა, რომ სამრეწველო პირობებში პროცესის თბური რეჟიმი არ უზრუნველყოფს მათ ღუმელგარეშე ჩატარების ვარიანტს. ეს გარემოება აპირობებს პროცესის პრაქტიკული რეალიზაციისათვის გარე ხურებით ჩატარების აუცილებლობას. მთელი რიგი ტექნოლოგიური ფაქტორების გათვალისწინებით შესაფერის ვარიანტად უნდა განვიხილოთ პროცესის ელექტროლუმელში ჩატარება.

ჩვენს მიერ სადნობ ღუმელად გამოყენებულ იყო ინდუქციური ტიგელური ღუმელი ИСТ, 300 kW სიმძლავრის გენერატორით.

ზემოთ ჩამოთვლილი საკაზმე მასალები გათვლილი პროცენტული რაოდენობით იყრებიან ამრევეში, რომელშიც ხდება მათი საგულდაგულო არევა. შერეული მასალები დოზატორის მეშვეობით მიეწოდება ინდუქციური ღუმელის ტიგელში,

*) აღნიშნული შესაძლებლობების რეალიზაციისათვის ავტორები მადლობას უხდებიან რუსთავის მეტალურგიული კომბინატის და "საქმეორფერლითის" რუსთავის მეორადი ალუმინის ქარხნის კოლექტივს.



რომელიც გახურებულია 800±1000°C-მდე (ეს საკიროა პირველი დნობის დაწყებისათვის). ყოველი შემდგომი დნობა იწყება ყოველგვარი დროის დასრულების შემდეგ. ჩატვირთული მასალა (2+4) წუთის შემდეგ, როდესაც საკაზმზე მასალის და ტიგელის ტემპერატურა ერთმანეთს გაუტოლდება, იწყება ალუმინოთერმული პროცესი, რომელიც ხასიათდება ტიგელის თავზე წარმოქმნილი ალით.

ეს პროცესი გრძელდება 8-10 წუთის განმავლობაში. პროცესის დამთავრება ხასიათდება ალის ჩირაღდნის სიკაშკაშით შემცირებით. პროცესის განმავლობაში ადგილი აქვს წიღის და ლითონის "დუღილს" და ლითონის ქიმიური შემადგენლობის გასაშუალებას. შემდეგ ლუმელი ამყირავებული მექანიზმის მეშვეობით მოყავთ დახრილ მდგომარეობაში და ლითონი და წიდა ჩამოსხმება თუჩის კედლებთან ბოყვებში, გამყარების შემდეგ ხდება წიღის და ლითონის განცალკევება.

მე-3 და მე-4 ცხრილებში მოცემულია საწარმოო ექსპერიმენტებში გამოყენებული კაზმის შემადგენლობა და მიღებული ლიგატურების შედგენილობები.

ცხრილი 3

საწარმოო პირობებში გამოყენებული კაზმის შედგენილობები

დნობის N	.ე.მ.ო. ლამი, %	აღმდგენელი, %	გამომწვარი კირი, %	ლიგატურის გამოსავალი, %
1	42,5	47,3	10,2	37,5
2	40	50	15	50

ცხრილი 4

საწარმოო პირობებში მიღებული ლიგატურების შედგენილობები

დნობის N	მიღებული ლიგატურის შედგენილობა, %						ძირითადი ელემენტ. ამოღების ხარისხი, %			აღმდგ. გამოყ. ხარისხი, %
	Mn	Si	Fe	Al	Ca	ΣMe	Mn	Si	Fe	
1	23,85	12,05	17,33	38,80	2,10	5,10	79,90	68,10	91,60	78,45
2	22,82	9,47	17,68	40,50	2,20	6,60	71,30	47,70	77,80	59,02

შენიშვნა: 1) ΣMe-მაგნიუმის, ცინკის, ნიკელის და სპილენძის ჯამური რაოდენობაა ლიგატურაში.

2) ფოსფორის, გოგირდის და ნახშირბადის რაოდენობები ლიგატურაში მერყეობს შემდეგ ინტერვალში, მას. %: P 0,02-0,04; S 0,04-0,08; C 0,03-0,1.

საქარხნო პირობებში ჩატარებულმა სამუშაომ დაადასტურა ლაბორატორიული ცდების ძირითადი შედეგები, კერძოდ ლიგატურის ძირითადი კომპონენტების კაზმიდან ამოღების და აღმდგენელი ალუმინის გამოყენების მაღალი მაჩვენებლები, ლამის გამოყენებით მიღებული იქნა 4 ტონამდე ლიგატურა. ლითონის გამოსავალი მერყეობს 40-50% ფარგლებში. შესატყვისად იცვლება წიღის გამოსავალი საწყისი კაზმის მასალიდან. ელ.ენერგიის ხარჯი 1350±1400 კილოვატია 1 ტონა ლიგატურაზე.

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЛИГАТУР ИЗ ОТХОДОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Резюме

Предлагается получение сложных марганец-алюминий-кремниевых лигатур с высоким содержанием алюминия из смеси шлама производства электролитической двуокиси марганца с отходом производства вторичного алюминия.

Приводятся результаты термодинамического анализа алюмотермического процесса и экспериментальных исследований получения лигатур в лабораторных и промышленных условиях.

T.BUCHUKURI, G.ZVIADADZE, O.MIKADZE, B.GOGICHAISHVILI

ON THE AVAILABILITY OF COMPLEX ALLYING COMPOSITIONS FROM
WASTE OF METALLURGY AND CHEMICAL INDUSTRY

Summary

A technique of obtaining complex manganese-aluminium-silicon alloying compositions with high aluminium content from a mixture of silt of electrolytic manganese dioxide production and waste of secondary aluminium production is proposed.

The results of thermodynamic analysis of the aluminothermal process and of the laboratorium and pilot investigations are presented.

წიგნობები — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кузнецов В.М., Самарин А.М. Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1964, с.219.
2. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали. М.: Metallurgia, 1972, с.208.
3. Форсин Ю.Т., Мchedlishvili В.А., Самарин А.М. Труды института металлургии им. А.А. Байкова АН СССР, Вып.5, М.: Metallurgia, 1960, с. 22-35.
4. Морозов А.Н., Строганов А.Н. Раскисление мартеновской стали. М.: Metallurgizdat, 1955, с. 256.
5. Мchedlishvili В.А., Термодинамика и кинетика раскисления стали. М.: Metallurgia, 1978, с.288.
6. Кнюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. (Пер. с англ.). М.: Metallurgia, 1984, с.414.
7. Сигуа Т.И., Джулухадзе А.Г. Получение сплава АМС и его применение для раскисления разных марок стали, (Стали и сплавы. Сб. трудов Института металлургии АН ГССР). Тбилиси: Мецниереба, 1979, с.91-106.
8. Арсентьев П.П., Котлов Л.А. Металлургические расплавы и их свойства. М.: Metallurgia, 1976, с.376.
9. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л. Алюминотермия. М.: Metallurgia, 1978, с. 424.



10. Roine A. HSC-Software ver 3,0 for Thermodynamic Calculations. Outokumpu Of Metalurgical Centre. Finland, 1988, p.34.
11. Шихта для получения сплава силикомарганца с алюминием (Г.Н.Звиададзе, А.С. Таругашвили). А.С. СССР № 1482972, М.кл. с 22 с/33/04, с 22 в 4/6, опубл. 30.05.89, Бюлл. №20.
12. Шихта для выплавки ферросиликоалюминия (Г.Н.Звиададзе, Т.И.Бучукури, О.Ш.Микадзе, А.С.Таругашвили, Б.Г.Гогичайшвили, Р.Д.Лабадзе). А.С.СССР №1686017, опубл. 23.10.91, Бюлл.№39.

УДК 541.15:542.952

Д.Ж.Н. АНЕЛИ

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
АКРИЛАМИДА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Радиационной твердофазной постполимеризации различных мономеров посвящен ряд работ [1-3]. В них отмечается, что существенное влияние на процессы постполимеризации производят термодинамические параметры полимеризуемого материала, в частности температура среды. С другой стороны известно, что при всестороннем сжатии мономерной системы в любом агрегатном состоянии эффективно изменяется активационный объем переходного состояния, в результате которого полимеризационные процессы в зависимости от типа могут ускоряться, либо замедляться [4].

В настоящем сообщении исследована радиационная твердофазная постполимеризация при различных гидростатических давлениях и температурах на примере акриламида.

В работе использовали дважды перекристализованный акриламид в виде поликристаллического порошка. Образцы подвергали гамма-облучению в воздушной атмосфере на источнике Co^{60} (при мощности дозы 0,6 Мрад/час) дозой 1Мрад при температуре $0^{\circ}C$. Облученные образцы хранили при температуре жидкого азота.

Для проведения опытов по постполимеризации облученный образец акриламида помещали в ячейку высокого давления типа "поршень-цилиндр" [5], в которой осуществляли всестороннее сжатие мономера посредством пресса высоких давлений. Затем ячейку с образцом перенесли в термостат с установленной температурой. В процессе полимеризации образцы извлекали из ячейки через определенные промежутки времени и анализировали методами ЭПР и термогравиметрии. Измеряли концентрацию свободных радикалов и соответственно оценивали конверсию после растворения образца в метаноле, выделения полимерной фракции и вакуумной сушки ее до постоянного веса. Обработку спектров ЭПР и гравиметрический анализ проводили по стандартной методике.

Спекр ЭПР гамма-облученного акриламида описан в [6]. Отметим, что в ходе наших опытов вид спектров (триплет, с соотношением интенсивностей пиков 1:2:1) не меняется. Атмосферный кислород не влияет ни на вид спектра и ни на концентрацию образующихся при облучении радикалов. Эта независимость от кислорода проявляется также в процессе полимеризации. Средняя концентрация свободных радикалов после облучения акриламида при $0^{\circ}C$ составляла $5 \cdot 10^{17}$ спин/грамм.

Как видно из рис.1 (а-в), влияние давления на термостабильность радикалов при каждой температуре постполимеризации значительно.

Сжатие мономера под давлением хотя и приводит к сближению молекул, но при этом уменьшаются молекулярная подвижность и скорость реакции гибели радикалов, лимитированных диффузией.

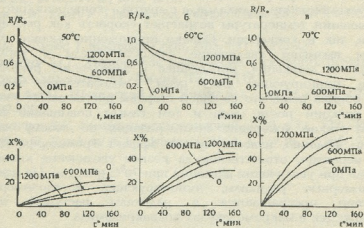


Рис.1. Зависимость относительной концентрации свободных радикалов и конверсии (%) от времени при 50(а), 60(б), 70°C (в) и при давлениях 0 (1), 600 (2) и 1200 МПа (3).

Из рис. видно, что ход накопления полимерной фракции изменяется при изменении внешнего давления не только количественно, но и качественно, меняется скорость конверсии при различных давлениях. Так, если при 50°C скорость конверсии, соответствующая сравнительно низким давлениям выше, чем при полимеризации при более высоких давлениях, то при 70°C такой характер зависимости меняется на обратное (чем выше давление, тем выше скорость конверсии).

Возникает вопрос, коррелирует ли характер гибели радикалов с конверсией в процессе постполимеризации акриламида? Графики зависимостей, приведенных на рис.1, позволяют, по-видимому, качественно сопоставлять общий ход временной зависимости гибели радикалов и конверсии при определенных значениях температуры и давления. На основе таких сопоставлений можно предположить, что во всех случаях полимеризации акриламида при рассматриваемых значениях температуры и давления гибель радикалов сопровождается возрастанием концентрации полимерной фракции. Чем выше температура постполимеризации, тем интенсивнее идут процессы гибели радикалов, способствующих увеличению степени конверсии. Однако из этих же графиков видно, что аналогичное изменение характера зависимости конверсии от давления при изменении температуры не имеет места для гибели радикалов (в данном случае при всех температурах чем больше давление, тем выше стабильность радикалов). Причину этого явления, очевидно, нужно искать в характере постполимеризации, в ее зависимости от внешних условий.

Как известно, постполимеризация акриламида (также, как и полимеризация) относится к радикально-цепным процессам [7]. Чем выше исходная концентрация свободных радикалов в облученном

აკრილამიდე, თმ ბყსტრეე იდეტ ვ ნემ კონვერსია პრი ატმოსფეროლმ დავლენი. ესეი პოსტპოლიმერისაცია პრეტეაკეტ პრი პივყიენთხიხ დავლენიხ ი სრავნითელნო ნიჟიხ ტემპერატურაჟ, თმ ვესლედსტვიე ტორმოჟენიე მოლეკულარნო დოვიჟენიე ჰამედლეტსე, ს დოიი სტორონი, რეაცია რეკომბინაციი რადიკალოვ, ა ს დრუგოი – კონვერსია (რის.1, ა ი გ). პრი პივყიენთხი ტემპერატურე ვოზრასტეე სკოროსტე კაკ რეკომბინაციი რადიკალოვ, თაკ ი კონვერსიი. დოიანო პრილოჟენიე ვიხოკიხ დავლენიხ პრი ეთო ვიჟვყეეე ევლევინიე ვიჟკოსტი სრედე ი ტორმოჟენიე მოლეკულარნო დოვიჟენიე, პრივოდყეეე კ ჰამედლენიე რეკომბინაციი რადიკალოვ, ინიციუროჟიე როსტ ცეპი. სლედოვატელნო, ჰამედლეტსე სკოროსტე იბრყეეე ცეპი, ჰო სო სვოეი სტორონი იბესპეჩივყეეე ევლევინიე პერიოდი რეაციი როსტო ცეპი ი თემ სავყი პივყიენთხი პროცენტი კონვერსიი (თაკოე ასკორენიე პოლიმერისაციი პო სვოემუ ხარაქტერუ ანალოგიჟნო ევლევინიე, იჟვსტნოჟუ კაკ ეფფექტ ტრომსდორფა [8]). ეთო პროცეს, ვეროყთნო, ივტვესტენენ ჰარეჟკოე ევლევინიე კონვერსიი ვ აკრილამიდე პრი ევლევინიე დავლენიე პრი 70⁰С (რის.1,ე). ნე ისკლევინო, ჰო მონომერნე რადიკალე, ინიციუროჟიე პოსტპოლიმერისაციუ, ვპოსლედსტვიე პრევრასტყეეე ვ რადიკალე რასტყეეეე ცეპი ი სტაბილიზიროჟეეე ვ მაკრომოლეკულაჟ პოლიაკრილამიდა.

Грузинский НИИ энергетики и гидротехнических сооружений

Поступило 12.05.1993

ჯ.ანელი

დასხივებით ინდუცირებულნი პოსტპოლიმერისაცია აკრილამიდჟი მაღალი წნევების პირობეჟი

რეზიუმე

აკრილამიდის მაგალითზე შესწავლილია დასხივებით ინდუცირებული პოსტპოლიმერისაცია მყარ ფაზაში სხვადასხვა ტემპერატურასა და წნევის დროს, გრავიმეტრიისა და ეპრ-სპექტრომეტრის გამოყენებით დადგენილია, რომ არსებობს კორელაცია თავისუფალი რადიკალების კონცენტრაციასა და პოლიმერისაციულ გამოსავალს შორის ტემპერატურის ზრდისა და ნორმალური წნევის პირობებში. შედარებით მაღალი ტემპერატურისა და წნევის დროს კი ეს კორელაცია ირღვევა. აქ თავს იჩენს ე.წ. ტრომსდორფის ეფექტი.

J.ANELI

RADIATION INDUCED POSTPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE AT HIGH PRESSURES

Summary

The postpolymerization of acrilamide induced by gamma-radiation was investigated in the stationary phase at different temperatures. Using gravimetric method and ESP spectrometry a correlation has been found between the concentration of free radicals and the yields of polymerization product under the conditions of rising temperature and normal pressure. At relatively high temperatures and pressure, this correlation breaks up, the so-called Tromsdorph effect shows itself.



1. *Sagu M.L., Sheran K.M., Swarup J., Bhattacharia K.K.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v.14, 8, 1815, 1818.
2. *Brown D.W., Lowry R.* J.Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v.13, 7, 1677-1680.
3. *Tabata Y., Suzuki T.* Macromol. Chem, 1965, v.81, 1, 223-227
4. *Гоникберг М.Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1975, с.114.
5. *Анели Дж.Н., Шаховской Г.П.* Химия высоких энергий, 1978, т.12, 5, 397-400.
6. *Миличук В.К.* Химия высоких энергий, 1969, т.3, с. 533-536.
7. *Chachaty C., Forchioni A.* J. Polymer sci., 1969, A-1, v.10, 7, 1905-1911.



УДК 541.15

Л.В.ГАБИСОНИЯ, Р.Г.ТУШУРАШВИЛИ

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ КАДМИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ

К числу агрессивных сточных вод относятся воды производства кислот, фосфорных и других удобрений, гальванопокрытий, нефтеперерабатывающих заводов, производств синтетических жирных кислот и др.

Промывные сточные воды в гальванических производствах образуются после обезжиривания, травления, активации и, соответственно, процессов металлопокрытий – меднения, цинкования, хромирования, никелирования, кадмирования (ПДК ионов кадмия составляет 0,01 мг/л для рыбохозяйственных водоемов [1]).

Возможность использования радиационного метода обезвреживания сточных вод показана в работах [2,3], касающихся исследования радиолитического разбавленных растворов различных соединений.

Настоящая работа посвящена разработке радиационно-химического способа очистки кадмийсодержащих растворов гальванопроизводств от ионов кадмия.

В работе проведено исследование радиационно-химического превращения ионов кадмия в зависимости от поглощенной дозы, концентрации акцептора раствора и от природы акцептора.

Установлено, что процесс осаждения ионов кадмия не протекает без облучения в сульфатных кадмийсодержащих растворах гальвано-производств, содержащих хлорид натрия, аммония и тиомочевину в присутствии различных восстановителей (таких, как гипофосфит натрия, этанол). Нормальный окислительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd^0 равен $-0,402$ В, поэтому восстановление ионов кадмия до металла затруднительно.

В системе, содержащей сульфат кадмия (концентрации $3,2 \cdot 10^{-2}$ М) и 0,5 М гипофосфит натрия, радиационно-химический выход превращения ионов кадмия равен 190 ионов/100 эВ с процентом осаждения ионов кадмия 3,1%, а в системе сульфат кадмия $3,2 \cdot 10^{-2}$ М – 0,1 М C_2H_5OH радиационно-химический выход увеличивается и составляет 380 ионов/100 эВ, с процентом осаждения ионов кадмия, равным 6,2% (табл. 1). Для очень разбавленных растворов, содержащих ионы кадмия (концентрация $8,7 \cdot 10^{-4}$ М), радиационно-химический выход составляет 0,32 ионов/100 эВ.

Во всех указанных в табл.1 системах наблюдается образование осадка оксида кадмия. В системах, содержащих ионы кадмия, увеличение концентрации тиомочевины приводит к повышению процента осаждения ионов кадмия в виде сульфида кадмия, состав

которого, как и оксида кадмия, идентифицирован химическим и атомно-абсорбционным методами анализа (табл. 2).

Таблица 1

Зависимость радиационно-химического выхода и % осаждения ионов кадмия для различных систем $D=5$ кГр.

Система	Исходная концентрация Cd^{2+} , М	Оставшаяся концентрация Cd^{2+} , М	% осаждения Cd^{2+}	$G(-Cd^{2+})$ ионов/100 эВ
$CdSO_4-NH_4Cl-(NH_2)_2CS$ 0,2	$1,78 \cdot 10^{-1}$	$1,77 \cdot 10^{-1}$	0,58	190
$CdSO_4-NH_4Cl-C_2H_5OH$ 0,1M	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	6,2	380
$CdSO_4-NH_4Cl-0,5M$ NaH_2PO_4	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	3,1	190
$CdSO_4-NH_4Cl-(NH_2)_2CS$ 0,2M	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	62	3800
$CdSO_4-NH_4Cl-(NH_2)_2CS$ 0,2M	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,07	13,3
$CdSO_4-NH_4Cl-(NH_2)_2CS$ 0,2M	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$		3,2

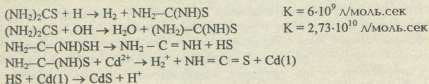
Таблица 2

Результаты атомно-абсорбционного анализа полученных CdO и CdS

Образец	Массовая доля элементов, %					
	Si	Al	Mg	Fe	Cu	Cd
CdO	0,01–0,09	0,001–0,009	0,001–0,009	0,01–0,09	0,01–0,09	99,7
	$\Sigma = \Delta_0 0,3\%$					
CdS	0,01–0,09	0,001–0,009	0,001–0,009	0,01–0,09	0,01–0,09	99,7
	$\Sigma = \Delta_0 0,3\%$					

Следует отметить, что выход осаждения ионов кадмия увеличивается с разбавлением раствора от 0,58% для $1,8 \cdot 10^{-1}M$ ионов кадмия до 62% $3 \cdot 10^{-2}M$ растворов кадмия, содержащих тиомочевину концентрации $\sim 0,2M$.

По-видимому, механизм протекающих реакций в разбавленных растворах, содержащих ионы Cd^{2+} и тиомочевину, включает следующие реакции:



Проведенные исследования дают возможность установить пути направленного ведения радиолиза с извлечением ионов кадмия в виде труднорастворимых осадков.



ბალვანური წარმოების კადმიუმფხვამცველი ჩამდინარე წყლების
ბაზონების შესაქმნელის შესახებ

რეზიუმე

მოწოდებულია გალვანური წარმოების კადმიუმფხვამცველი ჩამდინარე წყლების გაწმენდის რადიაციულ-ქიმიური მეთოდი. დადგენილია, რომ თიოზარდონას თანაობისას დასხივებულ სხნარებში ადგილი აქვს კადმიუმის იონების გადასვლას ძნელადხსნად ნაერთებში. მოწოდებულია მიმდინარე პროცესების სავარაუდო მექანიზმი.

L.GABISONIA, R.TUSHURASHVILI

ON THE PURIFICATION OF CADMIUM-CONTAINING SOLUTIONS OF
GALVANIC INDUSTRY

Summary

The radiation-chemical method of the purification of cadmium-containing solutions of galvanic industry has been proposed. It is established that in the presence of thiourea in irradiated solutions the transfer of cadmium ions to insoluble compounds takes place. The possible mechanism of the proceeding processes has been proposed.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Справочное пособие. Л.: Химия, 1980.
2. Технология радиационной очистки сточных вод (Р.В.Джагацян, В.А.Гольдин, М.Т.Филипов, Э.Л.Мендельсон). М.: Энергоатомиздат., 1981.
3. Долин П.И., Шубин В.И., Брусенцева С.А. Радиационная очистка воды. М.: Наука, 1973.



ტექნოლოგია

შპს 666.112.9(088.8)

ლ.ბაიაძე, ო.მომღვაძე, თ.სირაძე

მანვანუმიან-სილიკატური მინები ინფორმაციის ჩასაწერად მუდმივი დამხსოვებელი მოწყობილობების სისტემაში

საქართველოსთვის ელექტრონული და გამოთვლითი ტექნიკის საბაზო ელემენტების შექმნა ამჟამად ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს. საერთოდ, ელექტრონიკული ტექნიკის განვითარებასთან ერთად აუცილებელია მაღალი ინფორმაციული ტევადობის ოპტიკური დამხსოვებელი მოწყობილობების (დმ) შექმნა რიცხვითი გამოსახულების პირდაპირი სწრაფი ჩაწერით ოპტიკური ადრესაციის დროს.

უკანასკნელ დროს ფართოდ მიმდინარეობს ისეთი მინების შემადგენლობების დამუშავება, რომლებიც შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ინფორმაციის ჩასაწერად დმ და მუდმივი დამხსოვებელი მოწყობილობის (მდმ) სისტემებში, სხვაგვარად რომ ვთქვათ, ისეთი მინების სინთეზი, რომლებიც დმ და მდმ-ის აქტიურ არეს წარმოადგენს [1-7].

დმ და მდმ სისტემებში აქტიური ოპტიკური არეს სახით შეიძლება ისეთი მინების გამოყენებაც, რომელთა ზედაპირებზე თერმული დამუშავების დროს ამა თუ იმ არეკვლის უნარის მქონე შუქმგრძობიარე აფსკები წარმოიქმნება და ამ აფსკებზე ლაზერული გამოსხივების შემოქმედებით ინფორმაციის ჩაწერა შესაძლებელი [8,9].

ადრე დადგენილ იქნა, რომ მანვანუმიან-სილიკატურ სისტემებში შესაძლებელია მუდმივი დამხსოვებელი მოწყობილობებისათვის გამოსაყენებელი მინების სინთეზი, რომელთა ზედაპირზე თერმული დამუშავების დროს ცვალებადი სხივამრეკლავი შუქმგრძობიარე აფსკები წარმოიქმნება [10]. აღნიშნული მინა შემდეგი შემადგენლობით ხასიათდება (მას. %): SiO_2 - 45-55, Al_2O_3 - 1-5, Na_2O - 5-16, K_2O - 10-14, RO - შედის როგორც ერთ-ერთი ოქსიდი შემდეგი ჯგუფიდან: CaO , BaO , SrO , Mn_xO_y - 5-15; მინა დამატებით შეიძლება შეიცავდეს ცირკონიუმის დიოქსიდს - 0,3-0,5 მას.%-ის რაოდენობით.

აღნიშნული მინა იმ ძირითადი ნაკლოვანებით ხასიათდება, რომ სხივამრეკლი აფსკი მის ზედაპირზე წარმოიქმნება მინის ფორმირების (ჩამოსხმის) პროცესში, უშუალოდ გამყარების დროს და ერთგვაროვანი სისქით არ ხასიათდება (ვინაიდან ჩამოსხმული მინის ზედაპირი არ არის ერთგვაროვანი). მინის ზედაპირის გახევისა და გაპრიალების გზით დამუშავების შემდეგ, ზედაპირზე თერმული შემოქმედებით სხივამრეკლი აფსკი არ წარმოიქმნება. ყოველივე ზემოთ აღნიშნული, ცხადია, მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს მინაზე ჩაწერილი ინფორმაციის ან ზედაპირზე ლაზერის სხივის შემოქმედების გზით ამოტვიფრული გამოსახულების ხარისხზე.

მეორეს მხრივ, მინის გამოდნობის ტემპერატურა საკმაოდ მაღალია - 1420-1460°C, რაც ზედმეტ ენერგეტიკულ დანახარჯებთან არის დაკავშირებული და, მაშასადამე, მნიშვნელოვნად ართულებს მინის მასის გამოშუშავების ტექნოლოგიურ პროცესს. ამასთანავე, მინის შემადგენლობა საშუალებას არ გვაძლევს მინის

გამოსამუშავებლად გამოვიყენოთ ბუნებრივი ნედლეული, მაგალითად, ბაზალტი, ელექტროლიტური მანგანუმის დიოქსიდის წარმოების დროს წარმოქმნილ მლქში და კირკვები.

მინის ერთ-ერთ ნაკლს წარმოადგენს, აგრეთვე, ის, რომ იგი საკმაოდ მაღალი კრისტალიზაციური აქტიურობით ხასიათდება ($600-780^{\circ}\text{C}$ -ის ტემპერატურულ ზღვრებში ზედაპირულად კრისტალდება 1-3 სთ-ის განმავლობაში) და მაღალ ტემპერატურაზე ($600-780^{\circ}\text{C}$) თერმული დამუშავების საშუალებას არ იძლევა.

სამუშაოს მიზანს ისეთი მინების შემადგენლობების დამუშავება წარმოადგენდა, რომლებიც საშუალებას მოგვცემდა მღმ სტრუქტურისთვის და ნახევრადგამტარული ტექნიკისათვის აქტიური არეს სახით გამოსაყენებელი მასალა საქართველოში არსებული ნედლეულის საფუძველზე შეგვექმნა. ამასთანავე, აუცილებელი იყო მაღალი სისუფთავის ქიმიური რეაქტივების საფუძველზე მოდელური მინის სინთეზის ჩატარებაც და ორივე ტიპის მინის შესაბამისი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების გამოკვლევა პრაქტიკული თვალსაზრისით ბუნებრივი ნედლეულის საფუძველზე გამომუშავებული მინის ელექტრონულ ტექნიკაში გამოყენების შესაძლებლობის დადგენის მიზნით.

ცხადია, მიზანშეწონილი იყო ერთდროულად მინაზე წარმოქმნილი აფსკის ხარისხის გაუმჯობესება, მინის გამომუშავების ტექნოლოგიური პროცესის გამარტივება და კრისტალიზაციური მდგრადობის ამაღლება.

თეორიული გაანგარიშებისა და ექსპერიმენტული გამოკვლევების საფუძველზე დადგინილი იქნა მანგანუმთან-სილიკატური მინის შემდეგი ოპტიმალური შემადგენლობა (მას. %): SiO_2 - 35-43, Al_2O_3 - 5-11, Mn_2O_3 - 16-30, Fe_2O_3 - 5-8, CaO - 12-25, MgO - 3-7, Na_2O - 1-3, K_2O - 1,5-9, TiO_2 - 0,4-0,7.

მიუხედავად SiO_2 -ის მცირე შემცველობისა და ორვალენტიანი კომპონენტების დიდი შემცველობისა (CaO , MgO - 15-22 მას. %), მინა მაღალი ქიმიური მდგრადობით ხასიათდება და I-II ჰიდროლიტურ კლასს მიეკუთვნება, რაც პირველ რიგში ტუტე ლითონების ოქსიდების მცირე შემცველობით (Na_2O , K_2O - 4,5-12 მას. %) უნდა იყოს განპირობებული.

მინის გამოდნობის ტემპერატურა $1320-1380^{\circ}\text{C}$ -ს შეადგენს, დნობის ხანგრძლივობა - 2,5-3,5 საათს. გამოდნობა მიმდინარეობს ნეიტრალურ ან მცირედ დამჟანგველ არეში. სრულყოფილი მინის მისაღებად აუცილებელია დნობის სპეციალური რეჟიმის დაცვა და პირველ რიგში 1280°C -ის მახლობელ ტემპერატურებზე გარკვეული დროის განმავლობაში (0,45-1,1 საათი) ნადნობის უცვლელ ტემპერატურაზე დაყოვნება.

მინის გამოწვის ტემპერატურა $560-620^{\circ}\text{C}$ -ს შეადგენს. გამომუშავებული მინა უშუალოდ ჩამოსხმის ან გამოწვის პროცესის დროს ან გახევისა და გაპრილების შემდეგ შეიძლება თერმულად იქნეს დამუშავებული $600-720^{\circ}\text{C}$ -ის ტოლ ტემპერატურულ ზღვრებში 30-150 წუთის განმავლობაში. ასეთ პირობებში მინის ზედაპირზე წარმოიქმნება 0,2-1,2 მკმ სისქის სხივამრეკლი აფსკი, რომლის ინტეგრალური არეკლა 10-30% -ს შეადგენს. წარმოქმნილ აფსკზე ლაზერის სხივის შემოქმედებით შეიძლება გამოსახულება იქნეს ამოტვიფრული ან ინფორმაცია ჩიწეროს და, ამგვარად, მინა შეიძლება გამოყენებულ იქნეს მუდმივი დამხსომებელი მოწყობილობების დასამზადებლად.

ინფორმაციის ჩასაწერად აუცილებელი ლაზერული სხივის ენერჯიის სიმძლავრე 5-50 მვტ-ს შეადგენდეს (ნეოდიუმის მინიანი იმპულსური ლაზერი), ჩაწერის დრო - 5-30-10³ წმ-ს, აფსკის ოპტიკური სიმტკიცის ზღვარი 100-150 მვტ/სმ² -ია. სიმძლავრის მეტი სიმკვრივის დროს ადგილი აქვს მინის ზედაპირის რელიეფის

დაზიანებას. გახეხილი და გაპრიალებული ზედაპირის მქონე მინის ნიმუშის შემთხვევაში სხივამრეკლი აფსკის სისქის ცვლებადობა 5-15%-ს არ აღემატება და ძირითადად, გახეხვა-გაპრიალების პროცესის ხარისხზე დამოკიდებულია.

შესაძლებელია მინის ზედაპირზე წარმოქმნილი სხივამრეკლი აფსკის მოცილება და მისი ხელშეორედ წარმოქმნა უფრო ხანგრძლივი თერმული დამუშავების გზით. აფსკის მოცილება შეიძლება მექანიკური ზემოქმედების გზით, კერძოდ, გასაპრიალებელ ჩარხებზე საპრიალებელი პრეპარატის (მაგალითად, რკინის წითელი ქანგის) გამოყენების გზით 5-10 ნსმ²-ის ტოლი წნევის დროს 12-20 წთ-ის განმავლობაში.

მინის კრისტალიზაციის ქვედა ზღვარი საკმაოდ მაღალია - 690-750°C-ს შეადგენს და მინა არაერთარ, პრაქტიკულად მნიშვნელოვან, ფაზურ გარდაქმნებს არ განიცდის 600-720°C ტემპერატურებზე თერმული დამუშავების დროს 30-150 წთ-ის განმავლობაში.

უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ მინა ნახევარგამტარული თვისებებითაც ხასიათდება და, გარდა ამისა, მაღალი ტემპერატურების დროს მისი ელექტრული გამტარებლობა პრაქტიკულად ნახტომისებურად იზრდება. ეს საკითხი გულდასმით გამოკვლევას მოითხოვს და შემდეგში შესაბამისი სამუშაოები იქნება ჩატარებული როგორც მოდელური მინის, ასევე ბუნებრივი ნედლეულის საფუძველზე სინთეზირებული მინის ნიმუშების შესაბამისი თვისებების შესწავლის გზით.

პრაქტიკული თვალსაზრისით უდავოდ საინტერესოა ის ფაქტი, რომ მინის თვითღირებულება დაბალია (რადგან მხოლოდ იაფფასიანი ადგილობრივი ნედლეულის - ბაზალტის, მანგანუმის ორქანგის წარმოების ნარჩენებისა და კირქვების საფუძველზეა სინთეზირებული) და ტექნოლოგიური თვისებებით რამდენადმე აღემატება ცნობილ ბაზალტიან მინებს, ხოლო ტექნიკური თვისებებით არ ჩამორჩება ასევე მანგანუმთან მინებს, რომლებიც ქიათურის მანგანუმის ნარჩენების საფუძველზეა სინთეზირებული, ძირითადად, სოდის დანამატების გამოყენების გზით.

ამგვარად, გამოუმუშავებული მინებისაგან შეიძლება დამზადდეს სამშენებლო მინა - მარბლიტი, ავეჯი, ფილები, ავეჯისა და ინტერიერის გასაფორმებელი მინის ნაკეთობები, მრავალი სახეობის ბიჟუტერიის ნაწარმი. ფურცლოვანი ნაკეთობების გამოუმუშავების დროს მიზანშეწონილია მექანიკური გახეხვის და გაპრიალების პროცესების გამოყენება, ნაკეთობის დაწნევის გზით მიღების დროს კი - ცეცხლოვანი გაპრიალების პროცესის გამოყენება. ფილებისა და რთული ფორმის ნაკეთობების გაკეთილშობილება შეიძლება ალმასის ან სხვა მასალის სახეხი ინსტრუმენტის გამოყენებით, აგრეთვე, ოქროს ქლორიდის 12%-იანი პრეპარატის გამოყენებით და, განსაკუთრებით, დეკოლების გამოყენების გზით (დეკოლდატანილი ნიმუშის გამოწვის ტემპერატურა 580-600°C-ს შეადგენს, გამოწვის დრო ამ ტემპერატურაზე - 9-11 წუთს).

მინის კაზმი შეიძლება დამზადდეს როგორც ამა თუ იმ სისუფთავის ჭიმოური რეაქტივების, ასევე ტექნიკური ნედლეულის გამოყენების გზითაც. კერძოდ, მინის გამოსამუშავებლად შეიძლება გამოყენებული იქნეს შემდეგი შედგენილობის კაზმი (მას.%): ბაზალტი - 30-70, მანგანუმის ელექტროლიტური დიოქსიდის წარმოების დროს წარმოქმნილი შლამი - 20-50, კირქვა - 9-30.

კაზმის მომზადების დროს მიზანშეწონილია ნედლეულის გარკვეული სინესტის შენარჩუნება. ასეთ პირობებში მინის გამოღობის საწყის ეტაპზე აღინიშნება ოქსიდების გადასვლა ჰიდრატებში და მინის გამოღობის ტემპერატურა მნიშვნელოვნად დაბლდება. გამოღობის პროცესში მიმდინარეობს, აგრეთვე,



CaCO₃-ის დაშლა CO₂-ის გამოყოფით, მანგანუმთან კომპონენტში MnO₂-ის დაქანება Mn₂O₃-მდე, MnSO₄-ის დაშლა SO₃-ის გამოყოფით, MnO₂-ის დაქანება Mn₂O₃-მდე აღდგენა და მინის წარმოქმნასთან დაკავშირებული პროცესები; შესაძლებელია Fe₂O₃-ის ნაწილობრივი აღდგენაც FeO-მდე.

ყოველივე ზემოაღნიშნული ეფექტურად უწყობს ხელს მინის მასის აირადი ბუშტულებისაგან გასუფთავებას, მაგრამ რამდენადმე ართულებს მინის გამომუშავების ტექნოლოგიას.

გასათვალისწინებელია ისიც, რომ გამოყენებული ნედლეული არევის და ამ გზით შედგენილობის გასაშუალებას მოითხოვს. მოცემული მინის მასა რამდენადმე აგრესიულია და მინის გამოსადნობი ღუმელის აბაზანა მაღალი ხარისხის ცეცხლგამძლე მასალებით უნდა იქნეს მოპირკეთებული.

ცხრილ 1-ში მოცემულია განსახილველი მინის ცალკეული ნიმუშების შედგენილობები, 2 ცხრილში კი - ამ მინებისა და მინის ზედაპირზე წარმოქმნილი სხივამრეკლი აფსკების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

ცხრილი 1

მაღალმანგანუმიანი მინების შედგენილობები

ოქსიდები	ოქსიდების შემცველობა მინაში, მას. %					
	1*	2	3	4	5	6
SiO ₂	35	43	37,4	40	39,8	36
Al ₂ O ₃	6	11	7	6	9,5	7,0
Mn ₂ O ₃	30	16	19	22	18,5	16
Fe ₂ O ₃	5	8	6	7	6,5	5,6
CaO	12	14,6	15	12	18,4	35
MgO	6,8	3	4	7	4,6	3
Na ₂ O	3	1	2	1,5	1,1	1,5
K ₂ O	1,5	3	9	4	1,1	5,5
TiO ₂	0,7	0,4	0,6	0,5	0,5	0,4

*) მინის ნიმუშების ნომრები

ცხრილი 2

მაღალმანგანუმიანი მინების თვისებები

მინის და სხივამრეკლი აფსკის თვისებები	მინის შედგენილობა, №					
	1	2	3	4	5	6
გამოდნობის ტემპერატურა $t_{გოდ}$, °C	1320	1360	1340	1330	1370	1380
გამოდნობის ხანგრძლივობა $T_{გოდ}$, სთ.	2,2	2,5	2,5	2,1	3,2	3,5
გამოწვის ტემპერატურა $t_{გწვ}$, °C	560	580	570	580	601	620
თერმული დამუშავების ტემპერატურა $t_{დამ}$, °C	600	630	650	680	700	720
თერმული დამუშავების ხანგრძლივობა $T_{დამ}$, წთ.	50	80	120	130	150	30
კრისტალიზაციის ქვედა ზღვარი $t_{კრ}$, °C	750	700	720	695	730	690
აფსკის სისქე, I, მკმ	0,5	0,9	1,2	1,1	1,5	0,2
აფსკის სისქის ცვალებადობა, %	5	10	8	12	15	6
აფსკის ინტეგრალური არეკლა, %	10	35	20	25	28	15
აფსკის მოცილებისათვის საჭირო წნევა, $P_{აფ}$, ნ/სმ ²	10	7	8	7	9	5
მოცილების დრო, $T_{მოცი}$, წთ.	10	18	19	15	20	18
ინფორმაციის ჩაწერისათვის აუცილებელი ლაზერის ენერჯის სიმძლავრის სიმკვრივე $E_{ლ}$, მგტ/სმ ²	5	30	20	40	50	10
ინფორმაციის ჩაწერის დრო $T_{ჩწ}$, წმ.	10·10 ⁻⁹	15·10 ⁻⁹	20·10 ⁻⁹	10·10 ⁻⁹	30·10 ⁻⁹	35·10 ⁻⁹
ჩაწერის ოპტიკური ზღვარი $E_{ოპ}$, მგტ/სმ ²	100	120	110	130	150	120



ცხრილი 1 და ცხრილი 2-ის მონაცემები გვიჩვენებენ, რომ სინთეზირებული მინა/ მაღალი ტექნოლოგიური თვისებებით ხასიათდება. პირველ რიგში უნდა აღინიშნოს, რომ მინაზე წარმოქმნილი აფსკი საკმაოდ ერთგვაროვანია. კერძოდ, მონაცემები აჩვენებს, რომ მინაზე წარმოქმნილი აფსკის არაერთგვაროვნება 80%-ს აღწევს, მოცემულ მინაზე წარმოქმნილი აფსკის არაერთგვაროვნება 5-15%-ს არ აღემატება. ამალღებულია აფსკის მგრძობიერება ლაზერის სხივის მიმართ (5-50 მგტ/სმ² მოცემული აფსკისათვის და 10-100 მგტ/სმ² ადრე განხილული მინის შემთხვევაში), გაზრდილია მისი სიმტკიცე, კერძოდ, იდენტურ პირობებში (5-10 ნ/სმ² წნეის დროს) დამუშავების შემთხვევაში მინის ზედაპირიდან სხივამრეკლი აფსკის მოცილების დრო 10-20 წთ-ს შეადგენს. ამასთანავე, მოცემული მინის შემთხვევაში აფსკი მინის ზედაპირზე გახეხვისა და გაპრიალების შემდეგ მრავალჯერადად წარმოიქმნება.

იმავე ცხრილების მონაცემების მიხედვით, მოცემული მინის გამოდნობის მაქსიმალური ტემპერატურა 1320-1380°C-ს შეადგენს.

მოცემული მინა საკმაო კრისტალიზაციური მდგრადობით ხასიათდება, კერძოდ, მოცემული მინის კრისტალიზაციის ქვედა ზღვრის შესაბამისი ტემპერატურა 690-750°C-ს შეადგენს. აღნიშნული საშუალებას გვაძლევს მინა თერმულად დავამუშავოთ 600-720°C-ის ტოლ ტემპერატურულ ზღვრებში და მასზე მაღალი ხარისხის სხივამრეკლი აფსკი ისე წარმოიქმნება, რომ მინა არ კრისტალდება და, მასთანავე, მისი ხარისხი არ უარესდება.

მინის კაზმის შესაღწევად გამოყენებული ნედლეული არადეფიციტურია და მინის თვითღირებულება დაბალია, რაც მნიშვნელოვან ეკონომიურ ეფექტთან არის დაკავშირებული.

რაც შეეხება მინის ნახევარგამტარული თვისებების გამოყენების შესაძლებლობების დადგენას, ეს ამოცანა ცალკე გამოკვლევას მოითხოვს და შემდგომში იქნება ჩატარებული.

ამგვარად, საქართველოს რესპუბლიკის ნედლეულის საფუძველზე სინთეზირებულია მანგანუმთან-სილიკატური მინა ინფორმაციის ჩასაწერად მულტიფუნქციური დამხსომებელი მოწყობილობების სისტემებში. დაბალი თვითღირებულების გამო აღნიშნული მინა შეიძლება სამშენებლო მასალების საწარმოებლად იქნეს გამოყენებული.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
კიბერნეტიკის ინსტიტუტი, ქ. გორის
ეკონომიურ-ჰუმანიტარული ინსტიტუტი

შემოსულია 26.06.1994

Л.О.БАИАДЗЕ, О.Е.МОДЕБАДЗЕ, Т.Н.СИРАДЗЕ

**МАНГАНАТНО-СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ЗАПИСИ
ИНФОРМАЦИИ В СИСТЕМАХ ПОСТОЯННЫХ ЗАПОМИНАЮЩИХ
УСТРОЙСТВ**

Резюме

На основе местного сырья Грузии – базальта, остатков производства электролитического диоксида марганца и известняка синтезировано стекло, пригодное для записи информации в системах постоянных запоминающих устройств с применением лазерного излучения.

Стекло содержит (мас. %): SiO₂ - 35-43, Al₂O₃ - 6-11, Mn₂O₃ - 16-30, Fe₂O₃ - 5-8, CaO - 12-25, MgO - 3-7, Na₂O - 1-3, K₂O - 1,5-9, TiO₂ - 0,4-0,7.

Установлено, что данное стекло может быть применено для производства строительного стекла - марблита, а также предметов бижутерии и других изделий.



L.BAIADZE, O.MODEBADZE, T.SIRADZE

MANGANATE-SILICATE GLASSES FOR THE RECORDING OF INFORMATION IN THE SYSTEM OF PERMANENT MEMORY DEVICE

Summary

On the basis of local raw-material of Georgia – basalt, the residue of production of electrolytic dioxide of manganese and limestone, a kind of glass, suitable for the recording of information in the system of permanent memory device was synthesized by using lazer radiation.

The glass contains (mass. %): SiO_2 - 35-43, Al_2O_3 - 6-11, Mn_2O_3 - 16-30, Fe_2O_3 - 5-8, CaO - 12-25, MgO - 3-7, Na_2O - 1-3, K_2O - 1,5-9, TiO_2 - 0,4-0,7.

It is established that the above mentioned glass may be used in the production of building glass - marblite as well as in the production of jewelry and other articles.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Cohen A.J., Smith H.L.* Variable Transmission of silicate glasses sensitive to sunlight. *Science*, 137, 3534, 981, 1962.
2. *Swarts E.L., Pressau J.P.* *Amer. Ceram. Soc.*, 7, 333-338, 1965.
3. *Цехомский В.А.* *Физика и химия стекла*, 4, 1, 1978.
4. *Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А.* *Фотохромизм и его применение*, М., 1977.
5. *Модебадзе О.Е., Чавчанидзе В.В.* Авторское свид. № 579244. *Бюлл. изобр.* N 41, 1977.
6. *Модебадзе О.Е.* Деп. ВИНТИ, N 1459-71, 1971.
7. *Доценко А.В.* Автореферат канд. диссерт., Тарту, 1967.
8. *Kastner M.K.* Patent USA, N 3802892 K1, 106-52, 1974.
9. *Модебадзе О.Е., Бродзели М.Н., Медведев М.Н., Шворнева Л.Н., Мгебришвили Л.Г., Гватуа Ш.Ш.* Авторское свид. N 767040. *Бюлл. изобр.* N 36, 1980.
10. *Модебадзе О.Е.* Авторское свид. N 808394. *Бюлл. изобр.* N 8, 1981.



ა.პ.სარაშხანიშვილი, ლ.კ.თეფლაიშვილი, მ.ბ.ალბაგაშვილი

ფოსფორის ნაერთებით დახშული მინების მიღების უოზიკერტი თავისებურებანი ლეფის გამოყენებისას

პრაქტიკაში კარგადაა ცნობილი ფოსფორის ნაერთებით დახშული მინები [1,2]. ამ მინებს ლებულობენ ძირითადად $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ და $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ სისტემების CaO -ით გამდიდრებულ (14-30 მას.%) უბნებიდან 10 მას.% P_2O_5 -ის შემცველობისას. რიგ შემთხვევებში ამ სისტემებში შეჰყავთ სხვადასხვა ოქსიდი, ხშირად პროცესის ინტენსიფიკაციის თვალსაზრისით. ხშირად მიზეზად ასეთ მინებში მიჩნეულია როგორც დაკრისტალების, ისე განფენადობის მოვლენები.

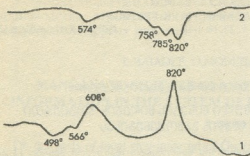
ფოსფორის ნაერთებით დახშული მინების მისაღებად გამოიყენება მინის მრეწველობაში საყოველთაოდ გავრცელებული ნედლეული: კვარცის ქვიშა, კალციუმშემცველი მთის ქანები, თიხაშიწა და სხვა ალუმინშემცველი მასალები, სოდა და აგრეთვე გამოიყენება ნატრიუმის, კალიუმისა და კალციუმის ფოსფატები. P_2O_5 -ით დახშული მინების მიღების განსხვავებული გზა არჩეული იყო საქართველოს საშენ მასალათა ინსტიტუტში. აქ მთლიანად გამოითიშა მრავალკომპონენტური კაზმი - დახშული. მინა მიიღება ბინარულ კაზმიდან: ლეწი + მხშობი. ექსპერიმენტებმა დაადასტურა ასეთი მიდგომის სისწორე და მაღალეფექტურობა. მიღებული მასალები თავისი მაჩვენებლებით არ ჩამოუვარდება არსებული დახშული მინების მაჩვენებლებს [3, 4]. დადგინდა, რომ P_2O_5 -ით დახშული მინების მიღება შეიძლება ჩვეულებრივი საწარმოო მინების საფუძველზეც და რომ არ არის აუცილებელი სპეციალურად შეიქმნას ახალი შედგენილობის მინიმატრიცები თუ მივმართავთ კაზმის შედგენილობის შეცვლას.

იმის დასადგენად, თუ რა გავლენას ახდენს კაზმის შედგენილობის შეცვლა დახშული მინის მიღებაზე, ჩვენს მიერ მოხდა გახურებისას კაზმებში მიმდინარე პროცესების შესწავლა თერმული, რენტგენოფაზური და კრისტალოოპტიკური ანალიზებით.

კვლევის ობიექტად შერჩეული იყო ორი მინა ერთნაირი ქიმიური შემადგენლობით: პირველი მათგანი მიღებული იყო ბინარული (ლეწი+ KH_2PO_4), მეორე კი მრავალკომპონენტური კაზმიდან, რომელიც შეიცავდა მინის მრეწველობაში ფართოდ გამოყენებულ ნედლ მასალებს. პირობითად პირველს სიმოკლისათვის ალვნიშნავთ კომპლექსურ მინებად ან კაზმებად, ხოლო მეორეს - სინთეზურად.

თერმული ანალიზი ჩატარდა F.Paulik, J.Paulik, L.Erdely-ის ტიპის დერივატოგრაფზე. მასა იყრებოდა პლატინის ტიგელში და ხურდებოდა თანაბარი სიჩქარით 10°C წუთში 1000°C -მდე.

ნახ. 1-ზე წარმოდგენილია ამ მინების კაზმების თერმოგრამები. კომპლექსური კაზმის თერმოგრამის დამახასიათებელ თერმოეფექტებს წარმოადგენენ ენდოეფექტები მაქსიმუმებით 498 და 566°C -ზე და ეგზოეფექტები მაქსიმუმებით 608



ნახ.1. კომპლექსური (1) და სინთეზური (2) შინების კაზმების თერმოგრამები

რული გარდაქმნები. ცნობილია [5-7], რომ მონოტუტფოსფატები გახურებისას განიცდიან მეტად თავისებურ გარდაქმნებს. NaH_2PO_4 , მაგალითად, 150°C -ზე გადადის $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ხოლო 230°C -ზე - $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ -ში. ამ უკანასკნელის გახურებისას $610-640^\circ\text{C}$ -ზე მიიღება NaPO_3 -ის ნაღობი. საინტერესოა ისიც, რომ $500-550^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ გადადის სხვადასხვა დასახელებისა და აგებულების NaPO_3 -ის მარილებში. მარილები განსხვავდებიან ერთიმეორისაგან $[\text{PO}_4]$ ტეტრაედრების შერწყმის თანამიმდევრობითა და მათი განლაგებით სივრცეში.

KH_2PO_4 -ის შესახებ ცნობილია, რომ იგი იშლება მეტაფოსფატის წარმოქმნით, რომლის ნღობის ტემპერატურა უდრის 813°C [8]. ამ მონაცემების გათვალისწინებით განვიხილოთ ნახ.2-ზე წარმოდგენილი დიფრაქტოგრამები. დიფრაქტოგრამების იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებული იყო ძირითადად მონაცემები [9]-დან.

კომპლექსური კაზმის საწყისი დიფრაქტოგრამა სრულიად შესაბამება მოსალოდნელს. ლეწი ამორფული მასაა და დიფრაქტოგრამაზე მკვეთრად გამოისახება KH_2PO_4 -ისათვის დამახასიათებელი $d\alpha/n$ ხაზები (3,73x, 2,91x; 5,10; 1,954 და სხვ.).

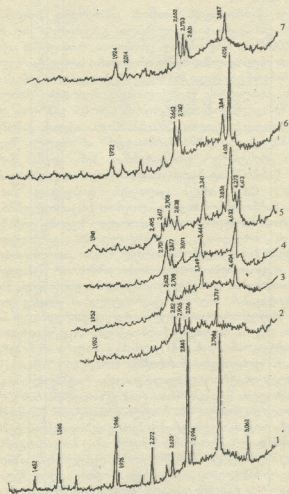
პირველი ენდოფექტის ტემპერატურაზე დამუშავებული კაზმის დიფრაქტოგრამა გვიჩვენებს, რომ მიმდინარეობს KH_2PO_4 -ის რაოდენობის შემცირება (ნახ.2-2). ამავე დროს დიფრაქტოგრამაზე ჩნდება ახალი $d\alpha/n$ ხაზები: 3,95; 3,34; 3,02; 2,82. დიფრაქტოგრამა ღებულობს გალოს ფორმას, რაც მიგვიჩვენებს ადგილობრივი მოუწყვარეობის გაზრდაზე. აღნიშნული ხაზები შეიძლება მიგვეკუთვნა სხვადასხვა ხერხით მიღებული P_2O_5 -თვის. მაგრამ ფოსფორის ქიმიკა უარყოფს KH_2PO_4 -ის დაშლას K_2O , P_2O_5 და H_2O -ს წარმოქმნით. აქ შესაძლებელია მეტაფოსფატის წარმოქმნა. თუ მხედველობაში მივიღებთ იმ ფაქტს, რომ ტუტემეტაფოსფატები გამოირჩევიან მრავალსახეობით, დიფრაქტოგრამაზე წარმოდგენილი $d\alpha/n$ ხაზები შეიძლება მივაკუთვნოთ სტრუქტურულად ჩამოუყალიბებელ მეტაფოსფატებს, რომელიც იწყობება გაჭირვებულ მდგომარეობაში. ამან უნდა გამოიწვიოს სიბრტყეთშორისი მანძილების დამახინჯება: KPO_3 -სათვის [9]-ის მიხედვით დამახასიათებელია 3,43x, 3,82x; 2,73x; 3,12x. ამ ხაზების მნიშვნელობების შედარება დიფრაქტოგრამაზე წარმოდგენილ ხაზებთან იძლევა საშუალებას ჩავთვალოთ მართებულად ჩვენს მიერ შემოთავაზებული მოსაზრება. ამაში გვარწმუნებს ის ფაქტიც, რომ კრისტალოპტიკურმა კვლევამ აღმოაჩინა უფერული ერთღერძიანი კრისტალები ($n_A = 1,466$ და $n_c = 1,482$), თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ მათი დადგენა წარმოადგენდა მეტად რთულ ამოცანას

და 820°C -ზე. სინთეზური კაზმის თერმოგრამისათვის დამახასიათებელია მხოლოდ ენდოფექტები (574, 758, 785, 820°C).

ამ განსხვავებების არსის დასადგენად მივმართეთ თერმოგრამაზე აღბეჭდილი თერმოფექტების ტემპერატურებზე დამუშავებული კაზმების დიფრაქტოგრამების შესწავლას.

კომპლექსურ კაზმში გახურებისას მოსალოდნელია KH_2PO_4 -თან დაკავშირებული სტრუქტურული

ამორფული მასების ფონზე და ყოველთვის არ ხერხდებოდა. ეს მაჩვენებლები შეესაბამებიან [8]-ის მიხედვით KPO_3 -ს. KH_2PO_4 -ის გარდაქმნა KPO_3 -ში თერმოლინამიკურად ენდოთერმული პროცესია, რითაც აიხსნება კომპლექსური კაზმის თერმოგრამაზე არსებული პირველი თერმოეფექტი.



ნახ.2. სხვადასხვა ტემპერატურამდე გახურებული კომპლექსური მინის კაზმის რენდგენოგრამები: 1 - 25°C, 2 - 500°C, 3 - 570°C, 4 - 620°C, 5 - 825°C, 6 - 1100°C, 7 - 1450°C

მეორე თერმოეფექტის ტემპერატურაზე დამუშავებული კაზმის დიფრაქტოგრამა მკვეთრად განსხვავდება ადრე განხილულისაგან (ნახ.2-3). KH_2PO_4 ამ ტემპერატურაზე მთლიანად ქრება და შესაბამისად მისი $d\alpha/n$ ხაზები დიფრაქტოგრამაზე აღარ არის. შეტად რთულ ამოცანას წარმოადგენდა მკვეთრი 4,40 და 3,49 ხაზების იდენტიფიკაცია, მაგრამ კალიუმის მეტათოსფატების დიფრაქტოგრამების ანალოზმა გვიჩვენა, რომ აქაც გვაქვს საქმე იმავე მოვლენასთან, რაც იყო ადრე. ამ ტემპერატურაზე დამუშავებისას მთავრდება KH_2PO_4 -ის სრული



დაშლა რთული აღნაგობის კალიუმის მეტაფოსფატების შერწყმის წარმოქმნით. პირველ რიგში სავარაუდოა KPO_3 -ისა და $K_3P_3O_9$ -ის შეტყობის გამოცდები. გამოირიცხული არაა სხვა ფოსფატების მონაწილეობაც ახალი სტრუქტურული წარმონაქმნების გაჩენაში.

თერმოფეფქტს წარმოადგენს სითბოს გამოყოფით მიმდინარე პროცესი. ამ მოვლენის არსის დასადგენად აუცილებელია განვიხილოთ თუ რა მოსდის კაზში შემავალ ლეწს $600^\circ C$ -ის მახლობლად. ცნობილია, რომ ლეწის გახურებისას, დაბალი ტემპერატურების ინტერვალში, მასში არავითარი სტრუქტურული გარდაქმნები არ მიმდინარეობს, სიბლანტის დიდი მნიშვნელობების გამო. მიიღწევა რა მინა გარკვეულ ტემპერატურებს, სიბლანტის მნიშვნელობები მცირდება. სიბლანტის შემცირება იძლევა მინაში შემავალი კომპონენტების ძვრადობის გაზრდას. ეს ტემპერატურები საწარმოო მინებისათვის ტოლია $580-620^\circ C$ -ის. აქედან გამომდინარე $600^\circ C$ -ის სიახლოვეზე კომპლექსური კაზში წარმოადგენს ამორფული, შედარებით მოძრავი მასის შერწყმას კრისტალურ ფოსფატებთან. მინა (ლეწი) წარმოადგენს $[SiO_4]$ ტეტრაედრებით წარმოქმნილ ბადეს, რომლის სიცარიელეებში განლაგებული არიან კათიონები (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). კალიუმის ფოსფატიც წარმოადგენს $[PO_4]$ ტეტრაედრებით წარმოქმნილ ბადეს კალიუმით სიცარიელეებში. განსხვავება მათ შორის იმაშია, რომ პირველი მათგანი ამორფულ მდგომარეობაშია, ხოლო მეორე, დიფრაქტოგრამის მიხედვით, - კრისტალურში. გარბილების ინტერვალში, სილიკატურ ბადეში მოსალოდნელია პირველ რიგში კათიონთა ძვრადობის გაზრდა და შესაბამისად თუკი იქნება ურთიერთობა კაზმის ორ შემადგენელ შორის, იგი წარიმართება კათიონების დონეზე. ურთიერთობა გამოიწვევს მინის შემადგენლის ლოკალურ მოწესრიგებას ანუ მის დაკრისტალებას ურთიერთობის ადგილებში. დაკრისტალების პროცესი ეგზოთერმულია, რაც ფიქსირდება თერმოგრამაზე.

იმის დადგენა, თუ რა ნაერთები წარმოიქმნება ამ ურთიერთობის დროს მეტად რთულია. დიფრაქტოგრამის (ნახ.2-4) ცალსახა გამოვლენა არ მოხერხდა. აქ შესაძლებელია Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ფოსფატების წარმოქმნა, რომლებიც, როგორც ჩანს, არ ხასიათდებიან მკაცრი სტეკიომეტრიით. ზოგადი დასკვნა, რაც შეიძლება გაკეთდეს ამ დიფრაქტოგრამის განხილვის შედეგად ისაა, რომ ეგზოთერმია $608^\circ C$ -ზე მიმდინარეობს ლეწის ნაწილობრივი დაკრისტალება რთული ფოსფატების წარმოქმნით.

იგივე შეიძლება ითქვას თერმოგრამის მეორე ეგზოფექტის ტემპერატურაზე დამუშავებული კაზმის დიფრაქტოგრამის შესახებ. აქაც მიმდინარეობს დაკრისტალების პროცესი, რომელშიც აქტიურ მონაწილეობას ლეზულობენ კაზმის ორივე შემადგენლობის ანიონური ნაწილებიც. აქაც, ისევე როგორც ადრე, მეტად რთულია კონკრეტული კრისტალური ფაზების დადგენა, თუმცა, თუ შევადარებთ დიფრაქტოგრამაზე არსებულ $d\alpha/n$ ხაზებს (ნახ.2-4) ცნობილი მრავალკათიონიანი ფოსფატებისა და სილიკოფოსფატების ხაზებს, შეიძლება მოიძებნოს მრავალი საერთო (ცხრ.1).

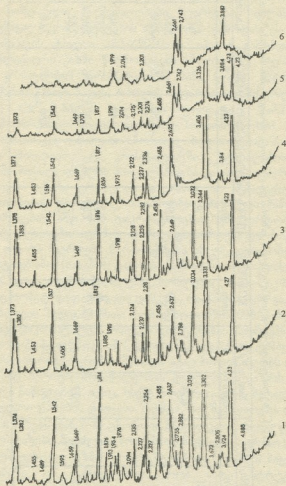
$1100^\circ C$ -ზე დამუშავებული კაზმის დიფრაქტოგრამა (ნახ.2-5) მიგვიჩვენებს იგივე ფაზების არსებობაზე იმ განსხვავებით, რომ მათი სტრუქტურა უფრო სრულყოფილია.

კაზმის შემდგომი გახურება იწვევს შედარებით ადვილდნობადი ნაერთების გადასვლას თხევად ფაზაში. გამდნარ მინაში უნდა დარჩეს მხოლოდ ის ნაერთები, რომელთა დნობის ტემპერატურა აღემატება მინის ხარშვის ტემპერატურას. მათ პირველ რიგში შეიძლება მივაკუთვნოთ კალციუმის ფოსფატი, მაგალითად, ნაპელშიმდტიტისა და სილიკოკარნოტიტის ტიპის ნაერთები. მართლაც, $1450^\circ C$ -ზე მოხარშულ მინის დიფრაქტოგრამა ადასტურებს ამ ნაერთთა არსებობას (ნახ.2-6) - 3,88; 2,83; 2,75; 2,65 და ა.შ.

825°C-ზე დამუშავებული კომპლექსური კაშხლის და ცნობილი ფოსფატების დაჩხარება

კაშხა		Na ₄ P ₂ O ₇		Na ₂ Ca ₂ P ₂ O ₆		KCa ₂ (PO ₃) ₂		[KPO ₃ -Ca(PO ₃) ₂] _n		Ca ₂ (PO ₃) ₂ (SiO ₂) _n		Ca ₂ Si ₂ P ₂ O ₁₀		Ca ₂ (PO ₃) ₂ -SiO ₂	
დაჩ	J	დაჩ	J	დაჩ	J	დაჩ	J	დაჩ	J	დაჩ	J	დაჩ	J	დაჩ	J
5,53	0,5	4,67	1	-	-	5,32	3	5,2	2	-	-	-	-	5,59	2
4,41	4,5	4,41	10	-	-	-	-	-	-	-	-	4,79	2	4,53	2
4,27	4,2	-	-	4,28	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,03	10	-	-	-	-	3,92	10	3,90	10	-	-	3,88	10	3,90	4
3,84	3	-	-	-	-	-	-	-	-	3,80	6	3,80	2	-	-
3,71	2,5	-	-	3,71	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,59	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,58	2
3,48	2	-	-	-	-	-	-	-	-	3,42	6	3,46	8	-	-
3,34	4,5	3,37	4	-	-	3,26	8	3,23	3,5	-	-	3,32	6	3,28	6
2,84	3	-	-	-	-	2,97	5	2,85	4,0	2,80	6	2,88	6	2,81	10
2,75	2,7	2,73	6	2,77	6	-	-	-	-	-	-	2,83	10	-	-
2,71	4	2,70	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,66	3	2,65	2	2,61	10	-	-	-	-	2,66	10	2,68	10	-	-
2,62	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,60	8
2,53	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,53	2

სინთეზური კაზმის გახურებისას მიმდინარეობს მკვეთრად განსხვავებული პროცესები (ნახ.3). საწყისი კაზმის დიფრაქტოგრამა წარმოადგენს $d_{(hkl)}$ ხაზების ნაკრებს, რომელიც შეესაბამება კაზმში შემავალ კომპონენტებს (ნახ.3+1). არ შეიძლება არ აღინიშნოს, რომ მრავალკომპონენტიანი კაზმის დიფრაქტოგრამების იდენტიფიკაცია დაკავშირებულია ბევრ სირთულესთან და მათ შორის მრავალი კომპონენტისათვის დამახასიათებელი $d_{(hkl)}$ ხაზების მნიშვნელობების დამთხვევასა და ამ ხაზების ინტენსიურობის ერთიან სკალაში მოთავსების შეუძლებლობასთან, კომპონენტების რაოდენობრივი განსხვავების გამო.



ნახ.3. სხვადასხვა ტემპერატურამდე გახურებული სინთეზური მინის კაზმის რენტგენოგრამები: 1 - 25°C, 2 - 500°C, 3 - 575°C, 4 - 840°C, 5 - 1100°C, 6 - 1450°C

საწყისი კაზმის დიფრაქტოგრამაზე 4,23; 3,32; 2,45; 2,25; 1,97 და სხვა ხაზები მიეკუთვნებიან კვარცის შემადგენელს. ეს ხაზები არ ქრებიან 1450°C-მდე - მცირდება მხოლოდ მათი ინტენსიურობა. კალციტს პასუხობენ ხაზები: 3,03; 2,49; 2,09; 1,91 და



ა.შ., სოდას - 2,76, დუპლეტი 2,65-2,68 შორის, რომელიც გადაიხურება კვარცის $d\alpha/n$ ხაზით, KH_2PO_4 - 3,73; 2,88; 2,63; 1,95. დამახასიათებელია, რომ 500°C-ზე დამუშავებით კაშმის დიფრაქტოგრაფიაზე მთლიანად ქრება KH_2PO_4 -ის დამახასიათებელი ხაზები, მაგრამ KPO_3 ან $K_3P_3O_9$ ნაერთების არსებობის ცალსახა დადგენა არ მოხერხდა ვერც რენტგენოფაზური და ვერც კრისტალოგრაფიული ანალიზით.

575°C-ზე თერმოგრაფია არეგისტრირებს ენდოფეფქტს, რომლის მიზეზების დადგენა დიფრაქტოგრაფიით (ნახ.3-3) შეუძლებელი აღმოჩნდა, ვინაიდან იგი იდენტურია წინამორბედისა. შეიძლება მხოლოდ ვივარაუდოთ, რომ აქ სწარმოებს მინის კაშმებისათვის დამახასიათებელი მყარფაზა რეაქციები CO_2 -ის პირველი ულუფების გამოყოფით.

890°C-ზე დამუშავებული კაშმის დიფრაქტოგრაფია (ნახ.3-4) კარგად ხსნის 820°C-ზე არსებულ ენდოფეფქტს. $CaCO_3$ -ისა და Na_2CO_3 -ისათვის დამახასიათებელი $d\alpha/n$ ხაზები მთლიანად ქრებიან, რაც მიგვითითებს იმაზე, რომ ამ ნაერთების დისოციაციური პროცესები აღწევნა მაქსიმუმს. 575-890°C ტემპერატურათა შუალედში მიმდინარეობს, აგრეთვე, კალციუმის სილიკოფოსფატების წარმოქმნაც (3,84; 3,71; 2,66; 2,63 და ა.შ.). ამ ნაერთების ჩამოყალიბება ხდება უფრო სრულყოფილი 1100°C-ზე (ნახ.3-5). ამ ტემპერატურაზე მიღებული ნაპელშიმდტიტის ტიპის ნაერთი (3,88; 2,79; 2,66) რჩება მასაში მინის მოხარშვის შემდეგაც, როგორც ნაერთი, რომლის დნობის ტემპერატურა ბევრად აღემატება ხარშვის ტემპერატურას. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ 1450°C-ზე მასაში ჯერ კიდევ არის გაუხსნელი ქვიშის ნაწილაკები.

მიღებული პროდუქტების ფაზური შედგენილობების შედარებისას შეიძლება შევნიშნოთ შემდეგი განსხვავებები. პირველ რიგში ის, რომ კომპლექსურ კაშმზე მიღებული დაბნეული მინა ხასიათდება რთული შედგენილობის სილიკოფოსფატების არსებობით, ხოლო სინთეზურ მინაში სილიკოფოსფატი წარმოდგენილია ძირითადად კალციუმის ნაერთით.

მეორე მნიშვნელოვანი განსხვავება იმაშია, რომ კომპლექსური დაბნეული მინა ხასიათდება მეტი სიკრიალით, რძისებრი ხასიათით, მაშინ როდესაც სინთეზური მინა ვიზუალურად უახლოვდება სხმულ ქვას.

ჩატარებული კვლევის საფუძველზე შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი ძირითადი დასკვნები, რომ კომპლექსური კაშმის გამოყენებისას ფოსფატური და სილიკოფოსფატური ნაერთების მსგავსი დაჯგუფებები წარმოიქმნებიან ლეწის დაკრისტალების შედეგად მხოლოდ შექრით მასში გარბილების ინტერვალში. სინთეზურ კაშმში სილიკოფოსფატების წარმოქმნა არის შედეგი ძირითადად მყარფაზა რეაქციებისა კაშმში შემაჯავალ შემადგენელთა შორის. კომპლექსურ დაბნეულ მინაში მიღებული სილიკოფოსფატების წარმოქმნები ხასიათდებიან მრავალკათიონურობით, მაშინ როდესაც სინთეზურში მკვეთრად გამოიხატება კალციუმის სილიკოფოსფატი. ხარშვის ტემპერატურის შემცირება კომპლექსური კაშმის გამოყენებისას არის მასში ძნელად ხსნადი კვარცის არყოფნის შედეგი.

ჩვენს მიერ ნაშრომში ძირითადად გამოიყენება ცნება „დაკრისტალდება“ ორივე, კაშმისა და მინის, შემთხვევაში. ეს ცნება უნდა იყოს მიღებული პირობითად, მეტადრე კომპლექსური მინების განხილვისას, რადგან მიღებული სტრუქტურული დაჯგუფებები არ არიან სრულყოფილად ჩამოყალიბებული და წარმოადგენენ მცირე ზომის მინასთან შედარებით მოწყვრიტებულ უბნებს. ეს უბნები შეიძლება მივაკუთვნოთ დაკრისტალებისა და ლიკვაციის პროცესების შუალედურ



А.САРУХАНИШВИЛИ, А.ТЕДЕЙШВИЛИ, М.АЛИБЕГАШВИЛИ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГЛУШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ФОСФОРА СТЕКОЛ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СТЕКОЛЬНОГО БОЯ

Резюме

В результате термического, рентгенофазового и кристаллооптического исследования системы "стекольный бой - KH_2PO_4 " и традиционно используемой смеси высказывается мнение, что в указанной системе фосфатные и силикофосфатные группировки возникают в результате кристаллизации стекольного боя. Кристаллизационный процесс протекает внедрением глушителей в стекло в интервале размягчения.

В традиционно используемой смеси образование силикофосфатов является следствием твердофазовых реакций.

A.SARUKHANISHVILI, L.TEDEISHVILI, M. ALIBEGASHVILI

SOME PACULIARITES OF THE PRODUCTION OF GLASS MUFFLED WITH PHOSPHORUS COMPOUNDS USING THE CULLET

Summary

On the basis of thermo, X-ray phase and crystalloptical analysis of system "cullet- KH_2PO_4 " and traditionally used charge, an opinion has been expressed that in the given system phosphate and silicophosphate groupings occur upon the crystallization of the cullet. The process of crystallization proceeds with accompanying intrusion of silencers into glass upon its softening.

Solid phase reactions account for the formation of silicophosphates in the traditionally used charge.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Трифонова Т.Е., Саркисов П.Д., Смирнов В.Г. Разработка состава глушленного стекла, не содержащего фтор. Стекольн. промышл., Реф. информ.; ВНИИЭСМ. 1978, вып. 2, 5-7.
2. Лясин В.Ф., Саркисов П.Д. Новые облицовочные материалы на основе стекла, М.: Стройиздат, 1987, 194.
3. ხართიშვილი ლ., ქამუშაძე ი., ალობეგაშვილი მ. სამეცნიერო შრომათა კრებული "საქსაშენმასალის", 1991, 27-40.
4. ალობეგაშვილი მ., სარუხანიშვილი ა., ხართიშვილი ლ. სამეცნიერო მასალები და ნაკეთობანი, 1993, 2.

5. *Реми Г.* Курс неорганической химии. Т. I, М.: И.-Л., 1963, 685-692.
6. *Неницеску К.* Общая химия, М.: Мир, 1968, 436-440.
7. *Позин М.* Технология минеральных солей, Госхимиздат, Л., 704-711.
8. *Винчелл А., Винчелл Г.* Оптические свойства искусственных минералов, М.: Мир, 1967, 241, 267.
9. ASTM - Powder Diffraction File Search Manual (Hanawalt Method) Inorganic, 1973, Publication SMH-23. J.C.P.D.S. Pensilvania, 1973.

УДК 547.01
669.01.01

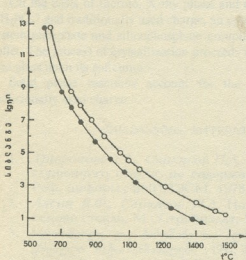
№ 666 1.031

ა.სარუხანიშვილი, მ.ნიჟაძაძე, ხ.ხაიშვილი, ი.ცნობილაძე

**პერლიტისა და ტრაქიტის უმცველი კაჟმეზიდან მიღებული მინების
 სიბლანტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე**

საქართველოში მინის მრეწველობა მეტად რთული ამოცანის წინაშე დგას. მინის ტარის ქარხნები დაარსებიდან დღემდე პროდუქციის გამოსაშვებად ყველა ნედლეულ მასალას ყოფილ საბჭოთა კავშირისა და საზღვარგარეთის ტერიტორიიდან ღებულობენ. დამოუკიდებლობის პერიოდში სხვადასხვა სუბიექტური და ობიექტური მიზეზების გამო ნედლეული მასალით მომარაგება ფერხდება, რაც იწვევს ქარხნების არარითმულ მუშაობას. მომავალში მინის ტარის ქანხნები რომ არ გაჩერდნენ აუცილებელია ადგილობრივ ნედლეულ მასალაზე გადასვლა, რომელთა შორის მეტად მნიშვნელოვანია ალუმინტუტესილიკატური მინის ქანხები, კურძოდ ტრაქიტი და პერლიტი. მათი გამოყენების შესაძლებლობის დადგენისათვის აუცილებელია ცოდნა თუ რა გავლენას ახდენს პერლიტი და ტრაქიტი მინის სიბლანტეზე ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში.

კვლევის ობიექტად შერჩეული იყო მინები, რომელთა კაჟმეზში პერლიტი და ტრაქიტის რაოდენობა შეადგენდა მინის ტარის მისაღებად დასაშვებ მაქსიმუმს (30-35 მას % შესაბამისად). მინები მოხარშული იყო ქუთაისის მინის ტარის ქარხანაში ქოთნებიან ღუმელში, ხოლო სიბლანტის განსაზღვრას ვაწარმოებდით სარატოვის ტექნიკური მინის ქარხნის საცდელ წარმოების ვისკოზიმეტრზე 10^{-3} დმ წმ ინტერვალში. ამ მინების სიბლანტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გრაფიკი წარმოდგენილია ნახ.1.



ნახ.1. სიბლანტის ტემპერატურული დამოკიდებულება.

ცნობილია [1, 2], რომ მინის მიღების ტემპერატურულ რეჟიმს მინის მასის სიბლანტეების მიხედვით ადგენენ. მინის სრული გასუფთავება წარმოებს მაშინ, როდესაც სიბლანტე მიაღწევს 10^2 და წმ მინის მასიდან ამომუშავება შესაძლებელია მას შემდეგ, როცა მისი სიბლანტე შემცირდება 10^3 და-მდე, ხოლო ამომუშავების დასასრულად ითვლება სიბლანტე 10^6 და წმ. ამის გარდა სხვადასხვა სახის მინების დასახასიათებლად ადგენენ ტემპერატურას, რომელიც შეესაბამება 10^4 და წმ სიბლანტეს და დაყალიბების ტემპერატურულ ინტერვალს.

მსოფლიოში წარმოებული მინის ტარა ლიტერატურული მონაცემ-



ბის მიხედვით [1, 3, 4] ხასიათდება სიბლანტისა და ტემპერატურის შემდეგი მნიშვნელობებით:

$\eta = 10^2$ და წმ მიიღწევა $1390-1530^\circ\text{C}$, $\eta = 10^3$ და წმ - $1192-1265^\circ\text{C}$, $\eta = 10^6$ და წმ - $805-890^\circ\text{C}$.

$\eta = 10^4$ და წმ მიიღება $1090-1015^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, ხოლო დაყალიბების (ამომუშავების) ტემპერატურული ინტერვალი შეადგენს $305-395^\circ\text{C}$.

თუ გამოვიყენებთ ამ მონაცემებს და შევადარებთ ჩვენს მიერ მიღებულ შედეგებს, შეგვიძლია დავასკვნათ შემდეგი.

ტრაქიტისა და პერლიტის მინების გასუფთავების ტემპერატურა ნაკლებია, ვიდრე ტარისათვის გამოყენებული მინების გასუფთავების ტემპერატურა. პერლიტის მინის ამომუშავება შეიძლება დაიწყოს $\sim 30^\circ\text{C}$ -ით ნაკლებ ტემპერატურაზე ვიდრე არსებულისა, თუმცა ამამუშავების დასრულების ტემპერატურა რჩება არსებული მინების იგივე პარამეტრების ტემპერატურულ ზღვრებში, ხოლო ტრაქიტის მინის ამომუშავების დასრულების ტემპერატურა რამდენამდე უფრო მაღალია, ვიდრე არსებულისა.

ტრაქიტისა და პერლიტის მინების ამომუშავების ტემპერატურული ინტერვალი $\sim 10-60^\circ\text{C}$ ნაკლებია ვიდრე არსებული მინებისა.

პერლიტის მინის მასა $\eta = 10^4$ და წმ სიბლანტეს აღწევს უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე ტრაქიტისა და არსებული მინები. ტრაქიტის მინების ტემპერატურა რამდენადმე უფრო მეტია, ვიდრე არსებულისა და პერლიტის მინებისა.

ც ბ რ ი ლ ი

ლიტერატურულ მონაცემებისა და ექსპერიმენტებით მიღებული შედეგების შედარება

მახასიათებლები	ლიტერატურული მონაცემები	პერლიტის მინა	ტრაქიტის მინა
გასუფთავების ტემპერატურა, რომელიც შეესაბამება $\eta = 10^2$ და წმ $^\circ\text{C}$	1390-1530	1255	1365
ამომუშავების დასაწყისის ტემპერატურა $^\circ\text{C}$	1192-1265	1145	1220
ამომუშავების დასრულების ტემპერატურა ($\eta = 10^6$ და წმ $^\circ\text{C}$)	805-890	890	925
ამომუშავების ტემპერატურული ინტერვალი	305-395	295	255
ტემპერატურა, რომელსაც შეესაბამება $\eta = 10^4$ და წმ.	1090-1015	1052	1106

ტრაქიტისა და პერლიტის სიბლანტეზე თავისებური გავლენის მიზეზი უნდა ვეძიოთ მათ ოქსიდურ და მეტადრე ფაზურ შედგენილობაში.

ცნობილია [5], რომ ტრაქიტი წარმოადგენს მთის ქანს, რომელიც შედგება ძირითადად კალიუმ და ნატრიუმის მინდვრის შპატისაგან კალიუმის ოქსიდის სიჭარბით და კვარც შემცველ შემადგენელისაგან. აღნიშნული მინდვრის შპატი შეიძლება მივაკუთვნოთ ორთოკლაზის მფალტემპერატურულ მოდიფიკაციას-სანიდისს. ამ უკანასკნელის დნობის ტემპერატურა 1530°C -ია. აქედან გამომდინარე, საკმარის მაღალი ტემპერატურა საჭირო იმისათვის, რომ მივალწიოთ $\eta = 10^2$ და წმ $^{-1}$ -ს. ვითარება, რომ ტემპერატურა (1365°C) ნაკლებია, ვიდრე ორთოკლაზის დნობის



ტემპერატურა, გამოწვეულია კაზში შემავალი სხვა კომპონენტებით, რომლებიც კაზის გახურებისას იძლევიან ადვილდნობად ვეტექტივებს.

ჩვენ მიგვაჩნია, რომ ტრაქიტთან მინას გააჩნია საკმაოდ მაღალი კრისტალიზაციური „მეხსიერება“, რითაც გამოწვეულია ტექნოლოგიური სტადიების მაღალი ტემპერატურები.

პერლიტი - ფსევდომორფული ქანია, რომელიც თავისი ბუნებით უახლოვდება ბუნებრივ მინებს [6,7]. ამითაა გამოწვეული ის, რომ თითქმის ყველა ტექნოლოგიურ სტადიაზე, როგორც წესი, ტემპერატურები საკმაოდ მცირეა არსებულ მინებთან შედარებით. მას ნაკლებად გააჩნია კრისტალიზაციური „მეხსიერება“. მინა ხასიათდება მეტი ამორფულობის ხარისხით, ვიდრე კრისტალური აღნაგობის მთის ქანებიდან მიღებული მინები.

მინის მრეწველობის სფეროში ადგილობრივ ნედლეულის გამოყენებასთან დაკავშირებული მოსაზრებები ემყარება საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში ჩატარებულ კვლევებს [4].

ამ მოსაზრებით სრულად არ აიხსნება ტრაქიტისა და პერლიტის მინების ამომუშავების ტემპერატურული ინტერვალის განსხვავება არსებულ მინებთან შედარებით. აქ ჩვენი აზრით, გავლენას ახდენს მინის ოქსიდური შედგენილობა.

ტრაქიტისა და პერლიტის მინები ხასიათდებიან ალუმინის ოქსიდის მაღალი შემცველობით არსებულთან შედარებით. ეს შეიძლება იყოს ამომუშავების ტემპერატურული ინტერვალის რამდენადმე შემცირების მიზეზი, რადგან ცნობილია [8], რომ Al_2O_3 მინებს „ამოკლებს“.

მოყვანილი შედეგები გვიჩვენებენ, რომ ტრაქიტისა და პერლიტის გამოყენება მინის ტარის მრეწველობაში არავითარ სირთულესთან არ არის დაკავშირებული. პირიქით, მათ შეუძლია შეცვალონ და შეამცირონ როგორც ყოფილი საბჭოთა კავშირის ტერიტორიიდან, ისე საზღვარგარეთიდან შემოტანილი ნედლეული, რაც იძლევა საკმაოდ მნიშვნელოვან ეკონომიურ ეფექტს.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ პერლიტის შემთხვევაში საგრძნობლად მცირდება საწვავის ხარჯი. ხარჯის ტემპერატურის შემცირების გამო, გაიზრდება მინის სახარში ღუმელის ექსპლოატაციის ვადა. ამომუშავების ტემპერატურის შემცირება იძლევა საყალიბე მოწყობილობების მუშაობის ხანგრძლივობასა და დასაყალიბებელი მანქანების მუშაობის სიჩქარის გაზრდის საშუალებას.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
მინის მრეწველობის სამეცნიერო
ექსპერიმენტული ცენტრის ლაბორატორია.

შემოსულია 26.04.1993

A. САРУХАНИШВИЛИ, Н.НИКАЦАДЗЕ, Х.ЧЕЙШВИЛИ, И.ЦНОБИЛАДЗЕ
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ СТЕКОЛ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПЕРЛИТ- И ТРАХИТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ

Резюме

В статье представлены результаты исследования влияния на технологические свойства стекол, полученных из шихт, содержащих трахит и перлит. Отмечается, что введение этих материалов в шихту стекла приводит к уменьшению температуры осветления и температурного интервала формирования стекломассы. Воздействие трахита и перлита на остальные технологические свойства отличаются друг от друга. Приводятся объяснения наблюдаемым фактам и

высказывается мнение о целесообразности использования перлита и трахита в стекловарении.



A.SARUCHANISHVILI, N.NIKATSADZE, KH.CHEISHVILI, I.TSNOBILADZE

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE VISCOSITY OF GLASS, OBTAINED FROM PEARLITE AND TRACHITE CONTAINING MIXTURES

Summary

The result of the investigation of the technological properties of glass, obtained from mixtures, containing pearlite and trachite are presented. It has been found that the addition of these materials to glass mixtures leads to a drop in clarification temperature and in temperature interval of moulding. Pearlite and trachite have different effect on other technological properties, the interpretation of which is given. The efficiency of pearlite and trachite application in glass founding has also been noted.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Применение аминоксодержащего сырья в стеклах массового производства. Вып 1. Обзорн. информация, серия 9, Промстроймат., 14, 1989.
2. Технология стекла п/р Н.М.Павлушкина. М.: Высшая школа, 1985.
3. *Шуакидзе Н.Д.* Лабораторный способ обогатимости трахитов с целью использования их в электрокерамике. Н. отчет КИМСа, Тбилиси, 1979.
4. *Саруханишвили А.В.* Материалы XV международного конгресса по стеклу. Ленинград, 1989, т.26, 321-324.
5. Справочник по производству стекла (п/р И.Китайгородского, С.Силивестровича). М.: Госстройиздат, 1963, т.1.
6. *Ароян Р.А.* Авт. дис. канд. техн. н. Москва, МХТИ, 1984.
7. *აკაბაძე ნ., ქორქაშვილი წ., მეტონიძე ი.* აღუებული პერლიტი და მისი გამოყენება. თბილისი: საბჭ. საქართველო, 1966, 8.
8. *Williams H., Glastechnik, Tidserift.* 1982, vol.37, 3, p.77-82.
9. *Stadler L.E., Cronin D.* The Glass Industry, 1978, vol.59, 1, p.10-13.



УДК 669.743

Н.Ш.ГОГИШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СУРЬМЫ НА ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА

В эпоху высокоразвитой электротехнической и электронной промышленности наблюдается большой дефицит химических источников тока.

Наиболее жесткие требования предъявляются к качеству активной массы—электролитическому диоксиду марганца (ЭДМ).

В связи с актуальностью темы, нами был изучен вопрос, связанный с получением ЭДМ из растворов, содержащих соединения сурьмы.

Соединения сурьмы в марганцевом растворе могут накапливаться из руды. По данным спектрального и химического анализов разные сорта руд и концентратов содержат разные количества соединений сурьмы ($n \cdot 10^{-3} + n \cdot 10^{-2} \%$).

Методом снятия потенциостатических анодных зависимостей и опытами по осаждению ЭДМ изучено поведение сурьмяной примеси в растворе следующего состава: 1М $MnSO_4$, 0,2М H_2SO_4 , 0,5М H_2SO_4 , при температуре электролиза $93^{\circ}C$. Сурьма в марганцевый электролит вводилась в виде соли $Sb_2(SO_4)_3$. Сульфат сурьмы получали обработкой триоксида сурьмы (Sb_2O_3) горячей концентрированной серной кислотой [1]. Марганцевый электролит готовился из сернокислого марганца квалификации "хч". Предварительно растворы подвергались специальной гидроокисной и сульфидной очистке.

Опыты по электроосаждению ЭДМ из марганцевых растворов, содержащих ионы сурьмы, проводились в диафрагменном электролизере. Условия электролиза: $D_a - 100 A/m^2$, $C_{Mn^{2+}} - 0,98M$, продолжительность электролиза — 6 часов, анод $Pb+1\%Ag$ катод — титановый, температура $93^{\circ}C$.

Выход по току рассчитывался по привесу анода с учетом содержания MnO_2 в анодном осадке.

Согласно полученным данным (рис.1), ионы сурьмы оказывают отрицательное влияние на процесс получения ЭДМ, существенно снижают выход по току, ухудшают качество MnO_2 . Так введение в электролит ионов сурьмы в количестве $3,3 \cdot 10^{-3}M$ (рис.1) сопровождается снижением в анодном осадке содержания MnO_2 до 83,5%, возрастанием в нем содержания сурьмы до 2,67% и уменьшением выхода по току MnO_2 с 94 до 82%.

Из литературы [2] известно, что, благодаря гидролизу, катионы Sb^{3+} существуют только в сильно кислых растворах. В водном растворе существование ионов Sb^{3+} и $[Sb(OH)_4]^-$ определяется концентрацией ионов водорода.

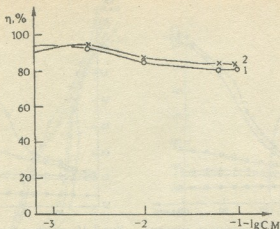
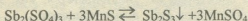


Рис.1. Зависимость выхода ЭДМ по току ($\eta, \%$) от концентрации Sb^{3+} в растворе. Состав раствора (М): 1,0 MnSO_4 , 0,2 H_2SO_4 (1), 0,5 H_2SO_4 (2), $I=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, температура 93°C , время электролиза – 6 часов.

Содержание сурьмы в электролите и в осадках MnO_2 определялось колориметрическим иодидным методом [3,4].

Очистка растворов от соединений сурьмы проводилась с помощью свежесажженного MnS , который путем промывки полностью освобождался от следов S^{2-} , так как присутствие избытка осадителя способствует образованию коллоидных растворов [5].



Поляризационные измерения проводились на электроде из ЭДМ, предварительно осажденного на платиновой основе. Потенциалы измерялись по отношению к насыщенному сульфатному электроду и пересчитывались к нормальному водородному электроду.

В кислых растворах MnSO_4 , не содержащих ионов Sb^{3+} осаждение ЭДМ протекает с низкой поляризацией при потенциале электрода 1,25–1,30 В. С введением в раствор соли сурьмы ход кривых резко меняется и наблюдается скачок потенциалов в положительную сторону (рис.2). Скачок потенциала увеличивается с ростом концентрации ионов Sb^{3+} . При концентрациях ионов Sb^{3+} в растворе ниже $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (рис.2) величины потенциалов довольно стабильны и находятся в пределах 1,25–1,35 В. При $2,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ потенциал анода достигает 1,83 В, что указывает на резкий рост анодной поляризации.

Повышение кислотности раствора (рис.3) благоприятствует процессу получения ЭДМ. Так при концентрациях ионов сурьмы в растворе

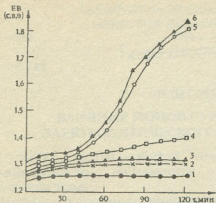


Рис.2. Изменение потенциала электрода из ЭДМ во времени при постоянной плотности тока ($i=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$) в процессе электроосаждения ЭДМ из растворов, содержащих 1,0M MnSO_4 и 0,2M H_2SO_4 при 93°C . Sb^{3+} – нет (1), $\text{Sb}^{3+} - 4,13 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (2), $\text{Sb}^{3+} - 8,27 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (3), $\text{Sb}^{3+} - 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (4), $\text{Sb}^{3+} - 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (5), $\text{Sb}^{3+} - 3,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (6)

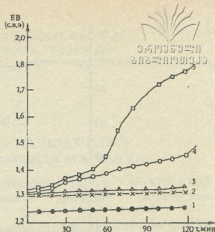


Рис.3. Изменение потенциала электрода из ЭДМ во времени при постоянной плотности тока ($i=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$) в процессе электроосаждения ЭДМ из растворов, содержащих 1,0M MnSO_4 + 0,5M H_2SO_4 при 93°C . Sb^{3+} – нет (1), $\text{Sb}^{3+} - 8,27 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (2), $\text{Sb}^{3+} - 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (3), $\text{Sb}^{3+} - 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (4), $\text{Sb}^{3+} - 3,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (5)

ниже $2,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Sb^{3+} (рис.3) величины потенциалов стабильны и находятся в пределах 1,25–1,45 В. Дальнейшее увеличение содержания ионов Sb^{3+} вызывает заметное смещение потенциала в положительную область. Очевидно, с повышением кислотности раствора концентрация ионов сурьмы на электроде не увеличивается, как это наблюдается в работе [6] для случая ионов Fe^{3+} , а уменьшается.

Потенциостатические кривые выделения ЭДМ (рис.4.5.) характеризуются тремя участками: 1) окисление Mn^{2+} с образованием ЭДМ-1,2–1,45 В; б) предельный ток окисления Mn^{2+} -1,45–1,70 В, в) преимущественное выделение кислорода и высоковалентных соединений марганца – выше 1,70 В.

На первых двух участках кривых обнаруживается тормозящее влияние ионов Sb^{3+} на процесс образования ЭДМ – снижаются скорость окисления Mn^{2+} и значения предельного тока. На кривых прослеживается общая тенденция сдвига тафелевского участка кривых в положительную сторону.

Наиболее вероятным объяснением снижения предельной плотности тока процесса получения ЭДМ при наличии ионов сурьмы в растворе можно считать, что ионы Sb^{3+} блокируют активные центры на поверхности ЭДМ. Блокировка активных центров может осуществляться путем образования на поверхности электрода пассивированных участков [7,8].

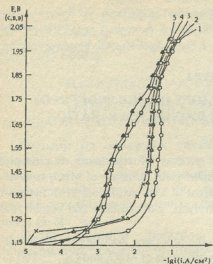


Рис.4 Кривые анодной поляризации электрода из ЭДМ в растворе 1,0M MnSO₄ и 0,2M H₂SO₄. Температура 93⁰C. Sb³⁺ – нет (1), Sb³⁺ – 8,27·10⁻⁴M(2), Sb³⁺ – 1,23·10⁻³M(3), Sb³⁺ – 1,65·10⁻³M(4), Sb³⁺ – 2,48·10⁻³M(5)

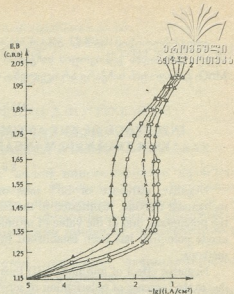


Рис.5 Кривые анодной поляризации электрода из ЭДМ в растворе 1,0M MnSO₄ и 0,5M H₂SO₄. Температура 93⁰C. Sb³⁺ – нет(1), Sb³⁺ – 8,27·10⁻⁴M(2), Sb³⁺ – 1,65·10⁻³M(3), Sb³⁺ – 2,48·10⁻³M(4), Sb³⁺ – 3,30·10⁻³M(5)

Известно, что из чистых растворов сульфата марганца ЭДМ осаждается через MnO(OH) [9]. Очевидно, в присутствии катионов происходит стабилизация этого слоя путем образования дополнительной пленки. С повышением концентрации ионов водорода [8] адсорбция катионов на электроде уменьшается, что вызывает ослабление их блокирующего действия, вследствие чего увеличивается скорость осаждения MnO₂.

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

Поступило 07.05.1993.

ს. ბოგოზევილი

ანთიზონის იონების გავლენა ელექტროლიზური მანვანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესზე

რეზიუმე

ელექტროლიზით, გალვანოსტატიკური და პოტენციოსტატური კვლევის მეთოდებით დადგენილია Sb³⁺ იონების უარყოფითი გავლენა ელექტროლიზური MnO₂ დენით გამოსავალზე, MnO₂ შემცველობაზე ნალექში.

Sb³⁺ იონების უარყოფითი გავლენა განპირობებულია ანოდზე მიმდინარე პროცესების-ელექტროლიზური MnO₂ და O₂ მიღების-პოლარიზაციის გაზრდით.

ელექტროლიზის დროს პოტენციის გადახრა დადებითი მნიშვნელობისაკენ იწვევს ჟანგბადის გამოყოფის სიჩქარის ზრდას, მაშინ როდესაც ელექტროლიზური MnO_2 გამოყოფის სიჩქარე არ იცვლება, რადგან იგი მიმდინარეობს ზღვრულ დენზე.

N.GOGISHVILI

INFLUENCE OF THE ANTIMONY IONS ON THE PROCESS OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE PREPARATION

Summary

Negative influence of Sb^{3+} ions on the process of separation of electrolytic manganese dioxide, manifested in the fall of EDM yield, decrease of MnO_2 content of the precipitate, and of the value of ultimate current of Mn^{2+} oxidation, at an increasing anode potential, has been established by electrolysis, galvanostatic and potentiostatic methods.

Negative effect of antimony (III) ions upon the processes, occurring on the anode is due to the increase of polarization in separation processes of MnO_2 and O_2 .

A shift to positive potential upon electrolysis results in an increase of the rate of O_2 -separation, while the rate of EDM-separation remains unchanged.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Блок Н.И. Качественный химический анализ. М. Л.: 1952, с.447.
2. Рипан Н., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1971, с.481.
3. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. М.: Metallurgia, 1950, с.297.
4. Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: 1960, с.300.
5. Гогишвили Н.Ш., Агладзе Р.И. Сообщения АН ГССР, 1964, 26, 2, с.369.
6. Шенгелия Дж., Шалякина И.В. Сб.: Электрохимия марганца. Тбилиси: Мецნიереба, 1988, 9, с.10.
7. Фрумкин А.И., Качалова Р.И., Яковлева Е.В., Соболев В.В. Доклады АН СССР, 1961, 141, 6, с.1416.
8. Каксис А.Э., Весекалис А.В. Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума. Тарту: ТГУ, 1981, с.149.
9. Гильманов Б.К. Дисс.канд.техн.наук, Харьков, 1972, с.191.



УДК : 577.1:663.2

Н.Г.ИРЕМАШВИЛИ, Б.С.ЦЕРТЕЛИ, Д.Ш.УГРЕХЕЛИДZE

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ БЕЛОК-ТАННИНОВОГО КОМПЛЕКСА В ВИНОМАТЕРИАЛАХ

Одними из основных составных частей виноматериалов являются вещества фенольного происхождения. Известно, что фенольные компоненты – как индивидуальные полимерные фенолы, так и комплексной природы (в основном фенол-белковые комплексы) оказывают большое влияние на химические процессы, протекающие в вине [1-3].

Целью данной работы является изучение закономерностей образования белок-танниновых комплексов в виноматериалах.

В опытах использовали виноматериал, полученный из винограда сорта "Ркацители". Для получения осадков образцы отфильтровывали на воронке Бюхнера через микробиологический фильтр марки "СФ-1", осадки высушивали и подвергали анализу. В процессе дображивания было получено четыре пробы осадка. Первый осадок получили сразу после поступления виноматериала. Второй и третий в тех же образцах отбирали на 15-ый и 30-ый день. После этого материал подвергался бутылочной пастеризации [4], и через сорок дней отбирали четвертый осадок.

В пробах определяли: содержание общего азота по микрометоду Кельдаля [5], фенольные вещества – сплавлением осадка с едким кали и измерением количества образующейся при этом протокатеховой кислоты [6]. Таким образом, количество общего азота указывало на удельную долю в осадке белка, а количество протокатеховой кислоты – на содержание мономерных, димерных и гликозидных форм полифенолов (как известно, флобафены и другие глубококонденсированные танины при щелочном сплавлении не образуют протокатеховую кислоту).

Что же касается флобафенов и глубококонденсированных танинов, их общее количество измеряли весовым методом.

Для выяснения химической природы осадка проводили его кислотный гидролиз в запаянных ампулах в 6N HCl при 120°C в течение 24 часов. В гидролизате определяли аминокислоты колориметрическим методом [7], а в негидролизуемой части – общий азот (по Кельдалю) и танин (методом щелочного плавления).

Для изучения влияния поливалентных металлов на образование танин-белкового комплекса в виноматериале определяли железо и медь методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре "Perkin Elmer 305-B" [8].

Чтобы выяснить природу химической связи в комплексе танин-белок, нами были проведены модельные опыты. В качестве модели

виноматериала использовали 10% раствор этанола. Для создания кислой среды (рН-3,6) в раствор добавляли незначительное количество уксусной кислоты. Модельные реакционные смеси готовили смешиванием 1000 мл 10% подкисленного раствора этанола, белка (альбумин бычьей сыворотки) и ^{14}C -таннина. При этом соотношении белок : таннин составляло 1:3, 1:1 и 3:1. Осадок, выпадавший из модельной реакционной среды, подвергали электрофорезу. Для очистки от примесей перед электрофорезом осадок подвергали длительному диализу. Электрофорез проводили на бумаге "Ватман-1", рН=2,0. Длительность электрофореза – 2 часа при 150 мА [9].

После высушивания электрофореграммы проявляли амидовым черным [9] и ванилиновым реактивом [10].

Для изучения влияния ионов железа и меди в вышеуказанную реакционную среду вносили 7 мг FeSO_4 или 1 мг CuSO_4 , или их смесь (данное количество и соотношения Fe и Cu характерно для виноматериалов кахетинского типа) [11].

В опытах использовали полученный нами биосинтетическим путем меченный радиоактивным углеродом таннин [12]. Удельная радиоактивность – 1450 Бк/г, радиохимическая чистота – 99,5%.

В выпавшем из модельной реакционной смеси осадке определяли общий азот по микрометоду Кельдаля, таннин – ^{14}C на жидкостном сцинтиляционном счетчике "Rack Beta-2" (эффективность счета 95%), железо и медь – по вышеуказанному методу.

Опыты проводили в четырехкратной повторности. Полученные результаты обрабатывали статистически [13].

Результаты проведенных исследований показывают, что интенсивность выпадения осадка в виноматериалах со временем снижается (таблица 1). Определенная закономерность наблюдается для химического состава осадка. Как показывают данные таблицы 1, несмотря на уменьшение со временем интенсивности выпадения осадка, соотношение в нем таннинового и белкового компонентов остается почти постоянным. На это указывает процентное содержание в этих осадках протокотехиновой кислоты (показывающей долю таннинового компонента), и общего азота (показывающего долю белка). С другой стороны, согласно нашим данным, в первом осадке доля таннин-белкового комплекса наиболее высокая, во втором осадке она заметно уменьшается, а в четвертом осадке составляет минимальную величину. Следовательно, при таком уменьшении содержания комплекса соответственно увеличивается содержание в этих образцах высокомолекулярных конденсированных таннинов. На основе данных таблицы 1 можно заключить, что основная масса нестабильного белка, а также значительная часть низкомолекулярных полифенолов, выпадает в осадок сразу же в составе первой фракции.

Данные гидролиза осадка показали, что в гидролизате количество аминокислот почти не меняется. Кроме того, сравнительно малая часть азота необратимо включается в состав осадков и при гидролизе не высвобождается (см. табл.1).

Известно, что в процессе настаивания сула окислительные ферменты в первую очередь окисляют дубильные и красящие вещества [14]. После этого происходит конденсация окисленных молекул и



выпадение в осадок, или их непосредственное соединение с различными компонентами вина (аминокислотами, белками, альдегидами и др.). Наши данные показывают, что в составе осадков вин содержатся по меньшей мере две формы связанного белка. Одна — подвергающаяся гидролизу, другая — негидролизуемая. Можно предположить, что именно негидролизуемая форма белка образуется в результате взаимодействия с белком хинонов, возникающих при окислении полифенолов. Что же касается гидролизуемой формы, то она, по всей вероятности, является танин-белковым комплексом, в котором белковые и таниновые компоненты связаны друг с другом в основном водородными связями.

Таблица 1

Изменение содержания танинов, азотистых веществ и микроэлементов в осадке виноматериала

Наименование образца	Продолжит. настаивания, дни	Общее к-во осадка, г/л	Протокатеховая к-та, %	Общий азот, %	Гидролиз, %			Микроэлементы, мкг/мл			
					К-во аминок. в гидролизате	Негидролизуемая часть		Fe	Cu	Ca	Mg
						Протокатеховая к-та	Общий азот				
I осадок	1	3,5	7,3	4,2	20,0	5,8	2,7	0,5	51,8	2,2	0,2
II осадок	15	1,6	5,1	2,8	19,5	5,0	2,1	41,1	23,1	1,9	0,1
III осад.	30	0,9	4,4	2,5	19,4	4,2	2,0	42,9	24,5	0,6	0,1
IV осад.	40	0,3	3,6	2,2	19,0	3,2	1,8	154,7	20,2	—	—

Виноградный танин является продуктом полимеризации катехина, и макромолекула заканчивается 3,4 дигидроксифенилом или соответственным орто-хиноидным фрагментом. Между фенольными гидроксилами и пептидными группами белков могут возникнуть водородные связи. При действии раствора щелочей они разрушаются. Хиноны образуют и ковалентные связи с аминогруппами белка, которые не разрушаются при щелочном гидролизе. Наконец, может возникнуть комбинация водородной и ковалентной связи [15].

Электрофорез осадка, выпавшего из модельной реакционной смеси, показал, что в обоих случаях (в случае проявления ванилиновым реактивом) подвижность компонентов была одинакова. Известно, что в кислом растворе белки движутся к катоду, а танин находится в изоэлектрическом состоянии. В исследуемых нами случаях танин и белок двигались вместе к катоду; этот факт можно объяснить тем, что разделение комплекса в условиях электрофореза не происходило. Следовательно, химическая связь между белком и танином не разрушалась.

Из таблицы 2 видно, что в модельных опытах при различных количествах танина и белка степень включения азота в продуктах реакции различна.

Максимальное количество азота в продуктах включения было обнаружено в варианте, когда соотношение белок:танин равно 1:3. Согласно содержанию азота в продуктах реакции (в осадке) среднее

Таблица 2

Изменение количества белкового азота и танинна при различных соотношениях танин:белок. Влияние микроэлементов на образование танин-белкового комплекса (модельные опыты).

Соот- ношен. танин: белок	Общее к-во осадка, мг/л	рН	¹⁴ С тая нин, %	Белко- вый азот, %	¹⁴ С-танин+белок+Fe			¹⁴ С-танин+белок+Cu			¹⁴ С-танин+белок+Fe+Cu			
					Белко- вый азот, %	¹⁴ С-тан- нин, %	Fe, мкг/мл	Белко- вый азот, %	¹⁴ С-тан- нин, %	Cu, мкг/мл	Белко- вый азот, %	¹⁴ С-тан- нин, %	Fe, мкг/мл	Cu, мкг/мл
1:3	150	3,6	8,1	10,0	10,4	7,8	10,6	7,5	5,8	56,0	9,8	7,0	14,2	49,3
3:1	340	"	4,3	6,1	5,7	4,0	21,9	5,2	3,4	62,2	6,2	4,6	26,2	58,0
1:1	260	"	7,0	8,9	7,6	5,6	17,8	6,8	5,2	58,1	8,0	6,2	20,6	52,9

соотношение ^{14}C -таннина и белка составляет 1:1,3. Этот факт указывает на то, что в реакции с окисленными молекулами таннина участвуют только альфа-аминогруппы белка, а азот пептидных групп в этих процессах не участвует.

Максимальное количество осадка выпадает во втором варианте (табл.2), когда соотношение таннин:белок равно 3:1. Вместе с образованием комплекса происходит конденсация окисленных молекул таннина и выпадение в осадок.

Учитывая, что некоторые микроэлементы (металлы) меняют свою валентность и занимают центральное положение в регулировании окислительно-восстановительных процессов в вине, нами было изучено влияние ионов железа (II) и меди (II) на образование таннин-белкового комплекса.

Из таблицы 2 видно, что при внесении в реакционную среду ионов железа (II) и меди (II) или их смеси среднее соотношение между ^{14}C -таннином и белком не меняется и остается 1:1,3. После внесения микроэлементов или их смеси осадок выпадал сразу, что указывало на каталитическую роль этих ионов.

Грузинский аграрный университет

Поступило 05.08.1993

ნ. ირემაშვილი, ბ. ტსერეთელი, დ. უგრეხელიძე

ღვინომასალაში ცილა-ტანინის კომპლექსის წარმოქმნის ზოგიერთი თავისებურებაანი

რეზიუმე

ჩატარებულია ღვინომასალებში ცილა-ტანინის კომპლექსის წარმოქმნის თავისებურებების კვლევა.

დადგენილია, რომ ღვინომასალების ლექში არსებობს ცილის ორგვარი ფორმა: ერთი – კომპლექსირებულ ტანინთან (ბმის ძირითადი ტიპია წყალბადური) და მეორე – კონდენსირებული ტანინის ქინოიდურ ფორმასთან (ბმის ძირითადი ტიპია კოვალენტური). მიუხედავად იმისა, რომ ღვინომასალების ფორმირების პროცესში ლექის გამოყოფის ინტენსივობა მცირდება, მასში ცილისა და ტანინის მოლეკულების ურთიერთთანაფარდობა ტოლია 1:1,3.

ნაჩვენებია, რომ ტანინის მოლეკულბთან ურთიერთქმედებენ ცილის ალფა-ამინოჯგუფები, ამასთან ღვინომასალებში არსებული რკინისა და სპილენძის იონები ასტიმულირებენ ლექის წარმოქმნის პროცესს.

N.IREMASHVILI, B.TSERETELI, D.UGREKHELIDZE

SOME PECULIARITIES OF PROTEIN-TANNIN COMPLEXING IN THE WINE-MATERIALS

Summary

The peculiarities of protein-tannin complexing in the wine materials were investigated.

The residue of wine-materials was found to consist of two forms of protein: one – in complex with tannin (hydrogen bond), and the other – with the quinoid form of condensed tannin (covalent bond).

Despite the decrease in the intensity of residue precipitation, in the process of wine-materials formation, the ratio of protein to tannin is equal to 1:1,3.

α -Amino groups of protein are shown to interact with the tannin molecules. Moreover, the ions of iron and copper, present in wine-materials, stimulate the residue forming process.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Ежов В.И.* Виноделие и виноградарство СССР, 1977, 3, с.59.
2. *Дурмишидзе С.В., Нудубидзе Н.Н.* Сообщ. АН ГССР, 1970, 1, с.197.
3. *Шприцман Э.Н., Щербаковская Ф.Р.* Стабилизация вин и других напитков коллоидных помутнений, М., 1975, с.9.
4. *Рибера-Гайон Ж., Пейно Э., Рибера-Гайон П., Сюдро П.* Теория и практика виноделия, (4т.) М: Легкая и пищевая промышленность, 1981, с.414.
5. Методы технохимического и микробиологического контроля в виноделии (Под ред. Валушко Г.Г.). М.: Пищевая промышленность, 1980, с.144.
6. *Запрометов М.Н.* Биохимия катехинов, М.: Наука, 1960, с.294.
7. *Коренман И.* Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975, с.358.
8. *Прецс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976, с.316.
9. *Девени Е., Гергей Я.* Аминокислоты, пептиды и белки. М.: Мир, 1976, с.506.
10. *Дурмишидзе С.В., Шалашвили А.Г., Мжаванадзе В.В., Циклаური Г.Ч.* Флаванойды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1981, с.196.
11. *Нилов В.И., Скурихин И.М.* Химия виноделия. М.: Пищевая промышленность, 1967, с.441.
12. *Гвазава Г.А.* Материалы Республиканской научной конференции молодых ученых и аспирантов (17-18 декабря 1985 г.), Тбилиси, 1985, с.80-81.
13. *Бецли Н.* Статические методы в биологии. М.: Мир, 1976, с.271.
14. *Гайваровская З.И.* Изменение содержания дубильных и азотистых веществ в процессе настаивания и брожения сула на мезге винограда белых сортов. Труды ВНИИВИВ Магарач, т.9, 1960, с.145-152.
15. *Блажей А., Шутый Л.* Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977, с.239.

შპს 665.765:621.89.096

ა.კანდელაკი, თ.რუსაძე, შ.კანდელაკი

შიგაფვის ძრავის ზეთების ნახშირწყალბადური შედგენილობის ცვლილებები მისი ელექტრონული პირობებში

პარაფინული ნავთობებიდან მიღებული დისტილატური ზეთები დიდ გამოყენებას პოულობენ შიგაფვის ძრავების მუშაობის პროცესებში, თუმცა მათი ექსპლუატაციის ხანგრძლივობა ჯერ კიდევ ვერ პასუხობს მათდამი წაყენებულ მოთხოვნებს [1,2]. აღნიშნულ პირობებში ზეთების ქიმიური შედგენილობის გამოკვლევა საშუალებას მოგვცემს განვსაზღვროთ ნახშირწყალბადთა გარდაქმნის სიღრმე და დასაბუთებულად მივუღებთ ნამუშევარი პროდუქტის შემდგომი რეგენერაციის პრობლემას.

კვლევის ობიექტად აღებული იყო ფენოლური გაწმენდის შედეგად მიღებული ზეთი AC-8, რომელიც ფართო გამოყენებას პოულობს კარბურატორიან ძრავებში, აგრეთვე, იმავე მარკის ზეთები მრავალფუნქციური დანამატით 3%-მდე. ცდები ტარდებოდა 412-Э ძრავის გამოყენებით და თითოეული მათგანის ხანგრძლივობა შეადგენდა 70 საათს. ყოველი მორიგი ექსპერიმენტის შემდეგ კარტერიდან ზეთი იცვლებოდა, ხოლო მისი საანალიზო რაოდენობა კონტროლდებოდა როგორც ფიზიკური მაჩვენებლებით ტრადიციული მეთოდების მიხედვით, ასევე ქიმიური შედგენილობითაც მასპექტრომეტრზე LKB-9000. ნიმუშები უშუალოდ შეგვყავდა საიონიზაციო საკანში, ხოლო ელექტრონების ენერგია უდრიდა 50 ევ [3]. მთელი პერიოდის განმავლობაში სამუშაო რეჟიმში განისაზღვრებოდა ძრავიდან გამომავალი წყლის ტემპერატურით 80-90°C, ხოლო ზეთის ტემპერატურა კარტერში 90-100°C.

1 ცხრილში მოცემულია საცდელი ზეთისა და ცდის შედეგად მიღებული ნიმუშების ზოგიერთი ფიზიკური მახასიათებელი. როგორც მონაცემები ცხადყოფენ, ექსპერიმენტის განმავლობაში მნიშვნელოვნად იცვლება ზეთების სიმკვრივე, სიბლანტე, ძგიფვის ტემპერატურა, დაკოქსის ხარისხი და სხვ. ამასთანავე ნამუშევარი სინჯები ხასიათდებოდნენ მოშავო ფერით. უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ ზეთები მრავალფუნქციური დანამატით შედარებით უკეთესი მაჩვენებლებისაა, ვიდრე უშუალოდ დისტილატური ნიმუშები.

ნამუშევარი ზეთების დეტალური გამოკვლევის მიზნით საცდელი ნიმუშებიდან აღსორბციული დაყოფით მიღებული იქნა ნაჭერი და არომატული კონცენტრატები, ხოლო შემდეგ განხორციელდა მათი ნახშირწყალბადური შედგენილობის იდენტიფიკაცია.

აღსორბციულმა დაყოფამ ცხადყო, რომ ცდის შედეგად მიღებულ ნიმუშებში პარაფინული და ნაფთენური ნახშირწყალბადების რაოდენობა საწყის ზეთებთან შედარებით მცირედ იცვლება (საშუალოდ 0,3-0,5%). რაც შეეხება არომატული რიგის ნახშირწყალბადებს, მათი ცვლილება ნამუშევარ ზეთებში აშკარად შეიმჩნევა, ხოლო ფისოვანი ნივთიერებების საერთო რაოდენობამ 5-7% შეადგინა.

საწყისი და ნამუშევარი ზეთების ფიზიკური მახასიათებლები

მაჩვენებლები	ზეთი AC-8		ზეთი დანამატით	
	საწყ.	ნამუშ.	საწყ.	ნამუშ.
სიმკვრივე, ρ_4^{20}	0,883	0,893	0,890	0,894
სიბლანტე, 100°C	6,5	7,1	7,0	7,4
ნაცრიანობა, %	0,012	0,030	0,015	0,033
ძგიფვის ტემპერატურა, $^\circ\text{C}$	-15	-18	-25	-27
აალების ტემპერატურა, $^\circ\text{C}$	203	209	207	212
კოქსვადობა, %	0,06	1,05	0,69	0,75
მჟავური რიცხვი, მგ KOH 1 გ ზეთზე	0,15	0,5	0,2	0,5

ცხრილი 2

ზეთების ნახშირწყალბადური შედგენილობა

ნახშირწყალბადები, % მას.	ზეთი AC-8		ზეთი AC-8 დანამატით	
	საწყისი	ნამუშევ.	საწყისი	ნამუშევ.
ნაჯერი კონცენტრატის იზოპარაფინული ნაფთენური:				
მონოციკლური	22,1	24,0	21,0	21,5
ბიციკლური	14,5	16,5	18,0	19,0
ტრიციკლური	12,9	11,5	11,0	10,8
ტეტრაციკლური	7,5	6,2	7,8	7,5
პენტაციკლური	4,0	3,8	4,5	4,0
არომატული ნაწილის კონცენტრატის				
ალკილბენზოლები	43,9	51,5	43,0	52,0
ინდანიები+ტეტრალინები	19,8	18,0	22,5	21,0
დინაფთენბენზოლები	8,5	7,2	8,0	7,2
ნაფტალინები	5,7	5,5	5,9	5,0
მონო ნაფთენნაფტალინები	6,0	5,3	6,0	4,5
დინაფთენნაფტალინები	4,7	2,9	4,5	2,5
ფენანტრენები	3,1	2,9	4,0	3,5
პირენები	3,5	1,4	3,5	1,7
ბენზოთიოფენები	3,0	3,2	1,1	1,1
დიბენზოთიოფენები	1,3	1,5	1,0	0,9
ნაფთობენზოთიოფენები	0,7	0,6	0,5	0,6

როგორც 2 ცხრილის მონაცემები გვიჩვენებენ, ნამუშევარი ზეთების ნახშირწყალბადური შედგენილობის ცვლილების მნიშვნელოვანი წილი მოდის არომატულ ჯგუფებზე, თუმცა მრავალფუნქციური დანამატის მიერ წარმოებული ეფექტიკ შესამჩნევია. აღნიშნული ნახშირწყალბადებიდან განსაკუთრებით ფართო დიაპაზონში იცვლება ალკილბენზოლები (საშუალოდ 8-9%), ხოლო რაოდენობები ისეთი



პიღროარომატული ნაწილისა, როგორცაა ინდანის, ტეტრალინის წარმოებულები და დინაფთენზოლები მიღებულ პროდუქტებში დაქვეითებულია 2-3,5% მდე. თუ ნაფტალინური ნახშირწყალბადების კონცენტრაციები ზეთების საწყის ნიმუშებში დაახლოებით ერთნაირი იყო, მათი შესაბამისი რაოდენობები ნამუშევარ ზეთებში შემცირებულია და ისევე როგორც ალკილბენზოლების მიმართ, აქაც მრავალფუნქციური დანამატი ვერ იძლევა შესაძენვე ეფექტს. პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადებიდან შედარებითი სტაბილურობით ხასიათდებიან ფენანტრენის წარმოებულები, ხოლო თიოფენური რგოლის შემცველი არომატული ნახშირწყალბადები თითქმის ინარჩუნებენ საწყის მდგომარეობას.

ამრიგად, ძრავის ზეთების ღრმა გარდაქმნების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ მათი ექსპლუატაციის პირობებში ნახშირწყალბადთა 80-85% შენარჩუნებულია პირვანდელი სახით, რაც რეგენერირების კარგ პერსპექტივებს სახავს. ამასთანავე, იდენტიფიცირებულია ნახშირწყალბადების ის ნაწილიც, რომელთა შევსება შესაძლებელია კომპაუნდირების წესით.

ქუთაისის ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოვიდა 05.02.1996

A.Ш.КАНДЕЛАКИ, Т.П.РУСАДЗЕ, Ш.А.КАНДЕЛАКИ

ИЗМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА МАСЕЛ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ ПРИ ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИИ

Резюме

Рассмотрены вопросы изменения состава и основных физико-химических свойств масел при температурном воздействии в процессе применения в двигателе внутреннего сгорания.

Установлено, что для вторичного использования моторных масел необходимы их регенерация и компаундирование теми углеводородами, концентрация которых значительно изменяется в условиях эксплуатации.

A.KANDELAKY, T.RUSADZE, SH.KANDELAKY

ALTERATION OF HYDROCARBON CONTENT OF ENGINE OIL DURING ITS EXPLOITATION IN INTERNAL COMBUSTION ENGINES

Summary

The problem of alteration of the content and major physico-chemical properties of the machine oil depending on the temperature on its exploitation in internal combustion engines has been considered.

Regeneration and compounding of machine oil upon its reexploitation is shown to be required with the hydrocarbones whose concentration is considerably altered.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Евдокимов А.Ю., Эльмеков Ю.А., Фалькович М.И., Марцин И.И. Химия и технология топлив и масел, М.: 1990, 10, 6.
2. Евдокимов А.Ю., Ахад А.Н., Фалькович М.И., Косоруков А.А. Химия и технология топлив и масел, М.: 1992, 14.
3. Канделаки А.Ш. Материалы 7-го Международного симпозиума по масс-спектрометрии, "Петромасс'86", ЧССР, Гарахов, 1986, 5.



ა.თამაზილიძე, ბ.ონიანი

Mn-Fe-Al-O სისტემის თვითგაპრეტენზიული მაღალტემპერატურული სინთეზი

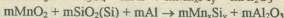
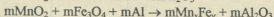
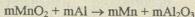
თანამედროვე ფოლადის წარმოება წარმოუდგენელია ფეროშენადნობების გარეშე. ამჟამად წარმოებული ფეროშენადნობების 50% მოდის მანგანუმიან შენადნობებზე. მანგანუმის და მისი შენადნობების თანამედროვე სამრეწველო მეთოდებით მიღებას თან ახლავს გარემოს დაჟუჟყვიანება.

მოცემული სამუშაოს მიზანი იყო ფეროშენადნობების მიღება მანგანუმის და რკინის მადნის კონცენტრატებიდან მცირე ენერგოტევადი და ეკოლოგიურად სუფთა - თვითგაპრეტენზიული მაღალტემპერატურული სინთეზის (თმს) ტექნოლოგიით.

რეაგენტებად მადნის კონცენტრატების გამოყენება მნიშვნელოვნად აფართოებს თმს-მეტალურგიის ნედლეულის ბაზას და საშუალებს გვაძლევს შიგლით სინთეზის გაცილებით უფრო იაფი პროდუქტები, ვიდრე ქიმიურად სუფთა ნივთიერებების სინთეზირებისათვის.

სამუშაოში გამოკვლეული იყო მადნის კონცენტრატების თვითგაპრეტენზიული მაღალტემპერატურული სინთეზის თავისებურებანი. კონცენტრატების ქიმიური შემადგენლობა მოყვანილია ცხრ.1., საიდანაც ჩანს, რომ ძირითადი მინარევებია SiO₂, Fe₂O₃, CaO.

ექსპერიმენტები ტარდებოდა ქიმიური რეაქციების შემდეგი სქემების მიხედვით:



სამუშაოში გამოყენებული ნარეგების წვა ატმოსფერული წნევის დროს მიმდინარეობდა სარეაქციო მასის ნაწილობრივი, ხოლო ზოგიერთ შემთხვევაში მთლიანი გაფანტვით. ამიტომ ყველა ექსპერიმენტი მიმდინარეობდა აირის (არგონი, აზოტი) ქარბი წნევის ქვეშ 0,1-159 მპა-მდე ინტერვალში.

ცხრილი 1

მადნის კონცენტრატების ქიმიური შემადგენლობა, %

I ხარისხის ქიათურის მანგანუმის კონცენტრატი	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	P
(MnO ₂) Mn = 48% მას.	9,0	2,6	1,5	1,2	1,2	0,17
დაშქესანის მაგნიტური რკინა-ქვა (Fe ₃ O ₄) Fe = 61% მას.	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P
	9-10	6-7	2-3	1,0	0,6-0,7	0,2-0,3



ექსპერიმენტის მიზნისგან დამოკიდებულებით ვიყენებდით ორი ტიპის დანადგარს: ლაბორატორიული კვლევებისათვის - მაღალი წნევების ტმს-დანადგარი; ტექნოლოგიური კვლევებისათვის - უნიკალურ რეაქტორს ტმს-20.

კაზმით სავსე კვარცის მინის ან გრაფიტის ჭურჭელს ვათავსებდით სარეაქციო არეში, დანადგარის პერმეტიზაციის და წნევის შექმნის შემდეგ, კაზმის ზედაპირზე მოთავსებული სპირალის საშუალებით ხდებოდა სინთეზის ინიცირება.

ექსპერიმენტების დროს ვზომავდით წვის ხაზობრივ სიჩქარეს U_0 , სინთეზის დროს კაზმის გაფანტვის სიდიდეს η_p და სხმულში პროდუქტების გამოსავალს η_b .

მიზნობრივი პროდუქტის გამოსავლის სისრულეს განვსაზღვრავდით როგორც ექსპერიმენტში მიღებული მიზნობრივი პროდუქტის მასის - M_C ფარდობას საწყისი ნარევის მასასთან M_0 , %-ში.

$$\eta_b = \frac{M_C}{M_0} 100\%$$

ქიმიური გარდაქმნების საერთო შემთხვევებისათვის კაზმის მიზნობრივი პროდუქტის გაანგარიშებული გამოსავლის სისრულეს $\eta_b^{თეორ}$ ვითვლიდით როგორც

კაზმში მიზნობრივი ელემენტების ჯამის $\left(\sum_{i=1}^N m_i \right)$ ფარდობას M_0 -დან:

$$\eta_b^{თეორ} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{M_0}$$

ყალიბიდან სარეაქციო მასის დისპერგირების პროცესის რაოდენობითი დახასიათებისათვის, ვანგარიშობდით გაფანტვის სიღრმის ფარდობით სიდიდეს შემდეგი ფორმულით:

$$\eta_p = \frac{\Delta M}{M} 100\%,$$

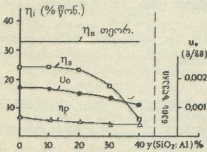
სადაც $\Delta M = M_H - M_K$ და არის დისპერგირებული ნივთიერების მასა; M_H და M_K მასებია სინთეზამდე და სინთეზის შემდეგ.

სინთეზირებული მასალები გამოკვლეული იყო რენტგენოფაზური, ქიმიური, მეტალოგრაფიული და მიკროზონდური ანალიზების საშუალებით; გარდა ამისა ჩატარებული იყო მიღებული ტმს-მასალების ფიზიკო-ქიმიური და მექანიკური თვისებების კვლევა.

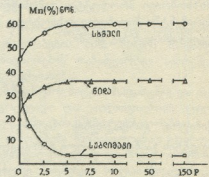
ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა გვიჩვენა, რომ მოცემულ სისტემებში სინთეზი მიმდინარეობს რეაგენტების თანაფარდობის ფართო ინტერვალში და ამასთან პროდუქტი მიიღება სხმულ მდგომარეობაში. როგორც წესი მადნის საკმაოდ მაღალი წონითი წილის შემთხვევაში, მიიღწევა სინთეზის და ფაზათა გაყოფის ზღვარი, ასე მაგალითად, $MnO_2 - SiO_2 - Al$ სისტემებისათვის, კაზმში SiO_2 -ის 45 % წონ. წილის

შემთხვევაში მიიღწევა წვის ზღვარი, რომლის შემდეგ სინთეზი აღარ მიმდინარეობს. ფაზათა გაყოფის შეწყვეტა დაკავშირებულია პროცესის კუთრი სიძობის დაკარგვასთან (სურ.1).

მანგანუმის შემცველი მადნის კონცენტრატებით სინთეზის ჩატარება გაძნელებულია მანგანუმის აქროლადობის გამო. აირის ჭარბი წნევის ქვეშ სინთეზის ჩატარება საშუალებას გვაძლევს ჩავახშოთ სინთეზის პროდუქტების გაფანტვა, გავადიდოთ მადნის კონცენტრატიდან სხმულში ლითონური მანგანუმის გადასვლა და შევქმნათ მისი მიღების ეკოლოგიურად სუფთა ტექნოლოგია (სურ. 2).



სურ.1. წვის სიჩქარის (U_0) გამოსავლის სისრულის (η_s) და გაფანტვის სიღრმის (η_p) დამოკიდებულება კაზში რეაგენტების ფარდობასთან. $x(\text{MnO}_2 : \text{Al}) + y(\text{SiO}_2 : \text{Al})$, $x + y = 100\%$



სურ.2. კაზში მყოფი მანგანუმის სხმულში, წიდაში და სუბლიმატში განაწილების დამოკიდებულება წნევაზე. კაზში $\text{MnO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Al}$.

სხმულში მანგანუმის არასრული გადასვლა იხსნება საწყისი ოქსიდების არასრული გადასვლით და წიდაში ლითონის წვეთების გაჭედვით. კაზის მასის გადიდების შემთხვევაში ლითონის გამოსავალი მნიშვნელოვნად დიდდება და აღწევს 90%-ს.

არგონის აზოტით შეცვლა და მისი წნევის ვარიაცია 0,1-150 მპა-მდე არ იძლევა საშუალებას Fe-Mn -ის სხმულ შენადნობში 0,5 წონ. %-ზე მეტი აზოტის შეყვანისა, რაც იხსნება მაღალ ტემპერატურაზე მანგანუმში აზოტის დაბალი ხსნადობით. წნევის გაზრდის შემთხვევაში სხმულ შენადნობში ალუმინის რაოდენობა მცირდება ნულამდე, რაც მიუთითებს აღდგენით რეაქციებში მის თითქმის მთლიან მონაწილეობას. წნევის გაზრდა იწვევს აგრეთვე სხმულში მანგანუმის საერთო მასის ზრდას წვის, დისპერგირების და აორთქლებისას დანაკარგების შემცირების გამო.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფ.თაფაძის სახელობის მეტალურგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 20.02.1996

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ СИСТЕМЫ Mn-Fe-Al-O

Резюме

Исследованы особенности процесса получения ферросплавов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). Установлены масса и оптимальный состав шихты, воздействие некоторых факторов, действующих на протекание процесса СВС. Изучены скорость распространения линии фронта горения, глубина разброса шихты и выход целевого продукта в слитке. Найдены оптимальные условия, при которых испарение марганца минимальное.

M.TAVDIDISHVILI, G.ONIASHVILI

SELFSPREADING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS OF Mn-Fe-Al-O
SYSTEM

Summary

Peculiarities of the process of obtaining ferroalloy on selfspreading high temperature synthesis (SHS) from concentrates of ore have been investigated.

The amount of the charge and its optimum composition have been determined.

The linear speed of spreading the burning, the magnitude of charge dissipation and the outlet of products in the ingot have been studied.

The optimum conditions with minimal manganese evaporation have been found and its amount in the ingot has been increased.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И., Ратников В.И. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении. В кн.: Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981.
2. Юхвид В.И., Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Физика горения и взрыва, 1982, 3, с.30-32.
3. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988.
4. Юхвид В.И., Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Горение и фазоразделение в СВС металлургии. НИИ ПМН, 1989.
5. Юхвид В.И. Изв. АН СССР, Металлы, 1980, 6, с.61-64.



შპს 666.1.031

კ.გ.ბუბულაძე, მ.ს.ბათიაშვილი

საქართველოს ტექნიკის გავლენა ელასტომერული კომპოზიციების თვისებაზე რეზინის ნარევი შემავსებლად შემყვანისას

ელასტომერულ ნაწარმზე მოთხოვნების ზრდასთან დაკავშირებით მკვეთრად გაიზარდა რეზინის მრეწველობაში შემავსებლად სხვადასხვა ტიპის მინერალური ქანების დამუშავების პროდუქტების გამოყენება [1,2].

წინამდებარე ნაშრომში განხილულია საქართველოს ტერიტორიაზე არსებული მინერალური ქანის - ტეშენიტის სამრეწველო დამუშავებისას დარჩენილი ნარჩენების ელასტომერების შემავსებლად გამოყენების პერსპექტიულობა.

კვლევის ობიექტებს წარმოადგენდა ამორფული ბუტადიენ - სტიროლური კაუჩუკისა და სხვა ინგრედიენტების შერევით მიღებული ორი ტიპის - ფოროვანი (შემდგენი რეცეპტი I) და შემაბჟინოვებლის (შემდ. რეც. II) დასამზადებელი სტანდარტული რეზინის ნარევები, რომლებიც შევსებული იყო ცარციით. იგივე რეცეპტებით დამზადდა ნარევები, რომლებშიც ცარცის ნაცვლად შეყვანილი იყო კურსების ქვის კარიერებზე მოპოვებული ტეშენიტის საწარმოო ნარჩენების გადამუშავებით მიღებული ფხვნილები. რეზინის ნარევების რეცეპტურა ნაჩვენებია ცხრილში 1.

ცხრილი 1

რეზინის ნარჩენების რეცეპტურები

შიფრი ინგრედიენტები, წონითი ნაწილი	რეცეპტი I		რეცეპტი II			
	1	2	1	2	3	4
ბუტადიენ-სტიროლური კაუჩუკი	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
რეგენერატი	33,33	33,33	-	-	-	-
გოგირდი	4,00	X	0,33	0,20	0,20	0,20
თიბოლ 2 მბც	2,17	2,00	-	-	-	-
ტიურამ Δ	-	-	0,53	X	X	X
თუთიის მათეთრა	-	-	5,07	X	X	X
ტექნიკური ნახშირბადი	86,66	86,66	78,68	78,68	X	78,68
ხემპერი	4,00	4,00	-	-	-	-
პარაფინი	-	-	1,00	1,00	1,00	1,00
ვოსკი	2,83	2,83	-	-	-	-
NN' დითიოლიმორფილინი	-	-	2,00	2,00	2,00	2,00
სულფენამიდ II	-	-	3,00	3,00	3,00	3,00
პარაოქსინეოზონი	-	-	1,00	1,00	1,00	1,00
სტეარინის შივვა	6,17	6,17	2,00	2,00	2,00	2,00
დიაფენი ФП	-	-	0,53	0,53	0,53	0,53
სტაბილიზატორი 62	48,33	48,33	13,33	13,33	13,33	13,33
რუბრაქსი	-	-	10,00	10,00	10,00	10,00
ცარცი	66,66	-	60,00	-	-	-
ტეშენიტი	-	66,66	-	60,00	X	60,00

ექსპერიმენტებში გამოყენებული ცარცი ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლებით შეესაბამებოდა ГОСТ 12085-73-ის მოთხოვნებს.

საკვლევი შემავსებლის - კურსების ტენიანობის მთელი რაოდენობა აღქმული იყო ერთი ტერიტორიიდან. გამოყენებულ მინერალს - ტენიანობას ახასიათებს შემდეგი ფიზიკური თვისებები:

სიმკვრივე - 7 (მოსის მიხედვით), საშუალო სიმკვრივე - $2,69 \cdot 10^3$ კგ/მ³, ფოროვნობა - 2,72%, წყლის შთანთქმის უნარი - 0,40%, სიმტკიცე კუმშვისას - $9 \cdot 10^6$ კგ/მ², ცვეთადობა 810 კგ/მ², ყინვაშედეგობის კოეფიციენტი - 0,90.

ტენიანობის ფხვნილის ნაწილაკების ზომა 20 მიკრონს არ აღემატებოდა. მისი დამუშავება ჩატარდა ორი ხერხით. I. 100°C-მდე გამოშრობით 3 საათის განმავლობაში, II. 300°C-მდე გამოწვით იმავე დროში. არსებული ტენისა და სხვა აქროლადი ნივთიერებების მოშორების მიზნით II ხერხით დამუშავებისას მოხდა მასალის ქიმიური შემადგენლობის ნაწილობრივი შეცვლა, რაც ჩვენი აზრით უზრუნველყოფს ვულკანიზაციის პროცესში ტენიანობის თერმულ მდგრადობას და მისი ნაწილაკების კარგ პილროფობიზაციას. ამის გამო შემდგომ მუშაობაში გამოყენებული იყო ამ გზით მიღებული შემავსებელი. მინერალური ქანისა და დამუშავებული ფხვნილის ქიმიური შემადგენლობა ნაჩვენებია ცხრილში 2.

ტენიანობის ხასიათდება ბუტადიენ-სტიროლურ კაუჩუკთან კარგი შეთავსებით, რის გამოც ვალცზე დამუშავებისას კაუჩუკის წვრილდისპერსულ ტენიანობის ფხვნილთან შერევა ბევრად უფრო თავისუფლად და სწრაფად მოხდა, ვიდრე ცარცთან. ნარევი გამოირჩეოდა ერთგვაროვნობით (ჰომოგენიურობით), მთელს მასაში ტენიანობის თანაბარი განაწილებით. სტანდარტულ რეცეპტურაში ცარცი (ცხრილი 1, რეც. 1-1) შეიცვალა თითქმის იგივე რაოდენობის ტენიანობით (რეც. 1-2, II-2, 4). ამასთან, იმის გამო, რომ ტენიანობას ახასიათებს იმ ფუნქციონალური ჯგუფებისა და აქტიური ცენტრების მალალი შემადგენლობა, რომლებიც მონაწილეობენ ელასტომერული ნარევის ვულკანიზაციის პროცესში, მოისინჯა ტექნიკური ნახშირბადისა და მავულკანიზირებელი ჯგუფის (ვულკანიზაციის აგენტები, აქტივატორები და დამჩქარებლები) რაოდენობრივი შემცირების პერსპექტივა (რეც. II-2, 3, 4).

ფოროვანი რეზინის ნარევის ნიმუშების ვულკანიზება მოხდა სავულკანიზაციო ქვაში. მიღებული ვულკანიზატები ხასიათდებოდა კარგი ვიზუალური მონაცემებით. ფოროვნების ხარისხი ერთნაირი იყო ორივე შემთხვევაში (წყლის შთანთქმის უნარის მიხედვით). ასევე კუთრი წონის მაჩვენებლებიც არ განსხვავდებოდნენ ერთმანეთისაგან. ტენიანობის შეყვანა რამდენადმე აუმჯობესებს ფოროვანი რეზინის ნარევის პლასტიკურობის მაჩვენებელს (ცხრილი 3), რაც წინაპირობაა ვულკანიზატის კარგი ფოროვნების.

რეცეპტი II-ით დამზადებული ელასტომერული ნარევის ვულკანიზაციით მიღებული საანალიზო ნიმუშების ზედაპირები ვიზუალურად ერთგვაროვანი იყო ვაკუოლიებისა და დეფექტების გარეშე. რეზინის ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლების (ცხრილი 3) ანალიზი ცხადყოფს, რომ ცარცის შეცვლისას იგივე რაოდენობის ტენიანობით მაჩვენებლები რამდენადმე უკეთესია, ხოლო ტენიანობის მეტი რაოდენობით შეყვანა (რეცეპტი II-3) ტექნიკური ნახშირბადის შემცირებით აუმჯობესებს რეზინის ფიზიკო-მექანიკური თვისებების კომპლექსს (სიმაგრე, თერმომდგრადობა, სიმტკიცის ზღვარი). ამასთან, ტენიანობის ნაწილობრივ გაშაღიერებელი შემავსებლის როლშიც ვეველინება. ბუტადიენ-სტიროლური ელასტომერის ბაზაზე დამზადებულ ვულკანიზატზე მისი გაშაღიერებელი მოქმედების ერთ-ერთი მიზეზია ის, რომ წვრილდისპერსული ტენიანობის ნაწილაკები

ცხელი 2

ქვების მინერალური კონსტრუქციის შემადგენლობა

დაფხვევის ტიპი (ხერხი)	შემადგენლობა												
	ტენი	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	NaO	K ₂ O	სხვა მინარალები
დაფხვნილი ტეშენიტი	0,40	1,44	0,18	0,76	48,14	15,13	4,30	5,58	7,99	3,74	6,07	2,16	3,92
დაფხვნილი, 100°C გამომშრალი ტეშენიტი	0,32	1,44	0,18	0,76	48,18	15,13	4,30	5,58	8,00	3,74	6,06	2,16	3,92
დაფხვნილი 300°C დახურვებული ტეშენიტი	0,20	1,44	0,18	0,76	48,93	15,47	7,39	2,97	8,36	4,01	6,27	2,16	1,86



თანაბრადაა განაწილებული რეზინის ნარევიში, მექანიზმი კი მსგავსია ამორფულ კაუჩუკებში სილიკატის სხვა შემავსებლების (ბენტონიტი, ლიატომიტი და სხვა) გამაძლიერებელი მოქმედების მექანიზმის [3, 4].

ცხრილი 3

რეზინის ნარევისა და ვულკანიზატების ფიზიკო-მექანიკური მახასიათებლები

მახასიათებლები	რეც. I		რეცეპტი II			
	1	2	1	2	3	4
რეზინის ნარევის პლასტიურობა	0,60	0,62	0,42	0,44	0,43	0,44
ვულკანიზატის კუთრი წონა, 10^3 კგ/მ ³	1,272	1,272	1,350	1,340	1,350	1,341
სიმაგრე, პირობითი ერთეული	-	-	60	62	63	61
სიმტკიცის ზღვარი გაწყვეტისას, მპა	-	-	44	49	52	48
ფარდობითი წაგრძელება, %	-	-	358	356	352	355
სიმყიდის ტემპერატურა, T_g °C	-	-	-40	-46	-42	-43
ცოცვადობის დაწყების ტემპერატურა T_d °C	-	-	125	140	145	135
წონასწორული გაჯირჯება, $Q_{\text{გაჯ.}}$	-	-	6,5	5,6	4,4	6,3
წონასწორული მოდული $\sigma \cdot 10^{-4}$ კგ/მ ²	-	-	3,1	4,9	6,1	3,8

ცხრილში 3 ნაჩვენებია იმ ვულკანიზატის თვისებების მახასიათებლები, რომელშიც ვულკანიზაციის აგენტის თუთიის მათეთრის რაოდენობა მნიშვნელოვნადაა (20-25%) შემცირებული. ამასთან, ნაკლები რაოდენობითაა აღებული ვულკანიზაციის სხვა აგენტები. როგორც ვხედავთ, რეზინის (რეცეპტი II-4) მაჩვენებლები უკეთესია სტანდარტული რეზინის მახასიათებლებზე (II-1), ხოლო წინასწარ ექსტრაგირებულ ვულკანიზატების (რეცეპტი II-1, 2, 3, 4) მეტაქსილოლში გაჯირჯების მაქსიმუმების ($Q_{\text{გაჯ.}}$) და ამავე ვულკანიზატების წონასწორული მოდულის σ მახასიათებლების ანალიზი ცხადყოფს (ცხრილი 3), რომ ტემენიტის შემადგენლობაში შემავალი ლითონთა ქანგები (განსაკუთრებით CaO, MgO) მნიშვნელოვნად მოქმედებს ვულკანიზაციის პროცესსა და ვულკანიზაციის ბადის სიხშირეზე. მიუხედავად იმისა, რომ რეც. II-4 დამზადებულ ვულკანიზატში მავულკანიზებელი ჯგუფი აღებულია შემცირებული რაოდენობით, ვულკანიზაციის ბადის სიხშირე ($Q_{\text{გაჯ.}}$ და σ მიხედვით) სტანდარტული ვულკანიზატის (რეც. II-1) ტოლია (რეც. II-2,3), მიღებული ვულკანიზატები კი უფრო ხშირი ვულკანიზაციის ბადით ხასიათდებიან. ჩვენის აზრით, ტემენიტის შემადგენლობაში შემავალი ქანგეულები Ca, Mg ქანგეულები გოგირდის მნიშვნელოვანი შემცირების პირობებში მოქმედებენ არა მარტო როგორც დამაჩქარებლები, არამედ ვულკანიზაციის აგენტების როლშიც გამოდიან, რის შედეგადაც, როგორც ჩანს, წარმოიქმნება დაბალი სულფიდურობის მქონე მტკიცე კავშირები განსხვავებით რეცეპტი II-1

მიღებული ვულკანიზატისაგან, რომლის სავულკანიზაციო ბადეს ახასიათებს
ლაბილური პოლისულფიდური კავშირები. ვულკანიზაციის პროცესის მექანიზმის
შესწავლა კვლევითი სამუშაოების შემდგომ გაგრძელებას მოითხოვს. *საქართველო*

მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ ტეშენიტი რეზინის შემადგენლობაში
შეიძლება გამოყენებულ იქნას არა მარტო, როგორც შემავსებელი, არამედ
შესაძლებელია მან ნაწილობრივ რეზინის რეცეპტურაში შემავალი ზოგიერთი
დეფიციტური და ძვირადღირებული ვულკანიზაციის აგენტების, აქტივატორებისა და
დამაჩქარებლების მაგიერობას გასწიოს.

ამგვარად, მინერალური ქანის ტეშენიტის დამუშავებულ ფხვნილზე
დამზადებული რეზინის ნარევი და ვულკანიზატი თავისი პლასტო-ელასტიკური და
ფიზიკო-მექანიკური თვისებების კომპლექსით რამდენადმე უკეთესია სერიული
შემავსებლის - ცარცის ბაზაზე დამზადებულ რეზინის ნარევისა და ვულკანიზატებზე,
ხოლო რეცეპტურის შემდგომი შერჩევა, ფიზიკო-ქიმიური კვლევის სამუშაოები
საშუალებას მოგვცემს შევქმნათ ელასტომერული კომპოზიციები საჭირო თვისებების
კომპლექსით - ყინვა ან თერმოგამძლე, მაღალი სიმტკიცის, ნაკლებცვეთადი რეზინის
ნაწარმის მისაღებად.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ქუთაისის სამეცნიერო ცენტრი.

შემოსულია 25.II.1993

K.M.ГУБЕЛАДЗЕ, М.С.БАТИАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ГРУЗИНСКОГО ТЕШЕНИТА НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ВВЕДЕНИИ ЕГО В РЕЗИНОВЫЕ СМЕСИ

Резюме

На основе бутадиен-стирольного каучука готовили резиновые смеси, в которых наполнитель (мел и частично техуглерод) заменили переработанным мелкодисперсным песком минерала тешенита. При определении физико-механических показателей смесей и вулканизатов установлено, что их свойства улучшаются. Исследования показали, что применение тешенита в качестве наполнителя дает возможность уменьшить количество употребляемых традиционных вулканизирующих веществ (цинковые белила, сера, тиурам и др.) на 20-25%.

K.GUBELADZE, M.BATIASHVILI

INFLUENCE OF GEORGIAN TESHENIT AS A FILLER ON THE QUALITY OF ELASTOMER COMPOSITIONS

Summary

Rubber compositions, based on butadiene-styrene rubber, have been prepared, in which the fillers - chalk and industrial carbon were replaced by processed dispersed sand of the mineral teshenit. An improvement of the properties of the compositions and vulcanized rubbers was observed, while determining their physical-mechanical indices. Application of teshenit as a filler, permits to reduce the amount of used vulcanizing agents (zinc white, sulphur and oth.) to 20-25 %.



ЎЎЎЎЎЎЎЎЎ
ЎЎЎЎЎЎЎЎЎ

1. Горелик Р.А., Сулимова И.Б., Уральский М.Л., Шапкина А.А. Каучук и резина, 1983, 12, с.32-37.
2. Юсупбеков А.Х., Ахунджанов Д.Б., Горелик Р.А. В кн.: Материалы и технология резинового производства. Препринты международной конференции по каучуку и резине М.: 1984. т.3, пр.С/94.
3. Хокинс У., Инслоу Ф.В. В кн.: Усиление эластомеров (под ред. Дж.Крауса), М.: Химия, 1986, 474 с.
4. Кошелев Ф.Ф., Корнеев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины М.: Химия, 1978, 260 с.

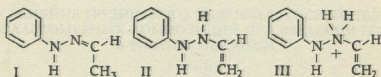
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547+535.34

Дж.А.КЕРЕСЕЛИДZE, Н.И.РАЕВСКИЙ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗРЫВА СВЯЗИ N-N В ФЕНИЛГИДРАЗОНАХ

Установление конформации разрыва связи N-N в фенилгидразонах в условиях индолизации арилгидразонов по Э.Фишеру имеет принципиальное значение для исследования механизма этой реакции. С этой целью нами был детально изучен процесс разрыва связи N-N на примере энгидразинного таутомера (II) фенилгидразона ацетальдегида (I) и его протонированной формы (III) квантовохимическим полуэмпирическим методом MNDO AM I [1].



Были рассчитаны порядок (P_{NN}) и длина связи N-N (R_{NN}), энтальпия (ΔH) и энергия электростатического притяжения (U_s) между атомами азота для разных значений угла вращения вокруг связи N-N (θ_{NN}) (значения энергий даются в единицах ккал/моль).

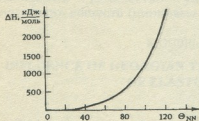


Рис.1 Зависимость энтальпии (ΔH) энгидразинного таутомера (II) фенилгидразона ацетальдегида (I) от угла вращения вокруг связи N-N (θ_{NN}).

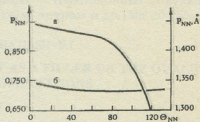


Рис.2 Зависимость порядка (P_{NN}) (а) и длины связи N-N (R_{NN}) (б) от угла вращения вокруг связи N-N (θ_{NN}) для (II).

Из рис.1 видно, что для малых углов (θ_{NN}) энтальпия энгидразина (II) растёт незначительно, а, начиная с $\theta_{NN}=80^\circ$, резко возрастает и при $\theta_{NN}=150^\circ$ вращение тормозится. Длина связи N-N практически не меняется, а порядок связи N-N, начиная с $\theta_{NN}=80^\circ$, резко убывает (рис.2). В протонированном энгидразине (III) происходит свободное вращение вокруг связи N-N (рис.3 и 4). Для значения $\theta_{NN}=140^\circ$ создаются благоприятные условия для разрыва связи N-N, так как в этой фазе вращения порядок связи (P_{NN}) и энергия электростатического притяжения (U_a) принимают минимальные значения, а длина (R_{NN}) — максимальное значение.

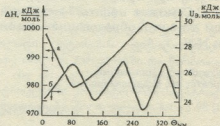
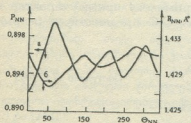
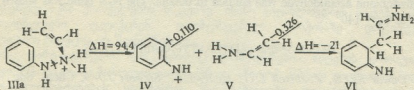


Рис.3. Зависимость порядка (P_{NN}) (а) и длины связи N-N (R_{NN}) (б) от угла вращения вокруг связи N-N (θ_{NN}) для (III).

Рис.4. Зависимость энтальпии (ΔH) и электростатического притяжения (U_a) от угла вращения вокруг связи N-N (θ_{NN}) для (III).

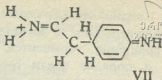
Из приведенного анализа зависимости электронных, структурных и энергетических индексов от угла вращения (θ_{NN}) видно, что протонирование способствует разрыв связи N-N.

Фаза угла вращения - θ_{NN} , при котором разрывается связь N-N имеет принципиальное значение с позиции образования новой связи C-C в индолизации по Э.Фишеру [2]. Для этого наиболее благоприятной является конформация при которой $\theta_{NN}=180^\circ$, но в этой фазе, как видно из рис.3 и 4, связь N-N не разрывается.



Ранее нами было показано, что в условиях реакции Э.Фишера новая связь C-C образуется по механизму межмолекулярного присоединения [3,4]. Поэтому наряду с орто-перегруппировкой (IIIa-VI) может образоваться и продукт пара-перегруппировки (VII), однако этот последний получается гораздо реже, чем продукт орто-перегруппировки (VI).

IIIa

 $\Delta H = -167$ 

VII

Это явление, по нашему мнению, объясняется тем, что связь N-N разрывается в той фазе угла вращения, когда углеродный атом аллильной группы енаминного фрагмента и атом бензольного углерода в орто-положении енамина находятся как можно ближе, в частности, при $\theta_{NN}=140^\circ$. С этой позиции процесс образования новой связи C-C может носить "частичный внутримолекулярный" характер с учетом того, что образованию новой связи C-C предшествует разрыв связи N-N.

Тбилисский государственный
университет им. И.Джавახишвили

Поступило 17.12.1995

ჯ.კერესელიძე, ნ.რაევსკი

ფენილჰიდრაზონების N-N ბმის გაწყვეტის ქვანტურ-ქიმიური შესწავლა
რეზიუმე

თანამედროვე ქვანტურ-ქიმიური მეთოდის გამოყენებით გათვლილია აცეტალდეჰიდის ფენილჰიდრაზონის ელექტრონული, ენერგეტიკული და სტრუქტურული ინდექსები. ნაჩვენებია, რომ N-N ბმა წყდება მის ირგვლივ შემობრუნების კუთხის 140° მნიშვნელობისათვის.

J.KERESLIDZE, N.RAEVSKI

THE QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF N-N BOND CLEAVAGE IN PHENYLHYDRAZONES

Summary

The condition of N-N cleavage in protonated form of enhydrazine tautomer of phenylhydrazone acetaldehyde was studied in details. The N-N bond was shown to be cleaved at $\theta_{nn} = 140^\circ$.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Dewar M.I.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J. J. Chem. Soc., 1985, v.107, 13, p.3902.
2. Кереселидзе Дж.А. Изв. АН РФ, сер.хим., 5, 1994, с.961.
3. Кереселидзе Дж.А., Самсония Ш.А., Чикваидзе И.Ш., Циколия М.А., Суворов Н.Н. ЖОрХ, 1991, т.27, вып.6, с.1365.
4. Кереселидзе Дж.А., Самсония Ш.А., Циколия М.А. Сообщ. АН Грузии, 1991, т.143, 1, с.41.

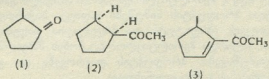


შპს 547:542.91

ნ. ზარაშკა, ზ. ბალაზაძე, ი. შანიანი, ა. დოლიძე

მეთილციკლოპენტანონის მიღება და გამოყენება რეპლენტად

ხუთწევრიანი ციკლის შემცველი სხვადასხვა ფუნქციონალური ნაერთები გამოიყენება ქიანჭველების და სხვა მწერების დასაფრთხობად, კერძოდ, მეთილციკლოპენტანონი და მისი წარმოებულები, რომლებიც აღმოჩენილი იქნა Arteca-ს ზოგიერთი სახეობის მუშა ქიანჭველებში [1]. აღსანიშნავია, რომ ციკლოპენტანის რიგის მონოტერპენულ ნახშირწყალბადებს გამოიყენებენ დამცავ ნივთიერებად, ასევე ადვილადაქროლადი კეტონების ფიქსატორებად. ეს ნივთიერებები სინთეზირდება ქიანჭველათა ანალურ ჯირკვლებში და წარმოადგენენ გარკვეული ტიპის როგორც ტერპენულ ისე არატერპენულ აციკლურ კეტონებს. ქიანჭველათა ანალური ჯირკვლების ექსტრაქტებში ქრომატო-მასს-სპექტრალური მეთოდით იდენტიფიცირებულ იქნა სამი ნივთიერება, მოლეკულური მასით 98 (1), 126 (2) და 124 (3).



ზემოთაღნიშნული ნივთიერებების რეპლენტური თვისებები დადასტურებულია დეტალური ბიოლოგიური ცდებით. სინთეზირებული კეტონების წვეთები მოთავსებულ იქნა 30 სმ რადიუსის მანძილზე. დაკვირვება მიმდინარეობდა 2 საათის განმავლობაში. შეინიშნა შეშფოთების მნიშვნელოვანი რეაქცია სხვადასხვა სახეობის ქიანჭველებში. ისინი სწრაფად, მაგრამ ქაოსურად გაიფანტნენ სხვადასხვა მიმართულებით. განგავის მდგომარეობა არსებითად გაგრძელდა 30 წუთის განმავლობაში. კეტონით დამუშავებული მკვდარი ქრიჭინის გულმკერდი მოთავსებულ იქნა ქიანჭველების საკვებზე. ისინი მიუახლოვდნენ საკვებს, მაგრამ შეშფოთებულები უკუიქცნენ. დაუმუშავებელ ქრიჭინაზე დაკვირვებისას შეშფოთების რეაქცია არ შეინიშნებოდა.

აღრე დამუშავებული იყო მეთილციკლოპენტენების მიღების ერთსტადიანი მეთოდი [2] ციკლოგექსანოლის გარდაქმნით. ამიტომ მიზნად დავისახეთ მიგველო მეთილციკლოპენტენების სხვადასხვა წარმოებულები და გამოგვეცადა მათი რეპლენტური თვისებები.

საწყისი ნივთიერება ციკლოგექსანოლი, რომელიც წარმოადგენს რუსთავეის საწარმოო გაერთიანება "აზოტში" კაპროლაქტამის საამქროს ციკლოგექსანონის მიღების უბნის თანამედვე პროდუქტს, ამოართქლებლის გავლით მიეწოდებოდა რეაქტორში. კატალიზატორად გამოყენებული იყო კლინობტილოლით შემცველი ჭანი, რომელიც წინასწარ მუშავდებოდა სამქლორიანი რკინის 0,5 მოლარობის

ხსნარით სამჭერ. საწყის ნიმუშში რკინის იონის შემცველობა არ აღემატებოდა 1,6%-ს, ხოლო მოდიფიცირების შემდეგ მიიღწია 4-5%-ს. გამოყენების წინ კატალიზატორი ხურდებოდა 2 საათის განმავლობაში 672 K ტემპერატურაზე. გამსხვილებელ ლაბორატორიულ დანადგარში კატალიზატორის მოცულობა შეადგენდა 300 მლ-ს, ხოლო ფენის სიმაღლე 40 სმ, მოცულობითი სიჩქარე - 0,3 საათ⁻¹. გაშრობის შემდეგ კატალიზატის დაყოფა ხდებოდა სარეაქტივთა კადასტრში, გროვდებოდა 1-მეთილციკლოპენტენისა და 3,4-მეთილციკლოპენტენის ფრაქციები (348-3590 და 243-345 K შესაბამისად). 573-633K ტემპერატურულ ინტერვალში ციკლოგექსანოლის კონვერსია შეადგენდა 100%, ხოლო მეთილციკლოპენტენების შემცველობა აღწევდა 85-88%. მიღებული მეთილციკლოპენტენები შემდგომში გამოიყენებოდა სამიზნე პროდუქტის მისაღებად. მეთილციკლოპენტენი წვეთწვეთობით დაემატა ქიანპველმჟავისა და 30%-იანი წყალბადის ზეფანგის ნარევის. სარეაქციო მასა ცხელდებოდა 313-318K ტემპერატურაზე 1 საათის განმავლობაში მუდმივი მორევის პირობებში. ნარევის გაშრობისა და გამოხდის შემდეგ ექსტრაგირება ხდებოდა ეთერით. მიღებული ექსტრაქტი დამუშავდა პოტაშით და ტუტის ხსნარით. გამოხდულ იქნა კეტონი-მეთილციკლოპენტანონის ფრაქცია 411-414K-ზე, 753 მმ, n_D^{20} - 1,4348. ლიტერატურული მონაცემებით დუდილის ტემპერატურა 411,7K, 760 მმ n_D^{20} - 1,4351. კეტონის გამოსავალმა შეადგინა 56,5 გ (57,7% თეორიულიდან). მთლიანად იყო მიღებული 150 მლ-მდე 2-მეთილციკლოპენტანონი საშუალო გამოსავალით 46,6%.

სინთეზირებული პროდუქტის ნიმუშები გადაეცა საქართველოს ლ.ყანაიავლის სახ.მცენარეთა დაცვის ინსტიტუტს და მიღებულია დადებითი შედეგები. მათი გათვალისწინებით ჩატარდა მეთილციკლოპენტანონის მსხვილმასშტაბიანი მიღების ტექნოლოგიის დამუშავება, პროდუქტის დაგროვება და გამოცდა ეფექტური პრეპარატული ფორმების გამოსავლიანობადა.

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

შემოსულია 18.12.1994

Н.К.ЗАРКУА, Г.И.БАЛАРДЖИШВИЛИ, Т.Г.УЧАНЕЙШВИЛИ, А.В.ДОЛИДЗЕ

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНОНА В КАЧЕСТВЕ РЕПЕЛЛЕНТА

Резюме

Установлено, что функциональные соединения с пятичленным циклом обладают репеллентными свойствами. 2-Метилциклопентанон был синтезирован в две стадии: сперва, из циклогексанола на железоцеолитном катализаторе были получены метилциклопентены, в последующем из 1-метилциклопентена окислением смесью муравьиной кислоты и перекиси водорода был приготовлен целевой продукт. Биологические испытания подтвердили репеллентные свойства 2-метилциклопентанона. Разработана технология крупномасштабного получения 2-метилциклопентанона, а также эффективных препаративных форм на его основе.

AVAILABILITY AND APPLICATION OF METHYLCYCLOPENTANONE AS REPELLENT

Summary

It has been established that the functional compounds of cyclopentanes possess the repellent properties. The synthesis of 2-methylcyclopentanone has been conducted in two stages: first methylcyclopentenes were obtained from cyclohexanol in the presence of Fe-zeolite catalyst, followed by oxidation of 1-methylcyclopentene with the mixture of formic acid and hydrogen peroxide to give the aim product. The biological tests proved the repellent ability of 2-methylcyclopentanone. A technology of a large scale production of 2-methylcyclopentanone was elaborated as well as of affective preparations obtained on its basis.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Wheeler J.W., Evans S.L., Blum M.S., Torgerson R.L.* Science, 1975, v. 187, 4173, p.254.
2. *ციციშვილი გ.ვ., დოლიძე ა.ვ., Соминский С.А., Алавиძე Т.Г., Татишвили А.Т.* Изв.АН ГССР, сер.хим., 1990, т.15. 3, 190.



№ 547.972. 547. 466 547. 918, 547. 926

თ.გიგოშვილი, მალანია

ფლავონოიდები და ციკლოარტანები პეპარატ ფლავონინის წარმოების ნარჩენებში

ჰიპოზოტემური პრეპარატის ფლავონინის სუბსტანცია, მცენარე *Astragalus falcatus*-ნამგალნაყოფა გლერძიდან გამოყოფილ ფლავონოიდურ გლიკოზიდ რობინინს ანუ კემფეროლ-3-(0-β-რობინობიოზიდ), 7-0-α-L-სრამნოპირანოზიდს წარმოადგენს [1]. ფლავონინის წარმოების ნარჩენებია: რობინინის გამოყოფის შემდეგ დარჩენილი დედობრივი ხსნარი (1 კგ სუბსტანციაზე 100 ლიტრი) და მცენარის ექსტრაქტის გაწმენდის დროს მიღებული ქლოროფორმიანი გამოწველილი. რობინინის დედობრივ ხსნარში ამ გლიკოზიდის გარკვეული რაოდენობის გარდა რჩება მცენარეში შედარებით მცირე შემცველობით არსებული სხვა ფლავონოიდური ნივთიერებები და პოლარული ბუნების ციკლოარტანები; ქლოროფორმით ლიპოფილურ ნივთიერებებთან ერთად იწველილება ნაკლებად პოლარული ციკლოარტანები.

წინამდებარე შრომა ეძღვნება რობინინის წარმოების ნარჩენებიდან ფლავონოიდებისა და ციკლოარტანების გამოყოფას და შესწავლას მათი შესაძლო პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით.

ფლავონოიდების გამოყოფისათვის რობინინის დედობრივ ხსნარს (10 ლ) ვწვილავდით თანმიმდევრობით ეთილაცეტატით და ბუთანოლით. გამხსნელების გამოხდისა და ნაშთის გაშრობის შემდეგ მივიღეთ მუქი ყვითელი ფერის პიგროსკოპული ფხვნილები 136 და 95 გრამის რაოდენობით შესაბამისად. ეთილაცეტატიან ფრაქციაში თხელფენოვან ქრომატოგრამაზე შევადგინებთ 10-მდე პოლარული ციკლოარტანი და 3 ფლავონოიდი, ხოლო ბუთანოლიანში - 4 ფლავონოიდი.

ბუთანოლიანი ფრაქციის გადაკრისტალებით გამოყოფილი იქნა რობინინი დაახლოებით 1%-ის ოდენობით (ჯამის მიმართ).

ეთილაცეტატიანი ხსნარის შესქელებისას გამოიყო დულციტი, თეთრი ფერის კრისტალების სახით (0,5%). ხოლო მიღებული ჯამის დაყოფით პოლიამიდის სვეტზე იზოლირებული იქნა 3 ფლავონოიდი.

ერთი მათგანი - $C_{21}H_{20}O_{11}$, ლლ. ტ. $197-199^{\circ}C$ $[\alpha]_D^{20}$ - 10,0 (C 0,1; ეთანოლი), $\nu_{max}^{H_2O}$ მზ: 375,268; $\nu_{max}^{კარბონილი}$, cm^{-1} , 3400-3000 (OH), 1670, 1660 (C=O), 1550, 1519 (-C=C-). დადებითი რეაქცია ციანიდურ სინჯთან და ბრიანტის ცდის [2] დროს მის გლიკოზიდურ ბუნებაზე მიუთითებს. მკავით იშლება აგლიკონად და D-გლუკოზად. აგლიკონი ლღვება $274-277^{\circ}C$, მზ: 367,321 მხარი; 270, 250 მზ. $\nu_{max}^{კარბონილი}$, cm^{-1} : 3410, 3300 (-OH), 1650 (C=O უპირონისა), 1540, 1560, 1590 (-C=C-). შერეული სინჯი კემფეროლთან ქრომატოგრამაზე იძლევა ერთ ლაქას და ლღობის ტემპერატურის დებარების არ იწვევს. ეს ნივთიერება თავისი ფიზიკო-ქიმიური თვისებებით

იდენტიფიცირებულია, როგორც ასტრაგალინი ანუ კემპფეროლ-3-0-β-D-გლუკოპირანოზიდი [3].

მეორე ფლავონოიდი - C₂₇H₃₀O₁₅ ლ. ტ. 206-208°C; [α]_D²⁰ - 142, 5° (C 0,1; ეთანოლი-დიმეტილფორმაიდი, 99:1); $\chi_{\text{max}}^{\text{C}_1\text{H}_3\text{OH}}$ ნმ: 352,266; $\nu_{\text{max}}^{\text{ახალინი}}$ სმ⁻¹: 3400, 3020 (OH); 1640 (C=O), 1570, 1550 (-C=C-) მქვეით იშლება კემპფეროლად და რუტინოზად. ეს გლიკოზიდი დახასიათებულია, როგორც კემპფეროლ-3-0-რუტინოზიდი ანუ ნიკოტიფლორინი [1].

მესამე ფლავონოიდი - C₃₃H₄₀O₁₉ ლ.ტ. 180-182°C [α]_D²⁰ -84 (C 0,1 აბს სპირტი) აღმოჩნდა რობინინი-კემპფეროლ -3-(0-β-რობინოზიდი), 7-0-α-L-რამნოპირანოზიდი [1, 3].

ქლოროფორმიანი გამონაწვლილიდან, რომელიც ნაკლებად პოლარული ციკლოარტანებისაგან შედგება, გამხსნელის გამოხდის შემდეგ მიღებულ სიროფისმაგვარ მასას ვხსნიდით მეხუთედ რაოდენობა ეთილის სპირტში და ვანზავებდით ხუთმაგ რაოდენობა მღუღარე წყლით, გამოყოფილ ნალექს ვაცილებდით, წყლიან სითხეს ვასქელებდით და ვწვლილავდით ეთილაცეტატით. ეთილაცეტატიანი ფრაქცია შეიცავს ოთხ ციკლოარტანულ ბუნების ნივთიერებას. მათი ინდივიდუალურ კომპონენტებად დაყოფას ვაწარმოებდით სილიკაგელის სვეტზე. ელუენტად ვიყენებდით ქლოროფორმს და ქლოროფორმ-სპირტის ნარევის სპირტის მზარდი კონცენტრაციით. ამგვარად გამოყოფილ იქნა 3 ინდივიდუალური იზომერული (ნივთიერება 1-3).

ნივთიერება 1 - C₃₀H₅₀O₅ მ.მ. 490. ლ. ტ. 195-197°C (მეთანოლიდან); [α]_D²⁰ + 28,7 ± 2 (C 1,15; CH₃OH). $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ სმ⁻¹: 3460-3380 (OH), 3050 (CH₂ - ციკლოპროპანის რგოლი). მიღებული მონაცემების ლიტერატურული წყაროებთან შედარებით ნივთიერება 2 იდენტიფიცირებულია, როგორც ჩვენს მიერ მცენარე Astragalus galegiformis-დან აღრე მიღებული ახალი გენინი 20S, 24R-ეპოქსიციკლოარტან-3β 6α, 16β-ტეტრაოლი ანუ ციკლოგალეგიგენინი [4].

ნივთიერება 2 - C₃₇H₆₀O₁₀, მ.მ. 664, ლ. ტ. 223-225°C (ქლოროფორმ-მეთანოლი, 1:1); [α]_D²⁰ +40 ± 2 (C 1.0; პირიდინი). $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ სმ⁻¹ 3530-3300 (OH), 3050 (CH₂ - ციკლოპროპანის რგოლი), 1755, 1245 (რთული ეთერის ჩგუფი) იდენტიფიცირებულია როგორც ციკლოგალეგიგენოზიდი A ანუ ციკლოგალეგიგენინ-3-0-(2¹-0-აცეტილ)-β-D-ქსილოპირანოზიდი [5].

ნივთიერება 3 - C₃₅H₅₈O₉ მ.მ. 622, ლ. ტ. 252-254°C (ქლოროფორმ-მეთანოლი, 1:1) [α]_D²⁰ +32 ± 2 (C 1,1; პირიდინი), $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ სმ⁻¹: 3600-3200 (OH), 3040 (CH₂-ციკლოპროპანის რგოლი). ნივთიერება 2 ტუტის განზავებული ხსნარის მოქმედებით გადადის ნივთიერება 3-ში. იგი წარმოადგენს ციკლოგალეგიგენინ-3-0-β-D-ქსილოპირანოზილს [5].

ციკლოარტანების გამოსავალი ქლოროფორმიანი ექსტრაქტიდან მცენარეზე გადაინაგარიშებით 0,1% შეადგენს.

ამგვარად პრეპარატ ფლარონინის ნარჩენის გადამუშავებით, შეიძლება მიღებული იქნეს რობინინის დამატებითი რაოდენობა და ციკლოარტანების ჯამი.

**ФЛАВОНОИДЫ И ЦИКЛОАРТАНЫ В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА
ФЛАРОНИНА**

Резюме

Из отходов производства препарата Фларонина выделены: многоатомный спирт-дүльцит, флавоноиды – астрагалин (т.пл. 197-199⁰С), никотифлорин (т.пл. 206-208⁰С), робинин (т.пл. 180-182⁰С), циклоартаны – циклогалегигенин (т.пл. 195-197⁰С), циклогалегинозид А (т.пл. 223-225⁰С), циклогалегинозид В (т.пл. 252-254⁰С).

T.GIGOSHVILI, M.ALANIA

**FLAVONOIDS AND CYCLOARTANS IN THE PRODUCTION WASTE OF
"FLARONIN" PREPARATION**

Summary

A number of compounds has been isolated from production waste of "Flaronin" preparation such as: polyatomic alcohol-dulcitol; flavonoids – astragaline (m.p.197-199⁰), nicotiflorin (m.p. 206-208⁰) and robinin (m.p.180-182⁰); cycloartans – cyclogalegigenin (m.p. 195-197⁰), cyclogaleginoside A (m.p. 223-225⁰) and cyclogaleginoside B (m.p.252-254⁰).

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Алания М.Д., Комиссаренко Н.Ф., Кемертелидзе Э.П. Сообщ. АН ГССР, 1972, т.68, 2, 357.
2. Bryant E.F. J.Amer.Pharm. Ass. Sci., 1950, vol. 39, 8, p.480.
3. Алания М.Д. Изв. АН ГССР, сер.биолог., 1988, т.14, 73.
4. Алания М.Д., Исаев М.И., Горовиц М.Б. Химия природных соединений, 1983, 3, 332.
5. Алания М.Д., Исаев М.И., Горовиц М.Б. Химия природных соединений, 1984, 4, 477.



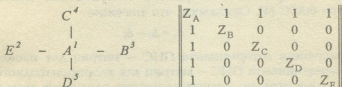
УДК 541.621

Г.А.ЧАХТАУРИ, М.И.ГВЕРДЦТЕЛИ

АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА

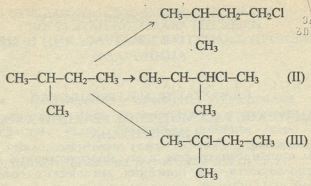
Матрицы смежности графов и их многочисленные разновидности широко используются для описания химических соединений и их превращений [1]. Одной из разновидностей матриц смежности является ПНС – матрица, диагональные элементы которой представляют собой порядковые номера химических элементов, а недиагональные элементы – кратности химических связей в молекуле [2,3].

Рассмотрим методику построения ПНС – матриц на примере соединения типа A(BCDE), где A – четырехвалентный элемент, B, C, D и E – одновалентные элементы. Ниже слева приведена графическая формула A(BCDE) с нумерацией входящих в нее атомов, справа – ПНС – матрица:



Первый столбец ПНС-матрицы соответствует атому, пронумерованному в графической формуле цифрой "1", второй столбец – атому, пронумерованному в графической формуле цифрой "2" и т.д. Первый столбец матрицы начинается с Z_A – порядковым номером элемента A, далее следуют четыре "1", указывающие на ординарность связей между элементами A и B, A и C, A и D, A и E. Второй столбец начинается цифрой "1", указывающий на ординарную связь между B и A: далее следует Z_B – порядковый номер элемента B, далее стоят три "0", фиксирующие, что элемент B не связан с элементами C, D и E. Аналогично записаны и остальные столбцы ПНС – матрицы. Заметим, что значение детерминанта инвариантно от порядка нумерации атомов в молекуле. Оно является своеобразной алгебраической характеристикой данного состояния.

Рассмотрим реакцию свободнорадикального хлорирования изопентана:



Т а б л и ц а 1

Относительная восприимчивость к атаке радикала Cl первичных, вторичных и третичных положений при 600°C и соответствующие значения Δ

Положение атома водорода	Относительная восприимчивость [4]	Δ
Первичное	1	8784
Вторичное	2,1	8304
Третичное	2,6	8016

В таблице приведена относительная восприимчивость к атаке радикалом Cl первичных, вторичных и третичных положений при температуре 600°C [4]. Оказалось, что значение

$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_i$$

(где Δ_i – значение детерминанта ПНС – матриц для изопентана, Δ_f – значение детерминанта ПНС – матриц для хлорпроизводного) меняется антибатно относительно восприимчивости различных положений. Эта закономерность остается в силе и при других температурах и для других галоген-атомов.

Тбилисский государственный университет
им. И.Джавахишвили,
Институт строительной механики и
сейсмостойкости им. К.Завриева АН
Грузии

Поступило 25.11.1993

ბ.ჩახტაშვილი, მ.ბჟმერაძე

იზოპენტანის ქლორირების რეაქციის ალგებრული განხილვა

რეზიუმე

შემუშავებულია ქიმიური ნაერთების მატრიცების სახით ჩაწერის ალგებრული მეთოდი ორი პარამეტრის – ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომრისა და ქიმიური

G.CHAKHTAURI, M.GVERDTSITELI

ALGEBRAIC CONSIDERATION OF CHLORINATION REACTION OF ISOPENTANE

Summary

The algebraic method of chemical compounds notation in forms of matrix has been elaborated. The atomic numbers and the multiplicity of chemical bonds have been assumed as the basis.

In terms of this method, algebraic characterization of monochlorination of isopentane has been considered.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Зыков А.А.* Основы теории графов. М.: Наука, 1987.
2. *Гвердцители М.И.* Принципы номенклатуры органических соединений. Тбилиси: ТГУ, 1983.
3. *Гамзиани Г.А., Гвердцители М.И.* Явления изомерии с точки зрения математической химии. Тбилиси: Мецниереба, 1992.
4. *Дж. Марч.* Органическая химия, т. 3. М.: Мир, 1987.

მ.გამრღვითელი, ბ.ბურბანიძე, ლ.უბუღაძე

ტუტე ლითონების ზოგირითი ნაერთის ალგებრული დასასიათება

მოლეკულათა აღნაგობის მათემატიკურად აღსაწერად ალგებრულ ქიმიის ფართოდ გამოიყენება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები [1]. ასეთ მატრიცათა კლასს მიეკუთვნება "რნბ" მატრიცებიც [2], რომელთა დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ჩერადობა. ზოგადად, XYV მოლეკულისათვის რნბ. მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ X & Y & V \end{array} \begin{vmatrix} Z_X & \Delta_{XY} & \Delta_{XV} \\ \Delta_{XY} & Z_Y & \Delta_{YV} \\ \Delta_{XV} & \Delta_{YV} & Z_V \end{vmatrix},$$

სადაც Z_X , Z_Y და Z_V შესაბამისად X , Y და V ელემენტების რიგობრივი ნომრებია, ხოლო Δ_{XY} , Δ_{XV} და Δ_{YV} ქიმიური ბმების ჩერადობები X და Y , X და V , Y და V ატომებს შორის. რნბ - მატრიცების გამოყენებით დავახასიათოთ ტუტე მეტალების ზოგიერთი ნაერთი.

ტუტე მეტალების ჰიდრიდებისა და ჰალოგენიდების ზოგადი ფორმულაა MX (სადაც M - ტუტე მეტალია), ოქსიდებისა და სულფიდების M_2X , ჰიდროქსიდების MOH , ქვემოთ მოყვანილია ამ მოლეკულების გრაფიკული ფორმულები მათში შემავალი ატომების ნუმერაციით, შესაბამისი რნბ მატრიცები და მათი დეტერმინანტების მნიშვნელობები (ეს უკანასკნელნი ინვარიანტულნი არიან ატომთა ნუმერაციის რიგისაგან).

$$\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ M & - X \end{array} \begin{vmatrix} Z_M & 1 \\ 1 & Z_X \end{vmatrix} \Delta = Z_M Z_X - 1 \quad (1)$$

$$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ M & - X & - M \end{array} \begin{vmatrix} Z_M & 1 & 0 \\ 1 & Z_X & 1 \\ 0 & 1 & Z_M \end{vmatrix} \quad (2)$$

$$\Delta = Z_M(Z_X Z_M - 2)$$

$$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ M & - O & - H \end{array} \begin{vmatrix} Z_M & 1 & 0 \\ 1 & 8 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad (3)$$

$$\Delta = 7Z_M - 1$$

ცხრილში 1 მოცემულია ტუტე ლითონების ჰიდრიდების, ფტორიდების, ოქსიდების, სულფიდების და ჰიდროქსიდების წარმოქმნის სითბო [3] და შესაბამისი

ნაერთების რნზ მატრიცების დეტერმინანტების (Δ) მნიშვნელობა. როგორც ვხედავთ, Δ -ს სიდიდე თითოეული კლასის ნაერთებისათვის იცვლება შესაბამისი წარმოქმნის სიბოზს ანტიპარალელურად.

ცხრილი 1

ტუტე ლითონების ზოგიერთი ნაერთის წარმოქმნის სიბოზ (კ კალ/მოლი) [3] და შესაბამისი რნზ - მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობა

ნაერთი	LiH	NaH	KH	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
წარმოქმნის სიბოზ	21,6	12,8	9,8	144,2	136,8	134,5	132,8	131,5
Δ	2	10	18	26	98	170	332	494
ნაერთი	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	Na ₂ S	K ₂ S	Rb ₂ S
წარმოქმნის სიბოზ	71,5	51,5	43,4	41,7	41,3	44,9	43,6	43,5
Δ	66	946	2850	10878	24090	1914	5738	21830
ნაერთი	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH			
წარმოქმნის სიბოზ	116	102,3	101,4	101,2	100,3			
Δ	20	76	132	258	384			

ამგვარად, Δ წარმოადგენს აღნიშნული ტიპის ნაერთებისათვის გარკვეულ ალგებრულ მახასიათებელს.

თბილისის იე.ჭავჭავაძის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 15.12.1994

М.И.ГВЕРДЦТЕЛИ, Г.Н.ГУРГЕНИДЗЕ, Л.А.УГУЛАВА

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Рассмотрен алгебраический метод записи молекул в виде квадратных симметрических матриц, диагональными элементами которых являются порядковые номера химических элементов, а недиагональными элементами - кратности химических связей (ПНС - матрицы). Оказалось, что значения детерминантов ПНС - матриц для некоторых соединений щелочных металлов меняются антибатно со значениями теплот образования.

M.GVERDTSITELI, G.GURGENIDZE, L.UGULAVA

ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF SOME COMPOUNDS OF ALKALI METALS

Summary

The algebraic method of compounds notation in form of square symmetric matrices is considered; their diagonal elements represent the ordinal numbers of chemical elements, whereas nondiagonal ones - the multiplicity of chemical bonds (ONB - matrices). The values of ONB-matrix determinants for some compounds of alkali metals change in antiparallel with the values of formation heat.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. გამზიანი გ. მათ. ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, „მეცნიერება“, 1990.
2. გვერდწითელი მ. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1983.
3. Реми Г. Курс неорганической хими. М.: И-Л, т.1, 1963.



ბ.გვერდითი, ნ.ჩოჩია, ი.გვერდითი

**ზოგიერთი ჰეტეროციკლური ნაერთის ნუკლეოფილურობის
 აღგებულ დიფერენციალურ რან-მატრიცების გამოყენებით**

მოლეკულათა აღგებობისა და მათი გარდაქმნების მათემატიკურად აღსაწერად, აღგებულ ქიმიურ ხშირად გამოიყენება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები [1,2]. ასეთ მატრიცათა კლასს მიეკუთვნება რან-მატრიცებიც [3], რომელთა დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ჯერადობა. ზოგადად, ABC მოლეკულისათვის რან-მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ A & B & C \end{matrix} \begin{vmatrix} Z_A & \Delta_{AB} & \Delta_{AC} \\ \Delta_{AB} & Z_B & \Delta_{BC} \\ \Delta_{AC} & \Delta_{BC} & Z_C \end{vmatrix}$$

სადაც Z_A, Z_B და Z_C შესაბამისად A, B და C ელემენტების რიგობრივი ნომრებია; $\Delta_{AB}, \Delta_{AC}, \Delta_{BC}$ ქიმიური ბმების ჯერადობები A და B, A და C, B და C ატომებს შორის. აქვე აღნიშნავთ, რომ რან-მატრიცების დეტერმინანტები წარმოადგენენ შესაბამისი მოლეკულური გრაფების ინვარიანტებს - მათი მნიშვნელობები დამოკიდებული არ არის მოლეკულაში ატომების ნუმერაციის რიგისაგან.

რან-მატრიცის დეტერმინანტის გამოთვლის გამარტივების მიზნით ზოგჯერ არ ითვალისწინებენ მოლეკულაში შემავალ წყალბადატომებს - იხილავენ ე.წ. „მოლეკულის ჩონჩხს“. შესაბამისი გამარტივებული მატრიცა მიიღება, თუ საწყის მატრიცას მოვაცილებთ წყალბადატომების შესაბამის ელემენტებს (ამ დროს მატრიცის რანგი შემცირდება მოლეკულაში შემავალი წყალბადატომების ჯამური რიცხვით), ხოლო დიაგონალზე დარჩენილ რიცხვებს გამოვაკლებთ წყალბადატომების იმ რაოდენობას, რომელიც საწყის მოლეკულაში შესაბამის ატომთან იყო შეკავშირებული. დამტკიცებულია, რომ სრული და გამარტივებული მატრიცების დეტერმინანტები ერთმანეთის ტოლია.

ქვემოთ მოყვანილია ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთების თიოფენის, ფურანისა და პიროლის მოლეკულური ჩონჩხები, ატომების ნუმერაციით, შესაბამისი რან-მატრიცები და მათი დეტერმინანტების მნიშვნელობები.



$$\begin{vmatrix} 16 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 5 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 5 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 5 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 2 & 5 \end{vmatrix} \Delta = 6464$$



$$\begin{vmatrix} 8 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 5 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 5 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 5 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 2 & 5 \end{vmatrix}$$

$\Delta = 3136$



$$\begin{vmatrix} 6 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 5 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 5 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 5 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 2 & 5 \end{vmatrix}$$

$\Delta = 2304$

როგორც ცნობილია, ამ ნაერთების ნუკლეოფილურობა იზრდება რიგში: თიოფენი, ფურანი, პიროლი [4]. $\Delta_{\text{ნა}}$ -ს შესაბამისი მნიშვნელობების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ იგი ამ ჰეტეროციკლების ნუკლეოფილურობის ანტიბატურად იცვლება. ანალოგიური შედეგები იქნა მიღებული ე.წ. ეპ-მატრიცების გამოყენებით [5]. ამგვარად, როგორც $\Delta_{\text{ნა}}$, ისევე $\Delta_{\text{ეპ}}$ შეიძლება განვიხილოთ როგორც ამ ნაერთების ნუკლეოფილურობის მახასიათებელი ტოპოლოგიური ინდექსები. აღნიშნული მიდგომა შეიძლება გამოყენებული იქნეს სხვა ჰეტეროციკლური მოლეკულებისათვის.

თბილისის იე.ჭავჭავაძის სახელობის
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 25.06.1995

М.И.ГВЕРДЦИТЕЛИ, Н.И.ЧОЧИА, И.М.ГВЕРДЦИТЕЛИ

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПНС- МАТРИЦ

Резюме

Разработан алгебраический метод записи органических молекул в виде квадратных симметричных матриц. Диагональными элементами этих матриц являются порядковые номера химических элементов, а недиагональными элементами – кратности химических связей (ПНС-матрицы). В рамках этого подхода дана алгебраическая характеристика нуклеофильности некоторых гетероциклических соединений.

M.GVERDTSITELI, N.CHOCHIA, I.GVERDTSITELI

ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF NUCLEOPHILITY OF SOME HETEROCYCLIC MOLECULES IN TERMS OF ONB- MATRIX

Summary

The algebraic method for recording of organic molecules in terms of square symmetric matrix was worked out, diagonal elements of which are the atomic numbers

of chemical elements, while nondiagonal elements - multiplicity of chemical bonds (ONB-matrix). The algebraic characterization of nucleophilicity of some heterocyclic molecules was given in terms of this method.



ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. გამზიანი გ., გვერდწითელი მ. იზომერიის მოვლენა მათემატიკური ქიმიის თვალთახედვით. თბილისი: მეცნიერება, 1992.
2. გვერდწითელი მ., კობახიძე ნ. ალქიმიკოსთა სიმბოლიკიდან ალგებრისაკენ. თბილისი: თსუ გამომც., 1995.
3. გვერდწითელი მ. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი: თსუ გამომც., 1995. _
4. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968.
5. გამზიანი გ., გვერდწითელი ი. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმ. სერ., 1992, 18, 2, გვ.159.



ნ.კობახიძე, ბ.ჩაჩავა, მ.ბმერღვითელი

ტუტე ლითონების ჰალოგენიდების ალგებრული დახასიათება

ქიმიური ნაერთებისა და მათი გარდაქმნების მათემატიკურად აღსაწერად ალგებრულ ქიმიურ ფართოდ გამოიყენება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები [1]. ასეთ მატრიცათა კლასს მიეკუთვნება რნბ მატრიცებიც [2], რომელთა დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ჯერადობა. ზოგადად XYV მოლეკულისათვის რნბ მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 2 & 3 & Z_X & \Delta_{XY} & \Delta_{XV} \\ X & Y & V & \Delta_{XY} & Z_Y & \Delta_{YV} \\ & & & \Delta_{XV} & \Delta_{YV} & Z_V \end{array},$$

სადაც Z_X , Z_Y და Z_V შესაბამისად X , Y და V ელემენტების რიგობრივი ნომრებია, ხოლო Δ_{XY} , Δ_{XV} და Δ_{YV} ქიმიური ბმების ჯერადობები X და Y , X და V , Y და V ატომებს შორის. რნბ - მატრიცების საშუალებით დავახასიათოთ ტუტე ლითონების ჰალოგენიდები.

ქვემოთ მოყვანილია ტუტე ლითონების ჰალოგენიდების ზოგადი ფორმულა მასში შემავალი ატომების ნუმერაციით, შესაბამისი რნბ მატრიცა და მისი დეტერმინანტის მნიშვნელობის გამოსათვლელი ფორმულა:

$$\begin{array}{cc|cc} 1 & 2 & Z_{Me} & 1 \\ Me_ & X & 1 & Z_X \end{array} \quad \Delta = Z_{Me} \cdot Z_X - 1,$$

სადაც Z_{Me} - შესაბამისი ტუტე ლითონის რიგობრივი ნომერია, ხოლო Z_X - ჰალოგენის რიგობრივი ნომერია.

ცხრილში მოცემულია ტუტე ლითონების ჰალოგენიდების შესაბამისი კრისტალური მესრის ენერგიები (E) და შესაბამისი რნბ მატრიცების დეტერმინანტების (Δ) მნიშვნელობები. როგორც ვხედავთ, Δ -ს სიდიდე თითოეული კლასის ნაერთისათვის იცვლება კრისტალური მესრის შესაბამისი ენერგიების ანტიბატურად. ამგვარად, Δ წარმოადგენს აღნიშნული ტიპის ნაერთებისათვის გარკვეულ ალგებრულ მახასიათებელს. კორელაციური გრაფიკები ფტორიდებისათვის, ქლორიდებისათვის, ბრომიდებისათვის და იოდიდებისათვის, შესაბამისად, აღიწერება განტოლებებით:

$$E = -53,32 \lg \Delta + 318,48 \quad (1)$$

$$E = -33,43 \lg \Delta + 258,40 \quad (2)$$

$$E = -31,95 \lg \Delta + 255,42$$

$$E = -28,24 \lg \Delta + 240,40$$

ტუტე ლითონების ჰალოგენიდების შესაბამისი კრისტალური მესრის ენერჯები [3] და შესაბამისი რნბ მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობები

ნაერთი	E	Δ	ნაერთი	E	Δ
LiF	242,8	26	LiBr	191,0	104
NaF	216,6	98	NaBr	175,5	384
KF	191,8	170	KBr	160,7	664
RbF	184,6	332	RbBr	157,1	1294
CsF	176,6	495	CsBr	151,2	1924
FrF	(163,9)	783	FrBr	(144,1)	3045
LiCl	201,7	50	LiI	178,4	158
NaCl	183,9	186	NaI	164,8	582
KCl	168,3	322	KI	151,5	1006
RbCl	162,8	628	RbI	147,9	1960
CsCl	157,2	934	CsI	143,7	2914
FrCl	(152,4)	1479	FrI	(136,9)	4610

კორელაციური კოეფიციენტი r შესაბამისად ტოლია: $r_1 = 0,959$; $r_2 = 0,970$; $r_3 = 0,970$; $r_4 = 0,978$. ამგვარად, ოთხივე შემთხვევაში ადგილი აქვს დამაკმაყოფილებელ კორელაციას. ექსპერიმენტული მონაცემები ფრანციუმის ჰალოგენიდების კრისტალური მესრის ენერჯებისათვის არ არსებობს. ექსტრაპოლაციის გზით (1) - (4) განტოლებებიდან გამოთვლილია მათი მნიშვნელობები (ისინი ცხრილში ფრჩხილებშია მოყვანილი). კორელაციურ გრაფიკს ფრანციუმის ჰალოგენიდებისათვის გააჩნია სახე:

$$E = -33,86 \lg \Delta + 262,03 \quad (5)$$

კორელაციური კოეფიციენტი ტოლია $r_5 = 0,988$. როგორც ვხედავთ, ადგილი აქვს ექსტრაპოლირებული სიდიდეების დამაკმაყოფილებელ კორელაციას.

ამგვარად, $\lg \Delta$ წარმოადგენს ტოპოლოგიურ ინდექსს [4] აღნაგობა-თვისება კორელაციის გამოსავლენად ტუტე ლითონების ჰალოგენიდების ჰომოლოგიურ რიგში.

Н.В.КОБАХИДЗЕ, Г.Г.ЧАЧАВА, М.И.ГВЕРДЦИТЕЛИ

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Рассмотрен алгебраический метод записи неорганических молекул в виде квадратных симметрических матриц, диагональными элементами

которых являются порядковые номера химических элементов, в недиагональных элементах - кратности химических связей. В рамках этого подхода произведена алгебраическая характеристика галогенидов щелочных металлов.

N.KOVAKHIDZE, G.CHACHAVA, M.GVERDTSITELI

ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF THE HALOGENIDES OF ALKALI METALS

Summary

The algebraic method of an organic compounds notation in the form of square symmetric matrices is considered; their diagonal elements represent the atomic numbers of chemical elements, whereas nondiagonal ones - the multiplicity of chemical bonds (ONB-matrices). Algebraic characterization of halogenides of alkali metals is given in the terms of this method.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. გამზიანი გ., გვერდსითელი მ. იზომერიის მოვლენა მათემატიკური ქიმიის თვალთახედვით. თბილისი: მეცნიერება, 1992.
2. გვერდსითელი მ. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი: თსუ, გამომც., 1983.
3. Дей К., Седбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1971.
4. გამზიანი გ. მათემატიკური ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი: მეცნიერება, 1990.



შპს 661.8.097.332

ბ.ჩივაძე, კ.მარკოზაშვილი

გამხსნელის ბუნების გავლენა თხევადი ცხიმის ჰიდრირების რეაქციაზე

გამხსნელების გამოყენება წარმოადგენს მნიშვნელოვან ფაქტორს. იგი გავლენას ახდენს ჰეტეროგენული კატალიზური პროცესის რეაქციის სიჩქარეზე. გამხსნელის შეტანა სარეაქციო არეში იწვევს ჰიდრირების ტემპერატურის 80-120°C დაბლა დაწევას. გარდა ამისა, მნიშვნელოვანია ისიც, რომ უკანასკნელ პერიოდში ზეთის გამოტანა ნაყოფიდან ხორციელდება სხვადასხვა გამხსნელების გამოყენებით. ეს კი საშუალებას მოგვცემს თხევად ცხიმებს არ მოვაცილოთ გამხსნელი და პირდაპირ ჰიდრირების პროცესი ჩავატაროთ. ამიტომ თხევადი ცხიმების ჰიდრირება გამხსნელებში სტაციონარული კატალიზატორების გამოყენებით პერსპექტიულად უნდა ჩაითვალოს.

ჩვენ მიზანს შეადგენდა მზესუმზირის ზეთის ჰიდრირების პროცესში შეგვესწავლა სხვადასხვა კლასის ორგანული ნაერთები, კატალიზატორზე ნიკელ-სპილენძი დაფენილ ასკანთიხაზე (Ni - 6,0%, Cu - 2,0%), შეგვეჩინა ოპტიმალური პირობები და გამხსნელი, რომლის დროსაც მიღებული იქნებოდა მაღალი ხარისხის საკვები სალომასი. აღნიშნული ცდის შედეგები მოტანილია ცხრილში.

როგორც ცხრილის შედეგიდან ჩანს მზესუმზირის ზეთის ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარე და მიღებული პროდუქტის მახასიათებლები იცვლება გამხსნელის ბუნების მიხედვით. შესწავლილი C₂-C₄ ნორმალური ალიფატური სპირტებიდან ჰიდრირება უფრო ღრმად მიმდინარეობს ნ.პროპანოლის გამოყენებისას. ეს კარგად დასტურდება, თუ შევადარებთ თითოეული სპირტის შემთხვევაში გამოთვლილ მოჩვენებითი აქტივაციის ენერგიებს. ასე მაგალითად, ეთანოლის შემთხვევაში იგი ტოლია 3,9, ხოლო ნ.პროპანოლისა და ნ.ბუთანოლის დროს ეს სიდიდე შესაბამისად შეადგენს 3,0 და 4,3 კკალ/მოლ. მათთან შედარებით უფრო მაღალი სიჩქარით მიდის რეაქცია იზოპროპანოლის შემთხვევაში, როდესაც აქტივაციის ენერგია ტოლია 2,8 კკალ/მოლ.

თითქმის ერთნაირი იოდის რიცხვების შემთხვევაში სხვადასხვა სპირტების გამოყენებისას, სალომასი, რომელიც მიღებულია ნ.პროპანოლისა და იზო-პროპანოლის შემთხვევაში, უფრო მაღალი სიმაგრით ხასიათდება, რაც შეიძლება იმით აიხსნას, რომ ოთახის ტემპერატურაზე მათში უკეთესად იხსნება მზესუმზირის ზეთი.

რაც შეეხება მეთილეთილკეტონში ჰიდრირებას, მისი გამოყენებით ზეთი ნაკლები ხარისხით ჰიდრირდება, რაც შესაძლებელია გამოწვეულია იმით, რომ რეაქციის პერიოდში ხდება მეთილეთილკეტონის ნაწილობრივი აღდგენა, ხოლო შესწავლილი ნახშირწყალბადებიდან ჰიდრირება უფრო ღრმად მიმდინარეობს ბენზოლის შემთხვევაში.

გამოყენებული გამხსნელები ჰიდრირების პროცესში მაქსიმალური სიჩქარის მიხედვით შემდეგი თანმიმდევრობით შეიძლება განლაგდეს იზო-პროპანოლი > ნ.პროპანოლი > ბენზოლი > ციკლოპექსანი > ნ.ჰეპტანი > ეთანოლი > ნ.ბუთანოლი > მეთილეთილკეტონი.

მზესუმზირის ზეთის ჰიდრირების შედეგები სხვადასხვა გამხსნელებში
 ზეთის ფარდობა გამხსნელთან 1:1, მიწოდების $V = 0,9$ საათი, $P_{H_2} = 1$ ატმ.

ცდის ტემპერატურა, °C	სალომასის იოდის რიცხვი	სალომასის სიმარე, 15°C	სალომასის ლოდის ტემპ., °C	მევიანობის რიცხვი, მგ KOH
		ეთანოლი		
50	85,0	105	29,0	0,5
60	79,5	130	30,5	0,6
70	77,0	140	32,0	0,7
		ნ.პროპანოლი		
60	83,4	110	30,0	0,5
80	74,0	150	33,5	0,6
90	72,5	165	34,0	0,7
100	71,0	185	35,0	0,7
		ნ.ბუთანოლი		
60	90,0	90	28,0	0,6
80	83,5	100	30,0	0,6
100	76,0	145	33,0	0,7
120	72,5	160	34,5	0,7
		იზოპროპანოლი		
80	74,0	150	34,0	0,6
90	71,5	170	34,5	0,7
100	69,5	190	35,5	0,7
		მეთილეთილ-კეტონი		
60	87,0	95	28,5	0,6
70	82,0	105	30,0	0,6
80	78,0	140	32,0	0,7
		ნ.პეტანი		
60	86,0	100	29,0	0,6
80	77,0	140	31,0	0,7
90	74,0	150	33,5	0,7
		ციკლოპექსანი		
60	85,0	110	29,5	0,6
70	76,5	135	32,0	0,7
80	74,0	155	34,0	0,7
		ბენზოლი		
60	84,0	115	30,0	0,6
70	75,0	140	33,0	0,7
80	73,5	165	35,0	0,7

ზატარებული გამოთვლების შედეგად დადგენილია, რომ თხევად ცხიმში შემავალი უნაჭერი ნაერთების მიმართ რეაქცია ნულოვანი რიგისაა, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ამ უკანასკნელის კონცენტრაცია კატალიზატორის ზედაპირზე თითქმის მუდმივია და რომ მათი აღსორბცია შეესაბამება გაჭერების უნარს.

შესწავლილი იქნა გამხსნელის ბუნების გავლენა რეაქციის სელექტიურობაზე. ნაჩვენებია, რომ სელექტიურობის მიხედვით გამხსნელები შემდეგნაირად შეიძლება განვალაგოთ: ეთანოლი > ციკლოპექსანი > მეთილეთილკეტონი > ბენზოლი. შესაძლებელია აღნიშნული მრავლენა გამოწვეული იყოს გამხსნელების სხვადასხვა აღსორბციის უნარის გამო კატალიზატორის ზედაპირზე, რაც გარკვეულ გავლენას ახდენს მორეაგირე კომპონენტების ბმის ენერგიაზე, რომლის დროსაც ზოგიერთის

შემთხვევაში უფრო ხელსაყრელი პირობები იქმნება რეაქციის სელექტიურად წარმართვისათვის. რეაქციის სიჩქარე და სელექტიურობა სპირტების შემთხვევაში რამდენადმე მეტია, ვიდრე სხვა კლასის გამხსნელების გამოყენებისას. საბოლოო განპირობებულია კატალიზატორის ზედაპირის უკეთესი აქტივაციის გამო პოლარულ გამხსნელებში.

გამოკვლეული იყო რეაქციის ტემპერატურის გავლენა რეაქციის სიჩქარეზე. მონაცემებმა ნათლად დაგვანახეს, რომ ტემპერატურის აწევა იწვევს რეაქციის სიჩქარის გაზრდას გარკვეულ ზღვრამდე, ხოლო შემდეგ უმნიშვნელოდ ეცემა. ყველა შესწავლილი გამხსნელის შემთხვევაში აღინიშნება ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარის თავი მაქსიმუმი, რაც განპირობებულია გამხსნელის ორთქლის პარციალური წნევით.

შესწავლილი იქნა, აგრეთვე, წყალბადის წნევის გავლენა ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარეზე. დადგენილია, რომ წნევის გაზრდით 1-დან 6 ატმ-მდე რეაქციის სიჩქარე პროპორციულად მატულობს. სწორხაზოვანი დამოკიდებულება წნევის გაზრდისა რეაქციის სიჩქარესთან მიუთითებს იმაზე, რომ რეაქცია წყალბადის მიმართ პირველი რიგისაა.

ეს მაჩვენებელია იმისა, რომ წყალბადის წნევის მომატება იწვევს მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციის გაზრდას თხევად ფაზაში და წყალბადის დიფუზიის მომატებას კატალიზატორის ზედაპირზე.

ჩატარებული კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ შერჩეულ ოპტიმალურ პირობებში შესაბამისი გამხსნელის გამოყენებით მიიღება სალომასი, რომელიც იოდის რიცხვით, სიმაგრით, ლღობის ტემპერატურით და მჟავიანობის რიცხვით პასუხობს მოთხოვნებს საკვებ პროდუქტზე.

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

შემოვიდა 24.10.1994

Г.О.ЧИВАДЗЕ, К.В.МАРКОЗАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГИДРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ЖИРОВ

Резюме

Изучены растворители различных классов в реакции гидрирования подсолнечного масла на стационарном катализаторе никель-медь на аскангине.

Найдены оптимальные растворители и условия проведения реакции. Рассчитаны скорости реакции в зависимости от температуры, давления водорода и растворителя.

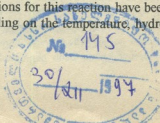
G.CHIVADZE, K.MARKOZASHVILI

INFLUENCE OF THE SOLVENT NATURE ON HYDRATION OF LIQUID FATS

Summary

Solvents of various classes have been studied in the reaction of hydration of sunflower oil on the stationary catalyst nickel-copper on askangel.

The optimal solvents and conditions for this reaction have been found. Velocities of the reaction were calculated depending on the temperature, hydrogen pressure and the solvent.



500
39-96

n 4274/2.