

724-1 / 2
1998-5



თველოს მეცნიერებათა აკადემიის
PUBLICATIONS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

CHEMICAL SERIES

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1998 №1-4

ტომი
TOM
VOL.

24

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია

CHEMICAL SERIES

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი
Vol.
Том

24 № 1-4

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"

1998

© Известия АН Грузии
Серия химическая, 1998

სარედაქციო კოლეზია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ.შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, А.Ш.Авалиани,
И.Б.Бараташвили, Ф.И.Броучек (ученый секретарь), Г.Г.Гвелесиани,
К.Г.Джапаридзе (зам. редактора), Л.Н.Джапаридзе, Э.П.Кемертелидзе,
Ш.И.Сидамонидзе, Л.М.Ханашвили, 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 07.06.1998. Подписано в печать 23.12.1998

Формат 70x100 ¹/₁₆. Бумага №1. Печать офсетная.

Макет подготовлен на компьютере.

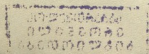
15 усл.-печ. л. Тираж 100. заказ №..... 19

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმო-საგამომცემლო გაერთიანება
„მეცნიერება“

380060, თბილისი, დ.გამრეკელის ქ № 19, ტელ. 37-22-97

Производственно-издательское объединение Академии наук Грузии "Мецниереба"

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



შ ი ნ ა რ ს ი

ორბანული ჰიმიზი

- ი.ყუბანეიშვილი, ლ.ხანანაშვილი, ც.ვარდოსანიძე, ნ.ცომაია, ე.მარტაბაშვილი, დ.გირგვლიანი. 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3-დიფენილ-5-თიენილციკლოტრისი-ლოქსანის A_2D^{2h} სინთეზი და ანიონური პოლიმერიზაციის კინეტიკა 14
- ა.დოლოძე, ნ.ბალათურია. საქართველოში მცენარეთა და ცვის თანამედროვე საშუალებების გამოყენების პერსპექტივის შესახებ 16
- ნ.ბალათურია, ა.დოლოძე, რ.ჩაგუნავა. მომწამვლეელი და წებოვანი საშუალებების გამოყენების ისტორიისათვის ვახტანგ VI-ს „ქიმიის“ მიხედვით 19

არაორბანული და ანალიზური ჰიმიზი

- მ.ცინცაძე, ნ.ნაფეტვარიძე, რ.კურტანიძე, ლ.სხირტლაძე. ორთო-ამინო-პირი-დინთან და ორთო-ამინო-4- და 5-მეთილპირიდინებთან კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II), თუთიის და კადმიუმის ნიტრატის სინთეზი და შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები 24
- ე.წერეთელი, მ.ცინცაძე, მ.მამისეიშვილი. მოლეკულური პოტენციალის სივრცული განაწილება ორთო-, მეტა- და პარა-ნიტრობენზოილ ჰიდრაზიდებში 26
- გ.მახარაძე, ც.გოლიაძე, გ.სიდამონიძე, ლ.ნაკაიძე, თ.ხოფერია. ჰუმუსური მკვებები ზედაპირული წყლების მყარ ფაზაში და მათი ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება 33
- მ.სამხარაძე, მ.რუსია, რ.გიგაური. ჯ.მეტრეველი, რ.გიგაური. 3d-მეტალთა(II) ტეტრათიოანთიმონატების სინთეზი და გამოკვლევა 34
- ნ.თელია, ლ.გველეხიანი, ო.მანჯგალაძე, ფ.ბროუჭყეი, დ.ბადაშვილი. ვერცხლის-წყლის (II) განსაზღვრა ბუნებრივ ობიექტებში ქრომატო-ფოტომეტრული მეთოდით 41
- ნ.თაყაიშვილი, გ.სუპატაშვილი. საერთო და სულფატური გოგირდის განსაზღვრა ქვანახშირებში 45
- ო.გაბრიჩიძე, ვ.შავგულიძე. წყალბადის გამოყოფის კატალიზური ტალღები N,N დიეთილნიკოტინამიდის (კორდიამინის) წყალხსნარებში 46
- ო.გაბრიჩიძე, ვ.შავგულიძე. წყალბადის კატალიზური დენები ნიკელის კომპლექსური ნაერთების ხსნარებში N,N-დიეთილნიკოტინამიდთან (კორდიამინთან) 50
- ო. გაბრიჩიძე, ვ. შავგულიძე. პოლაროგრაფული კატალიზური წინატალღების ბუნება სისტემაში ნიკელი (II) -N,N-დიეთილნიკოტინამიდი (კორდიამინი) 53
- მ.ებანოიძე, კ.ფაცაცია, ვ.რუხაძე, ლ.ებანოიძე, ა.ფიციკაია. ქსენონის ხსნადობა და გახსნის სითბური ეფექტები ინდივიდუალურ გამხსენელებში, ხსნადობის კორელაციური დამოკიდებულება გამხსენელების კრიტიკულ პარამეტრებთან 58

ფიზიკური ჰიმიზი

- გ.ბაღდავაძე, გ.გველეხიანი, დ.ცაგარეიშვილი, ი.ბარათაშვილი, რ.ცხადაია. Al-Mn-Si-O-C-ს სისტემის თერმოდინამიკური ანალიზი 64



ნ.დოლაბერიძე, ვ.ციციშვილი, ი.წიკლაური. კლინობტილოლითის და ფილფე	71
სიტის ტიპის ცეოლითური მოლეკულური საცრების ზოგიერთი თავისებურება	
თ.ანდრონიკაშვილი, თ.კორძაბია, ლ.ეპრიკაშვილი, ე.გამყრელიძე. საქართველოს	
ადგილმდებარეობის კლინობტილოლითში მცველი მოდიფიცირებული	
ტუფებით ზოგიერთი ორგანული გამხსნელის ადსორბციული გაუწყლოება	76
თ.კორძაბია, ნ.კახიძე, ლ.ეპრიკაშვილი, თ.ანდრონიკაშვილი. გამხსნელის ბუნების	
გავლენა ცეოლითების გაუწყლოების უნარზე	80
ს.ურუტაძე, ნ.ოსიპოვა, ნ.ბურკიაშვილი, რ.დევდარიანი. ფენოლკარბონმჟავების	
ნარევის დაყოფის პროცესის შესწავლა თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით	81
ი.ედილაშვილი, გ.ჩივაძე, გ.მაისურაძე, ქ.გოდერძიშვილი, დ.კეკელია.	
სპილენძმანანცვლებული NaY ცეოლითის აქტივობის შესწავლა ქანგვით რეაქციებში	86
ე.კობახიძე, ლ.ჯაფარიძე, ლ.ქურიძე, ე.სალუქვაძე, ც.გაბელია. თიხოვანი	
მინერალების კარბონიზირების მექანიზმის კვლევა	90
ფ.ბროუჩეკი, ი.ბროუჩეკი, ი.ბროუჩეკი. ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები	
კომპლექსწარმომქმნელ ქრომატოგრაფიაში	97
ი.თავართქილაძე, ა.რაზმაძე. ქიმიური რეაქციის კინეტიკის მათემატიკური	
მოდელირება	102
ს.მაზმიშვილი, ა.გოგიშვილი, დ.ცაგარეიშვილი, გ.მაზმიშვილი. სისტემაში	
"Mn - Si - O - C" ფაზური წონასწორობის თერმოდინამიკური ანალიზი	104
რ.მაზმიშვილი, დ.ცაგარეიშვილი, ს.მაზმიშვილი. მანგანუმის ოქსიდების	
თერმული მდგრადობის თერმოდინამიკური ანალიზი	110
დ.ცაგარეიშვილი, რ.მაზმიშვილი. სილიციუმის მონოოქსიდის წარმოქმნის თერ-	
მოდინამიკური ანალიზი	114
ნ.ლევავა. ონილისა და ნავროცკის ბინარულ მყარ ხსნართა შპინელის სტრუქ-	
ტურის ქვემეგრებს შორის კათიონთა გადასწილების საანგარიშო მოდე-	
ლის გაუმჯობესება მასში რხევითი ენთროპიის წილის შეტანით	121
ნ.ლევავა. შპინელის ტიპის ზოგიერთი ოქსიდური მყარი ხსნარის სტრუქტურული	
თვისებების გავლენა მათი შერევის ენთროპიაზე	123
კ.ჯაფარიძე, ლ.დევაძე, ჯ.მაისურაძე, მ.მეტონიძე, ნ.სეფაშვილი. ფოტოელექ-	
ტრული მოვლენები სპიროქრომენების ხსნარებში	132
ე.ქუთელია, თ.კუკავა, თ.ძიგრაშვილი, მ.ხუნდაძე. მყარი ხსნარის Cu 40 ატ.	
%Pd-ის წ.ც.კ. და მ.ც.კ. გარდაქმნის კვლევა	136
შ.საბელაშვილი, კ.ხაჩატურიანი, თ.ბეგიაშვილი. ორგანული კათიონური ნაერთის	
- მალაქიტის მწვანის ბუნების გავლენა ასკანკოლის დაყოფით	
უნარიანობაზე	142
გ.ლექიშვილი, ც.დევანოსიძე, ლ.ასათიანი, ა.ნებულიშვილი. მნიშვნელოვანი ნავ-	
თობკომპონენტების თვისებების მოდელირება: 1. ნაჭერი	
ნახშირწყალბადების გიბსის ენერგია	147

ტექნოლოგია

ლ.თოფურიძე, გ.ხიტირი, ნ.ხეცურიანი, ი.ედილაშვილი. ოქუმის საბადოს ნავთო-	
ბის ქიმიური ბუნებისა და სასაქონლო თვისებების შესწავლა	148

- მ.გაგიევი-შენგელია, ზ.ამირიძე. კატალიზური გარდაქმნის გავლენა ნავთობის ფრაქციის ნახშირწყალბადების ცალკეულ ჯგუფებზე და მათ ლუმინისცენტურ თვისებებზე 157
- ნ.რაზმაძე, რ.თუშურაშვილი. ციანშემცველი საწარმოო წყლების გაწმენდა ოზონის გამოყენებით 164
- რ.თუშურაშვილი, ნ.რაზმაძე, ნ.აბრაშიშვილი, ი.ქარცივაძე. ოზონირებული წყლის გამოყენების შესაძლებლობის დადგენა ინფექციური საავადმყოფოების ჩამდინარე წყლების გაუსნებოვნებისთვის 169
- ე.ხუნწარია, ე.გოზალიშვილი. ტიტანის შენადნობების კოროზიული მედეგობა ნატრიუმის ქლორიდიან და სულფიდურ თერმალურ წყლებში 172
- დ.რამაზაშვილი, ლ.თავაძე, გ.მიჭაბერიძე. ზედაპირის მდგომარეობის გავლენა ქრომნიკელიანი და ქრომნიკელმოლიბდენიანი ფოლადების პიტინგური კოროზიისადმი მედეგობაზე 177
- მ.მიჭაბერიძე, ი.ლორთქიფანიძე, ლ.ახვლედიანი. ახალი მარტენსიტულად დაბერებადი ფოლადი მიკროჭირურგიული ინსტრუმენტებისათვის 183

მოკლე წერილები

- თ.მაჩალაძე, ი.სამადაშვილი. სპილენძშემცველი ფერიტების სინთეზი და ფიზიკო-ქიმიური კვლევა 185
- ე.გელაშვილი, მ.გვერდწითელი. 3-მეთილ-5-მეთოქსიპენტინ-1-ოლ-3-ის ჰიდროსილილირებისა და ჰიდროგერმილირებისა რეაქციების ალგებრული გამოკვლევა 189

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



И.Б.Кубанейшвили, А.М.Хананашвили, Ц.Н.Вардосанидзе, Н.И.Цомая, Э.Г.Маржарашвили, Д.А.Гиргвлиани. Синтез и исследование кинетики анионной полимеризации 1,3,5-триметил-1,3-дифенил-5-тиенилциклотрисилоксана A_2D^{7b}	11
А.В.Долидзе, Н.Ш.Багатурия. Перспектива применения современных средств защиты растений в Грузии	17
Н.Ш.Багатурия, А.В.Долидзе, Р.В.Чагунава. Истории применения отравляющих и клеящих средств по "Химии" Вахтанга VI	20

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М.Г.Цинцадзе, Н.А.Напетваридзе, Р.Ш.Куртанидзе, А.И.Схиртладзе. Синтез и ИК спектры поглощения координационных соединений нитратов кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка и кадмия с ортоаминопиридином и орто-амино-4- и 5-метилпиридинами	22
К.Н.Цертели, М.Г.Цинцадзе, М.М.Мамисейшвили. Распределение молекулярных электростатических потенциалов в орто-, мета- и пара-нитробензоил гидразидах	29
Г.А.Махарадзе, Н.С.Голиадзе, Г.Ш.Сидамонидзе, А.Накаидзе, Т.Хоперия. Гумусовые кислоты в твердой фазе поверхностных вод и их физико-химическая характеристика	33
М.С.Самхардазе, М.Ш.Русия, Р.И.Гигаури, Д.П.Метревели, Р.Д.Гигаури. Синтез и исследование тетрагистибиатов 3d-металлов	38
Н.М.Телия, А.Г.Гвелесиани, О.В.Манджгаладзе, Ф.И.Броучек, Д.Н.Багашвили. Определение ртути (II) в природных объектах хромато-фотометрическим методом	39
Н.В.Такашвили, Г.Д.Супаташвили. Определение общей и сульфатной серы в каменных углях	43
О.А.Габричидзе, В.В.Шавгулидзе. Каталитические волны выделения водорода в растворе N,N- диэтилникотинамида (кордиамина)	48
О.А.Габричидзе, В.В.Шавгулидзе. Каталитические волны водорода в растворах комплексных соединений никеля с N,N-диэтилникотинамидом (кордиамином)	51
О.А. Габричидзе, В.В. Шавгулидзе. Природа полярографических каталитических предволн в системе никель(II)-N,N-диэтилникотинамид (кордиамин)	56
М.Е.Эбаноидзе, К.М.Пацация, В.В.Рухадзе, Л.Е.Эбаноидзе, А.М.Физицкая. Растворимость и тепловые эффекты растворения ксенона в индивидуальных растворителях, корреляционная зависимость растворимости от критических параметров растворителей	62

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д.И.Багдавадзе, Г.Г.Гвелесиани, Д.Ш.Цагарейшвили, И.Б.Бараташвили, Р.А.Цхадая. Термодинамический анализ системы Al-Mn-Si-O-C	66
Н.М.Долаберидзе, В.Г.Цицишвили, И.З.Циклаури. Некоторые особенности цеолитных молекулярных сит типа клиноптилолита и филлипсита	68
Т.Г.Андроникашвили, Т.Н.Кордзахия, А.Г.Эприкашвили, Е.А.Гамкрелидзе. Адсорбционное обезвреживание некоторых органических растворителей модифицированным клиноптилолитсодержащим туфом месторождения Грузии	73



Т.Н.Кордазия, Н.А.Кахидзе, А.Г.Эприкашвили, Т.Г.Андроникашвили. Влияние природы растворителя на осушающую способность цеолитов	
С.Уротадзе, Н.Осипова, Н.Буркиашвили, Р.Девдариани. Изучение метода разделения смеси фенолкарбоновых кислот методом жидкостной хроматографии	84
И.Л.Эдилашвили, Г.О.Чивадзе, Г.В.Маисурадзе, К.Г.Годердзишвили, Д.В.Кекелия. Исследование активности медьзамещенной формы цеолита в окислительных реакциях	88
Е.И.Кобахидзе, А.К.Джапаридзе, Л.С.Куридзе, Э.Ш.Салуквадзе, Ц.С.Габелия. Исследование механизма карбонизирования глинистых минералов	92
Ф.И.Броучек, Я.Ф.Броучек, И.Ф.Броучек. Физико-химические параметры в комплексообразовательной хроматографии	93
Я.Н.Таварткиладзе, А.А.Размадзе. Математическое моделирование кинетики химической реакции	103
С.М.Мазмишвили, А.Р.Гогишвили, Д.Ш.Цагареишвили, Г.С.Мазмишвили. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе "Mn - Si - O - C"	108
Р.Мазмишвили, Д.Цагареишвили, С.Мазмишвили. Термодинамический анализ термической прочности оксидов марганца	113
Д.Ш.Цагареишвили, Р.С.Мазмишвили. Термодинамический анализ образования монооксида кремния	116
Н.Г.Лежава. Усовершенствование модели О'Нила и Навротской для расчета катионного распределения в бинарных твердых растворах по междоузлиям шпинели, учитывая колебательную энтропию смешения	121
Н.Г.Лежава. Влияние структурных свойств некоторых оксидных твердых растворов типа шпинели на их энтропию смешения	127
К.Г.Джапаридзе, Л.В.Девадзе, Дж.П.Майсурадзе, М.С.Метонидзе, Н.О.Сепашвили. Фотоэлектрические явления в растворах спиروهхроменов	128
Э.Р.Кутелия, Т.Г.Кукава, Т.А.Дзиграшвили, М.Г.Хундадзе. Исследование превращений ОЦК и ГЦК твердых растворов замещения сплава Cu - 40 ат. % Pd	133
Ш.Д.Сабелашвили, К.К.Хачатурян, Т.Н.Бегиашвили. Влияние природы катионного органического соединения - малахитового зеленого на разделительную способность асканкола	138
Г.Лекишвили, Ц.Деканосидзе, Л.Асатиани, А.Небулишвили. Моделирование свойств важных нефтекомпонентов: 1. Энергии Гиббса насыщенных углеводородов	147

ТЕХНОЛОГИЯ

А.Ф.Топуридзе, Г.Ш.Хитири, Н.Т.Хецуриани, И.Л.Эдилашвили. Изучение химической природы и товарных свойств нефти месторождения Окуми (Грузия)	150
М.К.Гаджиев-Шенгелия, З.С.Амиридзе. Влияние каталитического превращения отдельных групп углеводородов фракции нефти на их состав и люминесцентные свойства	152
Н.А.Размадзе, Р.Г.Тушурашвили. Очистка промышленных цианосодержащих сточных вод с использованием озона	158
Р.Г.Тушурашвили, Н.А.Размадзе, Н.В.Абрамишвили, И.Н.Карцивадзе. К возможности использования озонированной воды для обеззараживания стоков инфекционных больниц	166
Э.М.Хунцария, Э.И.Гозалишвили. Коррозионная стойкость титановых сплавов в хлоридно-натриевых и сульфидных термальных водах	170



- Д.Р.Рамазашвили, А.Ф.Тавадзе, Г.В.Микаберидзе. Влияние состояния поверхности на питтингоустойчивость хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей 174
- М.П.Микаберидзе, И.Н.Лордкипанидзе, Л.А.Ахвледиани. Новая мартенситно-стареющая сталь для микрохирургических инструментов 179

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Т.Мачаладзе, И.Самадашвили. Синтез и физико-химическое исследование медьсодержащих ферритов 186
- Е.С.Гелашвили, М.И.Гвердцители. Алгебраическое исследование реакций гидросилилирования и гидрогермирования 3-метил-5-метокси-пентин-1-ола-3 190

CONTENTS

ORGANIC CHEMISTRY



I.Kubaneishvili, L.Khananashvili, Ts.Vardosanidze, N.Tsomaia, A.Markarashvili, D.Girgvliani. The A_2D^{7h} Syntheses of 1,3,5-Tremethyl-1,3-Diphenyl-5-Thienil-tsiklotrisiloxan and the Kinetic of Anion Polymerisation	14
A.Dolidze, N.Bagaturia. About the Importance Production of Modern Means for The Protection of Plants in Georgia	17
N.Bagaturia, A.Dolidze, R.Chagunava. About the History of the Usage of Poisonous and Viscous Substances in Georgia, According to the Facts Given in "Chemistry" by Vahtang VI	20

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

M.Tsintsadze, N.Napetvaridze, R.Kurtanidze, L.Skhirtladze. The Synthesis Infra-Red Absorption Spectra of Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II), Zinc and Cadmium Nitrate with Ortho-Aminopiridine and Ortho-Amino 4 and 5 Methilpiridines	25
K.Tsereteli, M.Tsintsadze, M.Mamiseishvili. Distribution of Molecular Electrostatical Potentials in Orto-, Meta- and Para-nitrobenzene hydrazines	29
G.Makharadze, N.Goliadze, G.Sidamonidze, L.Nakaidze, T.Khoperia. Humic Acids in Solid Phase of Surface Waters and their Physico-Chemical Characterisation	30
M.Samkharadze, R.Gigauri, D.Metreveli, R.Gigauri. Synthesis and Investigation of Tetrathioantimonates of 3d-metals(II)	38
N.Telia, L.Gvelesiani, J.Manjgaladze, F.Broucek, D.Bagashvili. Determination of Mercury (II) in Natural Objects by Chromato-Photometric Method	41
N.Takaishvili, G.Supatashvili. Determination of Whole and Sulphate Sulphur in Coals	45
O.A. Gabrichidze, B.B.Shavgulidze. Catalytic Waves of Hydrogen Emission in N,N - Dietelnikotinamid (Cordiamin) Solutions	49
O.A.Gabrichidze, B.B.Shavgulidze. Catalytic Waves of Hydrogen in Solution of Complex Compounds of Nickel with N,N - Dietilnickotinamid (Cordiamin)	52
O. A. Gabrichidze, V. V. Shavgulidze. The Nature of Polarographical Catalytic Currents in System of Nickel(II)-Dyethylnicotinamid (Cordiamin)	57
M.Ebanoidze, K.Patsatsia, V.Rukhadze, L.Ebanoidze, A.Phisitskaia. Solubility and Heat Efficiency of Xenon Solution in Individual Solvents, Correlative Dependence of Solubility on Critical Parameters of the Solvents	63

PHYSICAL CHEMISTRY

J.Bagdavadze, G.Gvelesiani, D.Tsagareishvili, I.Baratashvili, R.Tskhadaya. Thermodynamic analysis of the system Al-Mn-Si-O-C	67
N.Dolaberidze, V.Tsitsishvili, I.Tsiklauri. Some Characteristics of Zeolite-Molecular Sieves of Clinoptilolite and Phillipsite Type	71
T.Andronikashvili, T.Kordzakhia, L.Eprikashvili, E.Gamkrelidze. Desiccation of Some Organic Solvents by Clinoptilolite-Containing Tuff (of Georgian Occurrences) Modification of the Alkaline and Alkaline-Earth Metals	76
T.Kordzakhia, M.Kakhidze, L.Eprikashvili, T.Andronikashvili. Influence of a Solvent Nature on Desiccation Capacity of Zeolites	80
S.Urotadze, N.Osipova, N.Burkiashvili, R.Devdariani. Investigation of the Seperation Process of the Mixture of Phenolcarboxylic Acids by Liquid Chromatography	84
I. Edilashvili, G.Chivadze, G.Maisuradze, K.Goderdzishvili, D.Kekelia. Study of Activity of cooper-substituted Forms of Zeolite in Oxidizing Reactions	89



E.Kobakhidze, L.Japaridze, L.Kuridze, E.Salukvadze, Ts.Gabelia. Study of the Carbonization Mechanism of Clay Minerals	
F.Brouček, J.Brouček, I.Brouček. Physical-Chemical Parameters in Complexformation Chromatography	97
I.Tavartkiladze, A.Razmadze. Mathematical Modeling of the Kinetic of the Chemical Reaction	99
S.Mazmishvili, A.Gogishvili, D.Tsagareishvili, G.Mazmishvili. Thermodynamical Analysis of Phasic Balance in "Mn - Si - O - C"-System	108
R.Mazmishvili, D.Tsagareishvili, S.Mazmishvili. The Thermodynamical Analysis of the Thermal Stability of Manganum Oxids	113
D.Tsagareishvili, R.Mazmishvili. Thermodynamical Analysis of the Formation of Monooxide of Silica	116
N.Lezhava. The Improvement of O'Neel and Navrotsky's Model for Calculation of Cation Distribution Among Spinel's Intersites of Binary Solid Solutions	118
N.Lezhava. The Influence of the Structural Properties of Some Spinel-Type Oxide Solid Solutions on the Values of Mixing Entropies	127
K.Japaridze, L.Devadze, D.Maisuradze, M.Metonidze, N.Sepashvili. Photoelectrical Phenomena in the Solution of Spirochromens	132
E.Kutelia, T.Kukava, T.Dzigrashvili, M.Khundadze. Researching of Cu 40 at% Pd Alloy Order-Disorder Transformation	137
Sh.Sabelashvili, K.Khachaturian, T.Begiashvili. Effect of Nature of Cationic Organic Compounds of Malachite Green on Division Ability of Askanite Col	142
G.Lekishvili, Ts.Dekanosidze, L.Asatiani, A.Nebulishvili. Prediction of the Properties of the Important Oil Components. 1. The Gibbs Energies of the Saturated Hydrocarbons	144

TECHNOLOGY

L.Topuridze, G.Khitiri, N.Khetsuriani, I.Edilashvili. Study of Chemical Nature and Commodity Indices of Okumi Oil (Georgia)	151
M.Gajiev-Shengelia, Z.Amiridze. The Influence of the Catalytic Transformation on the Hydrocarbon Groups of Oil Fraction and on Their Luminescence Properties	157
N.Razmadze, R.Tushurashvili. The Purification of the Industrial Sewages, Containing the Soluble Cyanide by Use of Ozone	164
R.Tushurashvili, N.Razmadze, N.Abramishvili, I.Kartsivadze. The Establishment of the Possibility Usage of the Ozonized Water for the Rendering of the Sewage of the Infectious Hospitals	169
E.Khuntsaria, E.Gozalishvili. The Corrosion Resistance of the Titanium Alloys in the Thermal Waters with Natrium Chloride and Sulphide	172
D.Ramazashvili, L.Tavadze, G.Mikaberidze. Influence of Surface Condition on the Pitting Stability of Cr-Ni and Cr-Ni-Mo steels	177
M.Mikaberidze, I.Lordkipanidze, L.Akhvlediani. The New Maragined Steel for Medical Instruments	184

BRIEF REPORTS

T.Machaladze, I.Samadashvili. Synthesis and Physical-chemical Research of Copper Consisting Ferrites	187
E.Gelashvili, M.Gverdtseteli. Algebraic Investigation of the Reactions of Hydrosilylation and Hydrogermylation of 3-methyl-5-methoxyptene-1-ol-3	188



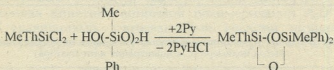
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541, 124:541, 124.7:542.952.6:547

И.Б.КУБАНЕЙШВИЛИ, А.М.ХАНАНАШВИЛИ, Ц.Н.ВАРДОСАНИДЗЕ,
Н.И.ЦОМАЯ, Э.Г.МАРКАРАШВИЛИ, Д.А.ГИРГВЛИАНИСИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АНИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,3-ДИФЕНИЛ-5-
ТИЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА A_2D^{7h}

Известно, что тиенилсодержащие органоциклоксилосиланы обладают биологической активностью [1], а также масло- и бензостойкостью [2]. Следует ожидать, что полимеры, полученные на их основе, также будут обладать рядом ценных эксплуатационных свойств. В связи с этим, нами был синтезирован 1,3,5-триметил-1,3-дифенил-5-тиенилциклоктри-силоксан (A_2D^{7h}) и изучена кинетика анионной полимеризации в присутствии гидроксида тетраметиламмония.

A_2D^{7h} был синтезирован гетерофункциональной конденсацией 1,3-дигидрокси-1,3-диметил-1,3-дифенилдициклоксана с метилтиенилди-хлорсиланом в среде абсолютного эфира при комнатной температуре, в присутствии пиридина. Реакция протекает по следующей схеме:



Синтезированное вещество – бесцветная жидкость с $T_{\text{кип.}} 194^\circ\text{C}$ (1мм рт.ст.). В ИК спектре наблюдаются сильные полосы поглощения при 705 и 1220 см^{-1} , средние – в области 1500-1800 см^{-1} , характерные для C-S связи, и сильные полосы поглощения при 1260-1265 см^{-1} , характерные для Si-CH связи. Полосы поглощения при 1430 см^{-1} и 3145 см^{-1} соответствуют Si-CH₃, а в области 1020-1060 см^{-1} полосы характерны для связи Si-O-Si.

В ПМР спектре наблюдается резонансный сигнал при 0,35 м.д. для метильных групп и в области 7,16-7,70 м.д. – для тиенильной группы. С использованием ^{29}Si обнаружены три изомера в молярном соотношении 1:2:1.

Изучена кинетика полимеризации A_2D^{7h} в присутствии гидроксида тетраметиламмония. Методика исследования полимеризации калориметрическим методом приведена в работе [3].

Данные по тепловыделению в процессе полимеризации приведены в таблице 1. Количество тепла, выделяющегося в процессе полимери-

зации, связано с количеством образовавшегося полимера соотношением

$$Q = q_1 \Pi + q_2(\Pi),$$

где Q - экспериментально наблюдаемое тепловыделение, q_1 - тепловой эффект возможных побочных реакций, Π - количество образовавшегося полимера, $q_2(\Pi)$ - тепловой эффект возможных побочных реакций, нелинейно зависящий от количества образовавшегося полимера.

С целью нахождения величины q_1 и оценки $q_2(\Pi)$ были определены выходы образовавшегося полимера при разных исходных концентрациях катализатора.

Как видно из данных табл. 2, величина Q линейно зависит от выхода полимера, что указывает на несущественную роль вклада $q_2(\Pi)$ в процесс полимеризации.

Таблица 1

Влияние начальной концентрации катализатора (I_0 , моль/л) на тепловыделение ($Q \cdot 10^3$, кДж) при $600C(M) = 2$ моль/л

Время полим., мин	$[I_0] = 0,12$	$[I_0] = 0,17$	$[I_0] = 0,45$	Время полим., мин	$[I_0] = 0,12$	$[I_0] = 0,17$	$[I_0] = 0,22$	$[I_0] = 0,45$
0,5	-	-	-	5	1,1	11,83	2,5	3,7
1	0,30	0,5	0,65	7,5	1,52	1,83	3,2	4,2
2	-	-	1,4	10	1,7	2,82	3,89	5,1
2,5	0,79	1,6	-	15	2,13	3,33	4,5	5,77
3	-	-	1,83	20	2,36	3,59	4,91	6,12
4	-	1,53	-	25	2,44	3,88	5,17	6,25

Таблица 2

Влияние начальных условий полимеризации на количество выделяющегося тепла и выход полимера (C -концентрация катализатора)

C , моль/л	Q , Дж	$\Pi \cdot 10^{-3}$, моль	C , моль/л	Q , кДж	$\Pi \cdot 10^{-3}$, моль
2,2	5,57	1,42	0,17	3,86	0,83
0,45	6,22	1,22	0,11	2,36	0,5
0,38	4,4	1,07	0,020	0,42	0,09
0,22	5,15	1,2			

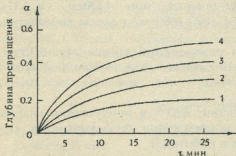


Рис.1. Кинетические кривые изменения глубины превращения от продолжительности реакции при варьировании начальной концентрации катализатора I моль/л; 1—0,12; 2—0,17; 3—0,22; 4—0,45; $M_0 = 2$ моль/л, $T_0 = 60^\circ C$

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения глубины превращения от продолжительности полимеризации при различных концентрациях катализатора.

Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что полимеризация протекает без индукционного периода, и увеличение концентрации катализатора приводит к возрастанию

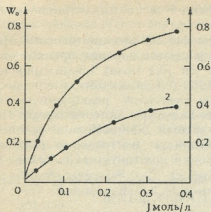


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации (1) и предельной глубины превращения (2) от исходной концентрации катализатора

и выход образовавшегося полимера свидетельствуют о том, что в реакционной смеси имеет место мономолекулярный обрыв растущих полимерных цепей. По полученным данным можно предложить аналогичный механизм полимеризации, представленный нами в работе [3]. Предложенная кинетика анионной полимеризации A_2D^{th} хорошо описывается уравнениями, учитывающими реакции инициирования, роста, бимолекулярную передачу и мономолекулярную гибель цепи.

Экспериментальная часть

Для изучения кинетики полимеризации использовали изометрический дифференциальный калориметр ДАК -1-1. Измерения проводили в режиме непосредственной реакции э.д.с. измерительной термобатарей. Константы калориметра P/g $6,3 \cdot 10^{-2}$ - $6,8 \cdot 10^{-2}$ Дж/моль.с, M/g 9,4-- 11,3 Дж/моль.

Расчет тепловыделения проводили по формуле Тиана

$$W = B\Delta + C \frac{d\Delta}{dt}$$

В стеклянную пробирку размером 50 x 8,6мм загружали мономер и растворитель. Отдельно к специальному калориметрическому шприцу прикрепляли тонкостенный стеклянный шарик с раствором катализатора и вставляли его в ампулу с мономером и растворителем.

Конструкция шприца с длинным поршневым стержнем, выходящим из калориметрической ячейки наружу, позволяет после установления температурного режима системы и выхода калориметра на рабочий режим разбивать шарик с катализатором и точно фиксировать начало полимеризации.

танию как начальной скорости реакции, так и предельной глубины превращения.

Зависимость начальной скорости реакции от исходной концентрации катализатора приведена на рис. 2. Кривая 1 показывает, что при малых концентрациях катализатора формальный порядок реакции соответствует первому порядку, а при больших концентрациях — стремится к нулю.

Аналогично влияет начальная концентрация катализатора на выход образовавшегося полимера (рис. 2, кр.2). Наблюдаемые зависимости влияния исходной концентрации катализатора на начальную скорость реакции полимеризации



Синтез 1,3,5-триметил-1,3-дифенил-5-тиенилциклотрисилоксана

В четырехгорлую колбу загружали 240 мл абс. диэтилового эфира, 15,8г (0,2 моля) пиридина. Из двух капельных воронок при комнатной температуре одновременно вводили 29г (0,1 моля) 1,3-дигидрокси-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксана и 19,7г (0,1 моля) метилдиенилдихлорсилана. После полного прибавления реагентов, реакционную смесь нагревали в течение пяти часов до температуры кипения эфира. После охлаждения смеси осадок отфильтровывали, эфирный слой промывали несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили безводным Na_2SO_4 . После отгонки под вакуумом получено 18,5г (44,7% от теор.) $\text{A}_2\text{D}^{7\text{h}}$ с $t_{\text{кип.}}$ 194°C (1 мм рт. ст.) $n_D^{20} = 1,535$; $d_4^{20} = 1,1249$.

Найдено, %: MR-115; M=410; C-55,1; H-6,11; Si-19,96.

Вычислено, %: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}_3$

MR-114,23; M=414; C-55,07; H-6,31; S-7,72; Si-20,28

Тбилисский государственный
университет им. Ив.Джавахишвили

Поступило 23.01.1998

ი.ქუბანეიშვილი, ლ.ხანანაშვილი, ვ.ვარდოსანიძე, ნ.ცომაია, ა.მარკარაშვილი,
დ.გიგვლიანი

1,3,5-ტრიმეთილ-1,3-დიფენილ-5-თიენილციკლოტრისილოქსანის $\text{A}_2\text{D}^{7\text{h}}$ სინთეზი და ანიონური პოლიმერიზაციის კინეტიკა

რეზიუმე

1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დიმეთილ-1,3-დიფენილდიცილოქსანისა და მეთილთიენილ-დიქლორსილანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით პირიდინის თანაობისას სინთეზირებულია 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3-დიფენილ-5-თიენილციკლოტრისილოქსანი ($\text{A}_2\text{D}^{7\text{h}}$). კალორიმეტრული მეთოდით შესწავლილია მისი ანიონური პოლიმერიზაციის კინეტიკა ტეტრამეთილამონიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას. დადგენილია, რომ $\text{A}_2\text{D}^{7\text{h}}$ ანიონური პოლიმერიზაციის რეაქციის კინეტიკური განტოლებები შესაბამისობაშია ინციტრების, ჯაქვის ზრდისა და ჯაქვის მონომოლკულური გაწყვეტის განტოლებებთან. ნაჩვენებია, რომ კატალიზატორის მცირე კონცენტრაციებისას რეაქცია პირველი რიგისაა, ხოლო მისი კონცენტრაციის გადიდებისას კი ნულისაკენ მიისწრაფის.

I.KUBANEISHVILI, L.KHANANASHVILI, TS.VARDOSANIDZE, N.TSOMAIYA,
A.MARKARASHVILI, D.GIRGVLIANI

THE $\text{A}_2\text{D}^{7\text{h}}$ SYNTHESIS OF 1,3,5-TREEMETHYL-1,3-DIPHENYL-5-THIENILTSIKLOTRISILOXAN AND THE KINETIC OF ANION POLYMERISATION

Summary

1,3,5-treemethyl-1,3-diphenyl-5-thieniltsiklotrisiloxan ($\text{A}_2\text{D}^{7\text{h}}$) are synthesised by hethero functional condensational reaction of 1,3-dihidrox-1,3-dimethyl-1,3-diphenyl-disiloxan and methildichlorsilan together with pyridin. The kinetic of its anionic polymerisation together with tetramethylamonium hydroxid is studied. It is established,



that kinetic equation of A_2D^{7h} anion polymerisation is correspondence to equations of initiation development of chain and equation of chain monomolecular brake.

It is shown, that during he little concentration of catalyzer the reaction is of the first row, but when the concentration is rised the reaction seeks to zero.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Габенко Б.М., Савушкина В.И., Чернышев В.А.* ХГС, 1976, 6, с. 722-775.
2. *Соболевский М.В., Назарова Д.В., Воропаева Г.В.* А.С. 265445 СССР, Б.И. 1970, 10.
3. *Маркарашвили Э.Г., Давтян С.М., Вардосანიძე Ц.Н., Топоян А.О. Хананашвили Л.М.* Кинетика и катализ, 1989, Т. 30, Вып. 2, 351-356.



შპა 547:632.934/09/

ა. დოლიძე, ნ. ბაგათურიანი

საქართველოში მცენარეთა ღაცვის თანამედროვე საშუალებების გამოყენების პერსპექტივის შესახებ

ცნობილია, რომ ფერომონები ცოცხალი ორგანიზმების მიერ გამოყოფილი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებია, რომელთა საშუალებით ხორციელდება მწერთა კონკრეტული სახეობების კომუნიკაცია. მათი გამოყენებით შესაძლებელია ინსექტიციდების მოხმარების შემცირება, მოსავლის ხარისხის ამაღლება, გარემოზე დატვირთვის მინიმუმამდე დაყვანა და სხვა.

საქართველოში 1980-90 წლებში ფართოდ გამოიყენებოდა ყურძნის ქიის ფერომონული პრეპარატი (200-500 ათასი კომპლექტი წელიწადში). ცნობილი მოვლენების გამო, ამ პრეპარატის გამოყენების ორგანიზაცია მოიშალა და დაფინანსების უქონლობის გამო შეჩერებულია. ცნობილია, რომ მწიფობაში შესული ყურძნის მოსავლის დასაცავად შხამქიმიკატებით დამუშავება აკრძალულია და კარგი იქნებოდა მათ ნაცვლად ყურძნის ქიის ფერომონის გამოყენება, რომელიც სინთეზირებულია 1993 წ. პ.მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის უფრო ნაერთთა ლაბორატორიაში ორიგინალური სქემის მიხედვით [1]. აგრეთვე ათვისებულია არაფარდა პარკხვევიას, აღმოსავლური ნაყოფქამიას და სხვა მავნებელთა ფერომონების სინთეზის სქემები. არაფარდა პარკხვევიას ფერომონის გამოყენებით 1996 წ. დამზადდა და გადაეცა სატყეო მეურნეობის 80 ათასი დამჭერის კომპლექტი.

მუშაობა ტარდება აგრეთვე იუვენალური პორმონების ანალოგების სინთეზის მიმართულებით. ძალზე პერსპექტიულია იუვენოიდური პრეპარატების დამზადებაც. ამ ტიპის პრეპარატი „ინსეგარი“ გამოიყენება ვაშლის ნაყოფქამიას, ხეხილის ფოთოლხვევიას, მენადმე ჩრჩილის, კალიფორნიის ფარიანას და ყურძნის ქიის საწინააღმდეგოდ. ფინანსური დახმარების პირობებში შესაძლებელია ათვისებულ იქნას მეტოპრენის და ინსეგარის მოქმედი ნივთიერებების მიღების ტექნოლოგიები.

მავნე მწერების წინააღმდეგ აგრეთვე გამოიყენება პირეტროიდები, რომლებიც წარმოადგენენ კავკასიური გვირილისაგან გამოყოფილ პირეტრინების სინთეზურ ანალოგებს-ქრინანტემის მეთვის რთულ ეთერებს დიფენილის ნაწარმებთან. ლაბორატორიულ პირობებში მიღებულია ნეოპინამინი და დამზადებულია მისი პრეპარატული ფორმები. აუცილებლობის შემთხვევაში შესაძლებელია მოქმედი ნივთიერებების შესყიდვა და დაფასოება, რაც ფინანსურად მომგებიანია.

ფერმჭერების და სხვადასხვა სატყუარების გამოყენებით შესაძლებელია სათბურის ფრაფიტრას და კალის წინააღმდეგ ბრძოლა. უშრობადი წებოს გამოყენებით ხდება საშიში მავნებლების პოპულაციის შემცირება. დაკვეთის შემთხვევაში შესაძლებელია დამზადდეს უშრობადი წებო მცირე მღრღნელების და მცოცავების წინააღმდეგ გამოსაყენებლად.

რესპუბლიკაში საჭიროა შაბიანის შემცველი ფუნგიციდების წარმოების მოწყობა. ფუნგიციდებს უმთავრესად სოკოვანი დაავადებების წინააღმდეგ იყენებენ. ევროპაში წარმატებით გამოიყენება ალუმინის ეთილფოსფიტის საფუძველზე დამზადებული პრეპარატები-მიკალი, ალიეტი, ევალი და სხვა. მათი უპირატესობა



შაბიამანთან და ბორდოს ხსნართან შედარებით გამოიხატება შემდეგში: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{N}_2\text{O}_2$
 ხსნარი მარტივად მზადდება, არ ირეცხება წვიმით, სამკერადი შექმნილია
 შესაძლებელია ვაზის მაქსიმალური დაცვა კრაქისაგან. ანალოგიური პრეპარატები
 წარმატებით გამოიყენება თამბაქოს ფესვური სიდამპლის, როზეტონიოზის და
 პერონოსპორიოზის, ხოლო ღია გრუნტში კიტრის და სვიის პერონოსპორიოზის
 წინააღმდეგ. ინსტიტუტს აქვს ასეთი სახის პრეპარატების მიღების გამოცდილება
 ადგილობრივი ნედლეულის ნაწილობრივი გამოყენებით.

რესპუბლიკაში ხორბლეულის დასაცავად სარეველებისაგან ფართოდ გამოიყენება
 2,4-დ(2,4 დიქლოროფენოქსი ძმარმევა) და მისი ნაწარმები, შესაძლებელია ამ
 პრეპარატის მიღება ადგილობრივი რესურსების გამოყენებით. ეკოლოგიურად უფრო
 უსაფრთხოა სისტემური მოქმედების პერბიციდები გლიფოსატი, რაუნდაპი, უტალი,
 გლიალკა და სხვა პრაქტიკულად არატოქსიკური პრეპარატებია. რესპუბლიკაში
 ამჟამად არ არსებობს მათი დამზადების გამოცდილება.

უსაფუძვლოდ მივიწყებულია მინერალური ზეთის ემულსიების პრეპარატები.
 მათი გამოყენება საჭიროა აღრე გაზაფხულზე ხეხილის, ციტრუსების და მევნახეობის
 მავნებლების საწინააღმდეგოდ. აღსანიშნავია, რომ ინსტიტუტში შესაძლებელია
 ზეთის 8%-იანი ემულსიის დამზადება, რომელსაც იყენებენ ტყის მავნებელთა
 კვერცხების მოცილებისათვის.

ინტენსიური სამუშაოები მიმდინარეობს საექსპერიმენტო პრეპარატების
 მისაღებად. ამ პრეპარატებს მრავალნაირი გამოყენება ექნებათ რესპუბლიკის
 სოფლის მეურნეობის მოთხოვნების და სპეციფიკის გათვალისწინებით.

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

შემოსულია 09.07.1997

A.V.ДОЛИДЗЕ, Н.Ш.БАГАТУРИЯ

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ В ГРУЗИИ

Резюме

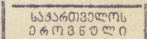
Для сельского хозяйства Грузии являются перспективными современные химические средства защиты растений, которые воздействуют на поведение вредных насекомых. Некоторые из этих феромонных препаратов синтезированы в Институте физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили АН Грузии. В частности по оригинальной методике синтезирован феромон гроздевой листовертки (*Lobesia Botrena Schiff*), а также получены другие препараты для защиты растений.

A.DOLIDZE, N.BAGATURIA

ABOUT THE IMPORTANCE PRODUCTION OF MODERN MEANS FOR THE PROTECTION OF PLANTS IN GEORGIA

Summary

The modern chemistry means for the protection of plants, which have an influence on the behavior of harmful insects is perspective in Georgia for agriculture. Some of those feromonen preparations are synthesized in the Melikishvili Institute of Physical

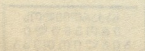


and organic chemistry. Specifically by the original method is synthesised **graps worm** feromon (Lobesia Botrena Schiff) and also are got protection of plants.



ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. ზ.ჭრელაშვილი, მ.მავროვი, ა.დოლიძე, ა.ვორონკოვი, ე.სერგებრიაკოვი. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის „მაცნე“, ქიმიის სერია, 1994/95, ტ.20/21, № 1-4, გვ.74-75.





ნ.გალათურია, ა.ფლოლიძე, რ.ჩაბუნავა

მომწავლელი და წვრთვანი საშუალებების გამოყენების ისტორიისათვის ვახტანგ VI-ს „ქიმიის“ მიხედვით

ძველქართულ ქიმიური შინაარსის ლიტერატურაში პირველი წერილობითი მონაცემები მომწავლელი ნივთიერებების შესახებ გვხვდება XVIII ს-ის ძველში ვახტანგ VI-ს თხზულებაში „წიგნი ზეთების შეზავებისა და ქიმიისა ქმნის“ [1]. მასში დასახელებულია ვერცხლისწყლის, დარიშხანის, სტიბიუმის და სხვა ნაერთების გამოყენების მაგალითები. მათგან ჩვენ განვიხილავთ ისეთ ნივთიერებებს, რომლებსაც იყენებდნენ სხვადასხვა ცოცხალი ორგანიზმების საწინააღმდეგოდ.

§54-ში [1, გვ.96], რომელიც დარიშხანის ნაერთებს (As_2O_3 და As_2S_3) ეძღვნება, ყურადღება გამახვილებულია მათ მომწავლელ თვისებებზე. ამაზე მიანიშნებს აღნიშნულ ნაერთთა ქართული სახელწოდება - „თაგვის წამალი“, აქვე მითითებულია მისი სპარსული შესატყვისი - „მარგიმუშკი“ (სპარს. მარ-მოკლა, მუში თაგვი). ორივე სახელწოდება პარაგრაფის სათაურშია წარმოდგენილი „აწ მარგიმუშკის ამბავი ვიწყოთ, ქართულ თაგვის წამალი ჰქვიან“¹⁾. აქვე დასახელებულია ამ ნაერთების მოპოვების ადგილები „ხვარასანი“ (ხორასანი) და საფრანგეთი. აღსანიშნავია, რომ §262-ში [1, გვ. 209] As_2S_3 -ს ვახტანგი „მიშიაკად“ მოიხსენიებს. ეს რუსული სახელწოდებაც ნაერთის მომწავლელ თვისებებზე მიანიშნებს, ვინაიდან „мышьяк“ უნდა იყოს დამახინჯებული „мышьяд“ [2, გვ.93] ანალოგიურ თვისებებზე მიუთითებს ვახტანგის განმარტება - „თაგვს თუ თევს აჟამო, მოჰკლავს“. საინტერესოა, რომ დარიშხანის ნაერთების თევზჭერის მიზნით გამოყენების შემთხვევები სხვა წყაროებში არ გვხვდება. აღსანიშნავია, რომ ვახუშტი ბატონიშვილის „ქართლის ცხოვრებაში“ მოყვანილია ცნობა იმის შესახებ, რომ თევზს „კირსაგლის“ საშუალებით მოიპოვებდნენ: „ქ.დ. (94) მეფემან ვახტანგ მონადირა ტბა კირსაგლითა და იპყრეს ორაგული თენიერ კალმახისა და სხუა თევზთა, მას ერთსა დღესა შ(900)“ [3, გვ.319] სულხან-საბა ორბელიანის განმარტებით - „საგალი/ბალახი/თევზთათვის სამსალა (ბალახი ძირნაოტი)“ [4], ხოლო დ.ჩუბინაშვილის განსაზღვრით - „კირსაგალი, საგალი კირში არეული თევზთ საპერად“ [5, გვ.34].

ვახტანგის თხზულების §166-ში „ბუზის, მორიელის და გველის და სხვა მძრომის გასაგდებად“ [1, გვ.163] რეკომენდებულია ობობის ქსელის დაწვა. შესაძლებელია, რომ ამ პარაგრაფში შეტანილი მონაცემები ვახტანგმა ამოიღო უცხო წყაროდან, რომელშიც „ობობის ბუმბული“ იყო დასახელებული. მის შესახებ ვახტანგი შენიშნავს - „მე აბლაბუდას დაწვა მგონია“ [1, გვ.163]. ცნობილია, რომ აბლაბუდა ძირითადად შედგება ბუნებრივი პოლიპეპტიდური ნაერთის ფობროინისაგან [6, გვ.657], მისი დაწვის შედეგად აზოტის და ნახშირბადის შემცველი აირები გამოიყოფა, რომლებსაც რეპელენტური (ლათ. repello-ხელს ვერავ, ვაგდება) ზემოქმედების უნარი გააჩნიათ რეპელენტები პესტიციდების ნაირსახეობას

¹⁾ აქ და სხვა ციტატებში ავტორისეული გადმოცემის სტილი უცვლელია დაცული



წარმოადგენენ. აღსანიშნავია, რომ თანამედროვე პრაქტიკაში გამოიყენება სინთეზური გზით მიღებული პესტიციდები [7].

ვახტანგის წიგნში საინტერესოა აგრეთვე უშრობადი წებოს მიღების რეცეპტი [I, გვ. 207, §259]. მის თანახმად მარიამობის თვეში დაკრეფილი მუხის ფითრის მწიფე ნაყოფისაგან მზადდება წებოვანი მასა, რომელიც დიდხანს არ შრება ჰაერზე და, როგორც ვახტანგი შენიშნავს: „რაც ფრინველი ან შეჭდება ან ფთას მოახვედრებს, ვეღარ წაუყვია, დაიჭერს“ [I, გვ.207]. ფითრისგან მიღებულ წებოს მ.ლომონოსოვიც ახსენებს ერთ-ერთ ნაშრომში, ხოლო კონკრეტულად ფრინველთა დასაქერი წებოს დამზადების რეცეპტი მ.აგენტოვსაც აქვს მითითებული [8, გვ.167]. უნდა აღინიშნოს, რომ ანალოგიური ზემოქმედების პრინციპი ახასიათებს თანამედროვე ფერემონულ დამჭერებში გამოყენებულ სინთეზურ უშრობად წებოებს [9, გვ. 2] და აგრეთვე მორღნელების დასაჭერად ხმარებულ იტალიური წარმოების წებოვან ნაერთს ALT-ს [10, გვ. 11].

ზემოთ მოყვანილი მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ XVIII ს-ის დასაწყისში საქართველოში ცნობილი იყო ზოგიერთი მომწამვლელი, რეპელენტური და წებოვანი თვისებების მქონე ნივთიერებები, რომელთა მოხმარება შესაძლებელი იყო სხვადასხვა მავნე ორგანიზმების საწინააღმდეგოდ.

ვახტანგის „ქიმიაში“ მოყვანილია სხვა საინტერესო რეცეპტები და მეთოდები, რომელთა გამოყენების საკითხი შესაძლოა დღესაც აქტუალური იყოს.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის პ.მელიქიშვილის სახ. ფიზიკისა და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი,
რ.აგლაძის სახ. არაორგანული და ელექტროქიმიის
ინსტიტუტი

შემოსულია 09.06.1998

N.Ш. БАГАТУРИЯ, А.В.ДОЛИДЗЕ, Р.В.ЧАГУНАВА

ИСТОРИИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ И КЛЕЮЩИХ СРЕДСТВ ПО "ХИМИИ" ВАХТАНГА VI

Резюме

По данным, приведенным в "Химии" Вахтанга VI [1675–1737], можно сделать заключение, что в начале XVIII века в Грузии были известны некоторые отравляющие вещества, применяемые против различных живых организмов, а также "невсыхающий" клей для ловли птиц.

N.BAGATURIA, A.DOLIDZE, R.CHAGUNAVA

ABOUT THE HISTORY OF THE USAGE OF POISONOUS AND VISCOUS SUBSTANCES IN GEORGIA, ACCORDING TO THE FACTS GIVEN IN "CHEMISTRY" BY VAHTANG VI

Summary

According to the facts given in "Chemistry" by Vahtang VI [1675-1737], we may conclude that in XVIII century in Georgia some types of poisonous substances, and also a "non dryable" glue for birdcatching were known.



1. ვახტანგ II. წიგნი ზეთების შეზავებისა და ქიმიისა ქმნის. ტექსტი გამოსაცემად მოამზადეს, შესავალი, კომენტარი, ტერმინთა საძიებელი და ლექსიკონი დაურთეს თ.ენუქიძემ და ვ.კოკოჩაშვილმა. თბილისი, თსუ, 1981.
2. *Фигуровский Н.А.* Открытие элементов и происхождение их названий. М.: Наука, 1970.
3. ვახუშტი ბატონიშვილი. აღწერა სამეფოსა საქართველოსა. თბილისი, საბჭოთა საქართველო, 1973.
4. სულბან-საბა ორბელიანი. ლექსიკონი ქართული. ტ. II. თბილისი, მერანი, 1993.
5. ჩუბინაშვილი დ. ქართულ-რუსული ლექსიკონი. II გამოცემა. თბილისი, საბჭოთა საქართველო, 1984.
6. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия, т. II, М.: Химия, 1970.
7. *Долидзе А.В., Кварацхелия Л.Д., Багатурия Н.Ш.* Некоторые вопросы развития химии пестицидов в Грузии. Сб. трудов "Рациональное использование природных ресурсов Грузии". Тбилиси: Мецниереба, 1988, с. 170-174.
8. *Чагунава Р.В.* Вахтанг Багратиони и его труд по химии. Тбилиси: Мецниереба, 1984.
9. დოლიძე ა., ბალათურია ნ. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1998, ტ.24, 1-4, გვ. 16-18
10. "Московская правда", 18 апреля 1997г.



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49

М.Г.ЦИНЦАДЗЕ, Н.А.НАПЕТВАРИДЗЕ, Р.Ш.КУРТАНИДЗЕ, Л.И.СХИРТЛАДЗЕ

**СИНТЕЗ И ИК СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НИТРАТОВ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II),
ЦИНКА И КАДМИЯ С ОРТОАМИНО-ПИРИДИНОМ И ОРТО-АМИНО-
4- И 5-МЕТИЛПИРИДИНАМИ**

Координационные соединения металлов с метилпроизводными ортоаминопиридинами в литературе не представлены.

В данной работе мы задались целью синтезировать и исследовать ИК спектры поглощения координационных соединений кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка и кадмия с ортоамино-4- и 5-метилпиридином (ОАП(L), ОА4МП(L') и ОА5МП(L'')) соответственно).

Экспериментальная часть

Координационные соединения с L, L' и L'' нитратов вышеперечисленных элементов получали взаимодействием соответствующих нитратов металлов и органических лигандов в среде этанола при комнатной температуре в молярных соотношениях $M(NO_3)_2:L = 1:2$ и $1:4$. В обоих случаях получаются соединения одинакового состава (1:2).

Для синтеза соединений к этольным растворам соответствующих солей (0,01 моль) по каплям, при медленном и непрерывном перемешивании, приливались растворы аминопиридинов (0,02 или 0,04 моль) в 25-50 мл этанола. Часть комплексов выпадала сразу же при сливании исходных растворов, другая же часть выпадала после непродолжительной кристаллизации растворов в вакуум-эксикаторе. Выпавшие осадки комплексов отделялись от маточника фильтрованием, промывались на фильтре небольшими порциями этанола и сушились в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$.

По данным элементного анализа на металлы (трилометрическим методом [1]), азот, углерод и водород (по микрометоду [2]) получены соединения состава: $M(NO_3)_2L_2(H_2O)$, где $M = Co, Cu, Zn, Cd$; $L = OAP, OA4MP$ и $OA5MP$.

Синтезированные соединения устойчивы на воздухе, растворимы в воде, метаноле, этаноле, ацетоне, диметилформамиде и диметилсульфамиде; нерастворимы в эфире (некоторые детали синтеза см. также в [3]).

Для выяснения способа координарования молекул L и нитратогрупп было проведено их спектральное исследование. ИК спектры поглощения ($400-4000\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре UR-20. При этом образцы готовили прессованием таблеток с бромидом калия.

Результаты расшифровки ИК спектров поглощения приведены в таблице 1.



Таблица 1

Некоторые колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК спектрах поглощения ОАП(L), ОА4МП(L') и ОА5МП(L'') и их пирратных комплексов (п-перетиб, ш-широкая полоса; наиболее интенсивные полосы подчеркнуты)

Соединение	Некоторые частоты гетероцикла	Частоты NH_2 -групп
1	2	3
L по [4]	810, 835, 995, 1025, 1050, 1190, 1220, 1395, 1420п, 1580	3180, 3210, 3310, 3340, 3470
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	803, 845, 1010, 1060, 1200, 1246, 1396, 1440п, 1580	3220, 3350, 3380, 3430, 3490
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	820, 870, 1010, 1053, 1172, 1270п, 1395, 1438, 1580	3220, 3450
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	840, 852, 1010, 1030, 1050, 1070, 1178, 1250, 1396, 1400, 1580	3250, 3350, 3390, 3465, 3495
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	832, 848, 1015, 1078, 1250, 1275(?)	3225, 3370, 3480
L' по [4]	865, 1010(?), 1050, 1080, 1182, 1240, 1560	3030, 3140, 3365, 3430
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	830, 850, 1020, 1050, 1170, 1252, 1260, 1392	3080, 3440ш
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	850п, 870, 1008, 1070, 1170, 1250п, 1392, 1510	3370, 3470
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	810, 828, 840, 1008, 1030, 1062, 1090, 1195, 1398, 1430, 1570	3030, 3220, 3340, 3430
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	820, 855, 1050, 1200, 1396, 1450, 1575	3060, 3110, 3230
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	840, 855, 1030, 1080, 1200, 1366, 1580	3130, 3420
L'' по [4]	800(?), 835, 850, 1005, 1035, 1060, 1180, 1200, 1218, 1230, 1395, 1400, 1580	3030, 3190, 3280, 3320
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	830, 1000, 1030, 1060, 1152, 1222, 1390, 1570	3200, 3400ш
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	843, 865, 1035, 1045, 1070, 1165, 1385, 1400, 1565	3030, 3065, 3085, 3170, 3270, 3310, 3360
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	810, 830, 1060, 1160, 1395, 1425, 1436, 1570, 1585	3010, 3220, 3240, 3370, 3440
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	845, 860, 1040, 1080, 1130, 1180, 1220, 1390, 1520	3060, 3080, 3170, 3240, 3260, 3300ш
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	893, 1005, 1025, 1160, 1225, 1250, 1390, 1450п, 1580	3080, 3160, 3220, 3265, 3300, 3350, 3420, 3450



Анализ частот валентных колебаний $\nu(\text{NH}_2)$ (некоординированных) молекул ($\sim 3030\text{-}3490 \text{ см}^{-1}$ [4]) и частот валентных колебаний координированных лигандов ($\sim 3080\text{-}3490 \text{ см}^{-1}$) показывает, что они не только не понижаются, а наоборот, в некоторых случаях даже повышаются. Следовательно, координация этих молекул с металлами через азот аминогрупп не осуществляется.

Частоты колебаний гетероцикла около $\sim 800\text{-}865$, $\sim 1000\text{-}1080$, $\sim 1180\text{-}1240$, $\sim 1560\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ несколько повышаются при переходе от свободных лигандов к координированным. Следовательно, координация молекул L, L' и L'' как и в других комплексах [4,5] в исследованных соединениях осуществляется через атомы азота гетероцикла.

В области $1300\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ спектры комплексов различаются. Так, например, в спектрах комплексов меди (II) и никеля (II) в этих областях проявляются полосы в виде расщепленных на несколько компонент, тогда как в спектрах остальных комплексов - эта полоса в виде интенсивных синглетных полос около 1390 см^{-1} $\nu_3(\text{NO}_3)$. Учитывая это обстоятельство, можно указать, что в комплексах меди (II) и никеля (II) нитратогруппы внутрисферные, а в остальных комплексах - находятся во внешней сфере комплексов в виде нитрат-ионов. В спектрах комплексов в области $3450\text{-}3570 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы координированных $\nu(\text{H}_2\text{O})$ молекул воды [6].

На основании этих данных состав комплексов можно представить в виде: $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2](\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn} = \text{Cd}$).

Грузинский технический университет,
Институт неорганической химии и
электрохимии им. Р.И.Агладзе АН Грузии

Поступило 10.01.1998

მ.ცინცაძე, ნ.ნაშვიტყარაძე, რ.კუტრაძე, ლ.სირტლაძე

ორთო-ამინო-პირიდინთან და ორთო-ამინო-4- და 5-
მეთილპირიდინთან კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II),
თუთიის და კადმიუმის ნიტრატის სინთეზი და შთანთქმის
ინფრაწითელი სპექტრები

რეზიუმე

ეთანოლხსნარების გამოყენებით სინთეზირებულია ორთო-ამინოპირიდინთან და ორთო-ამინო-4 და 5-მეთილპირიდინთან კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II), თუთიის და კადმიუმის ნიტრატების კოორდინაციული ნაერთები. ინფრაწითელი სპექტრების დახმარებით დადგენილია, რომ მათი შედგენილობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახით: $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) და $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2](\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$).

THE SYNTHESIS INFRA-RED ABSORPTION SPECTRA OF COBALT (II),
 NICKEL (II), COPPER (II), ZINC AND CADMIUM NITRATE WITH ORTHO-
 AMINOPIRIDINE AND ORTHO-AMINO 4 AND 5 METHILPIRIDINES

Summary

The co-ordinated admixtures of cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc and cadmium nitrate are synteziied with ortho-aminopiridine and ortho-amino 4 and 5 methilpiridine by usage of ethanol-solutions with the help of infra-red spectriums. It is ascertained, that their composition can be produced as $[M(NO_3)_2L_2(H_2O)]$ ($M = Cu, Ni$) and $[M(H_2O)_2L_2](NO_3)_2$ ($M = Co, Zn, Cd$).

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

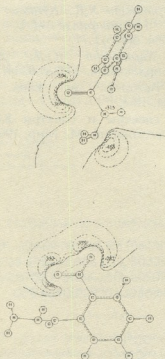
1. *Пршибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М.: Химия, 1965, 1924 с.
2. *Климова М.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967, 208 с.
3. *Циццадзе Г.В., Шарашидзе Х.Д., Куциავა Н.А., Гонгадзе Н.П., Схиртладзе Л.И., Напетваридзе Н.Л., Лежава Т.Т.* Труды Груз.техн. ун-та., 1994, 3(405),с.71.
4. *Циццадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Джашиашвили Т.К., Схиртладзе Л.И.* Коорд. химия, 1982, т. 8, 11, с. 1493.
5. *Схиртладзе Л.И.* Автореф. дисс канд. хим.наук. Тбилиси: Тбилисский ГУ, 1991, 18 с.
6. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 536 с.

კ. წამბათელი, მ. ცინცაძე, მ. მამისიძე

მოლეკულური პოტენციალის სივრცული განაწილება ორთო-, მეტა- და პარა-ნიტრობენზოილ ჰიდრაზიდებში

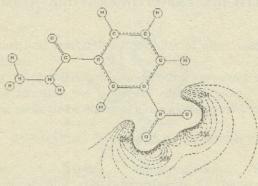
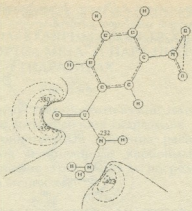
მოლეკულური ელექტროსტატიკური პოტენციალის (მესპ) სივრცული განაწილების გათვლის მეთოდი წარმატებით გამოიყენება სხვადასხვა კლასის ნაერთებში აქტიური ელექტროდონორული ცენტრების დასადგენად [1].

ნებისმიერი ქიმიური ელემენტი (ატომი, იონი, მოლეკულა, კრისტალი) შეიძლება განვიხილოთ როგორც კლასიკური ტიპის მუხტების სისტემა, რომელიც შეიცავს ბირთვებს და განსაზღვრული წესით განაწილებულ ელექტრონულ სიმკვრივეს. ამგვარი სისტემა სივრცის ყოველ წერტილში ქმნის ელექტრონულ ველს, რომლის მნიშვნელოვან მახასიათებელსაც წარმოადგენს ელექტროსტატიკური პოტენციალი.



ნახ.1. მოლეკულური ელექტროსტატიკური პოტენციალის სივრცული განაწილება ორთო-ნიტრობენზოილჰიდრაზიდში.

მესპ-ის სივრცული განაწილება შეიძლება ძალზე ეფექტურად იქნას გამოყენებული იონ-მოლეკულური და მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედებების ანალიზისათვის და კომპლექსწარმოქმნის მექანიზმების გამოკვლევის დროს [2].



ნახ.2. მოლეკულური ელექტროსტატიკური პოტენციალის სივრცული განაწილება მეტა-ნიტრობენზოილჰიდრაზიდში.

ჩვენი გამოკვლევის მიზანი იყო მესპ-ის სივრცული განაწილების და ლოკალური მინიმუმების გამოთვლის მეშვეობით პარა-, მეტა- და ორთო-ბენზოილ ჰიდრაზიდებში აქტიური ელექტროდონორული ატომის დადგენა და მეტალის კათიონებთან მათი კოორდინაციის შესაძლო ადგილის ლოკალიზაცია.

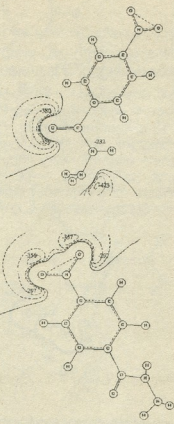
ელექტრონული და გეომეტრიული აღნაგობების გამოთვლა განხორციელდა ნახევრადემპირიული კვანტურქიმიური AM1 მეთოდის გამოყენებით მიღებული წონასწორული გეომეტრიული აღნაგობებისათვის [3].

კვანტურქიმიური ელექტრონული სიმკვრივის საფუძველზე გამოთვლილი იქნა მესპ-ის სივრცული განაწილება ელექტროდონორული ატომების გარშემო და განისაზღვრა მესპ-ის ლოკალური მინიმუმები.

მესპ-ის სივრცული განაწილება დონორული ატომების გარშემო კონტურული რუკების სახით და ლოკალური მინიმუმების მნიშვნელობები კოული/მოლი ერთეულებში მოცემულია ნახაზებზე 1,2 და 3.



პარა-, -მეტა- და ორთო-ბენზოილ ჰიდრაზიდებში ექვსი დონორული ატომი: ორი ნიტრიტული ჯგუფის ჟანგბადი კარბოქსილური ჯგუფის ჟანგბადი, ნიტრიტული ჯგუფის აზოტი და ჰიდრაზიდური აზოტი.



ნახ.3. მოლეკულური ელექტროსტატიკური პოტენციალის სივრცული განაწილება პარა-ნიტრობენზოილ ჰიდრაზიდში.

გამოთვლებმა გვიჩვენა, რომ სამივე ნაერთის შემთხვევაში მესპ-ი თავის მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს ჰიდრაზიდის აზოტის მახლობლად შემდგომ ადგილს იჭერს შესაბამისად კარბოქსილური ჟანგბადი, ნიტრატული ჯგუფის ჟანგბადები და ამიდური აზოტი.

ამრიგად, პარა- და ორთო- ბენზოილ ჰიდრაზიდების მეტალებთან კოორდინაცია სავარაუდოა ჰიდრაზიდის აზოტისა და კარბოქსილის ჟანგბადის ატომების მეშვეობით (ხუთწევრიანი ლითონოციკლები). აქვე შევნიშნავთ, რომ აღნიშნული მონაცემები კარგ თანხმობას აქვს პარა-, მეტა-ნიტრობენზოილ ჰიდრაზიდების კვანტურ-ქიმიურ გამოთვლებთან და მათთან სხვადასხვა d და f -ლითონების კომპლექსური ნაერთების რენტგენოსტრუქტურული და შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების მეთოდებით კვლევის შედეგებთან [4-9].



**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ
ПОТЕНЦИАЛОВ В ОРТО-, МЕТА- И ПАРА-НИТРОБЕНЗОИЛ
ГИДРАЗИДАХ**

Резюме

Рассчитаны молекулярные электростатические потенциалы (МЭСП) в молекулах орто-, мета- и нитробензоил гидразидов. По этим данным МЭСП максимальные отрицательные значения расположены вблизи гидразидных атомов азота и кислорода карбонильных групп, что указывает на координирование этих молекул посредством указанных атомов (пятичленные металлоциклы).

K.TSERETELI, M.TSINTSADZE, M.MAMISEISHVILI

**DISTRIBUTION OF MOLECULAR ELECTROSTATIC POTENTIALS IN
ORTO-, META- AND PARA-NITROBENZENE HYDRAZINES**

Summary

Molecular electrostatic potential in molecular of orto-, meta- and nitro-benzene hydrazines is calculated.

According these dates (MESP) maximum negative values are situated near the hydrazine atoms of nitrogen and oxygen of carboxyl group, which points to the coordination of these molecule by means of ligand atoms (pentahedral-metallocycle).

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнак, В.Е.Хуторский. Координационные соединения металлов с краун-лигандами, М.: Наука, 1991.
2. А.А.Варнак, А.С.Глебов, И.В.Колочева. Физ.методы в координационной химии. Тез.докл. IX Всесоюз.совещ., Новосибирск, 1987, с.107.
3. Dewar M.I.Z., Zoebisch E.G., Hoely E.F., Stewart J. J.Am.Chem.Soc., 1985, v.107, 13, p.3902.
4. Порой-Кашниц М.А., Асланов А.А., Корытный Е.Ф. Итоги науки и техники, т.2, М., 1976, с.5.
5. Порой-Кашниц М.А., Полюнова Т.Н., Асланов А.А. Проблемы кристаллографии. М.Ж. 1.
6. Кроль И.А., Агре В.М., Трунов В.К., Пангани В.С., Цинцадзе Г.В., Бебия Н.А. IV Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Тезисы докладов. М.: Наука, 1986, с.115.
7. Наребашвили С.Ш. Автореф.дисс.канд.наук.Тбилиси: Груз. политехн. ин-т. 1975, 18 с.
8. Цинцадзе Г.В., Напетваридзе Л.В., Куртанидзе Р.Ш., Цинцадзе М.Г., Бебия И.А. Georgian Engineering News, 1997, 2, с.32.
9. Напетваридзе Л.Д., Цинцадзе Г.В., Куртанидзе Р.Ш., Цинцадзе М.Г., Бебия Н.А. Georgian Engineering News, 1997, 3, с.39.



UDC 531.4.541.-543.8.544.553.1

G. MAKHARADZE, N. GOLIADZE, G. SIDAMONIDZE, L. NAKAIDZE, T. KHOPERIA

HUMIC ACIDS IN SOLID PHASE OF SURFACE WATERS AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISATION

Humic acids are active participants of physico-chemical processes in natural water. Investigation of regularity of their spreading in hydrosphere is the actual matter of environment chemistry. In spite of this, there is some information in literature [1-4].

We detected humic acids in suspension compounds of Georgia fresh surface waters, in bottom sediments and (for the comparison) in the sediments of Indian Ocean.

In suspension compounds the concentration of fulvic acids is equal to 0.12-4% and 4 lines bigger than the concentration of humic acids: 0.03%-0.75%. Simultaneously, with increasing of turbidity the absolute quantity of humic acids increases, relative decreases, with increasing of quota of strict fractions (quartz, etc.). The correlation among the degree of dispersion of solid fractions and concentration humic acids is obtained by measuring of the optical density of alkaline extracts. The fraction with particles < 0.004 mm is twice as much with humic acids (43%-59%), than fraction with particles 0.03-0.015 mm (16-34%) and 0.015-0.004 mm (18-30%).

Table 1

Humic acids in suspension compounds of surface waters

River, Lake, Point	No.	Solid Sediments, mg/l	Fulvicacids		Humic acids	
			mg/l	%	mg/l	%
Mtkvari-Vardzia	5	11 - 50	0,29 - 2,00	2,04 - 4,00	0,06 - 0,30	0,42 - 0,72
		28	0,84	2,88	0,15	0,56
Mtkvari-Minadze	4	32 - 840	0,75 - 11,34	1,00 - 3,10	0,18 - 3,61	0,33 - 0,70
		261	4,01	2,06	1,18	0,50
Mtkvari-Dzegvi	6	20 - 1150	0,10-5,18	0,38-0,86	0,02-1,15	0,10-0,28
		469	2,26	0,59	0,41	0,12
Mtkvari-Shikhali	4	20 - 1076	0,38-4,08	0,38-2,25	0,05-0,65	0,66-0,62
		271	1,38	1,32	0,22	0,21
Paravani-Tribuloery	5	18 - 140	0,32-4,00	0,62-4,54	0,13-0,54	0,33-0,72
		68	1,35	1,98	0,33	0,54
Krami-Tribuloery	5	21 - 460	0,22-9,57	0,56-1,76	0,06-0,37	0,08-0,33
		135	0,83	1,05	0,15	0,23
Aragvi-Zinvali	1	12	0,03	0,25	0,01	0,08
Tskhemistskali-Tribuloery	1	600	0,72	0,12	0,18	0,03
Rioni-Zoneti	1	900	0,80	0,40	0,14	0,07
Lake Sagamo	3	30 - 180	0,60-1,82	0,90-2,10	0,18-0,61	0,34-0,69
		99	1,35	1,66	0,46	0,54
Lake Paravani	3	20 - 54	0,40-0,78	1,04-2,00	0,15-0,27	0,40-0,75
		41	0,56	1,50	0,21	0,55



The bottom compounds contain less humic acids than suspension compounds, because they are more strict dispersion systems; the concentrations of humic and fulvic acids are correspondingly equal to 0.02%-0.50% and 0.18-1.00% (Table 1). The content of humic acids is 8 times larger than fulvic acids in bottom sediments.

On the bottom sediments of Indian Ocean (Table 2) the quantity of humic acids changes in the narrow range: 0.5-0.23% for humic acid and 0.19-0.80% for fulvic acid. According to our data there is no correlation between the depth and the degree of huminification. There is no difference between the huminification of fresh surface waters and organic compounds of the solid phase. As for sediments formed by iron oxides and hydroxides, they do not contain humic acids; it indicates that in the process of sedimentforming the cosedimentation of humic acids does not take place.

Table 2

The humic acids in surface waters and bottom sediments of the Ocean

River-Point	Horizon	Fulvic Acid, %	Humic Acid, %
Mtkvari-Dzegvi	0-30	0,49	0,09
Mtkvari-Shamkori	0-10	0,15	0,02
Aragvi-Zinvali	10-20	0,25	0,03
Tskhenistskali-Tribulocry	0-10	0,18	0,02
Rioni-Zoneti	20-30	0,31	0,04
Kvedrula	0-10	1,00	0,50
Chorokhi-Erge	0-10	0,45	0,06
Sioni-100	0-10	1,0	0,15
Sioni-104	10-30	0,60	0,05
Sioni-105	0-10	0,90	0,10
Sioni-108	0-10	0,70	0,08
Sioni-109	0-10	0,80	0,08

The humic acids contain the functional groups as in the soluble state as well as in solid state, they can be complex-formating agents. This provides the forms of migration of elements, the adsorption capacity of the solid phase and the mobility of the elements in hydrosphere.

We have isolated the pure preparation of fulvic acids from the bottom sediments with the method described in [2] and the elemental constitution of this compound, the acid dissociation constant and functional groups have been determined.

The elemental constitution was determined on "LP" analyser (Czechoslovakia). The samples were heated at 900°C. The elemental constitution of fulvic acids are practically equal.

The bottom sediments of fresh waters contain:

	C	H	N	O
(River)	38.00	2.58	2.31	57.11
	35.95	3.88	3.31	56.86
(Ocean)	39.60	3.00	2.71	54.68
	41.35	2.88	2.31	53.46

The dissociation constants of fulvo acids have been determined by argentometry titration. The titration was carried down in nitrogen media by 0.029 KOH solution. The

differential curve of titration shows the peak of carboxyl group and partly hydroxyl group. On this base we can consider the fulvic acids as functional ligands and use the graphic of Handerson-Haselbakh method for the treatment of the data titration.

Handerson-Haselbakh equation can be expressed graphically in coordinates $\text{pH} - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$. When $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha} = 0$, $\text{pH} = \text{pK}$. The data for the calculation for the dissociation constant are from pH in table 3.

Table 3

The data for the calculation of dissociation constants of fulvic acids isolated from bottom sediments

pH		KOH mg/egv·10 ³	α	$\frac{1-\alpha}{\alpha}$	$\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$
Kvedrula	Indian Ocean				
3,29	3,15	2,9	0,142	6,04	0,7810
3,57	3,35	5,8	0,285	2,51	0,3996
4,12	4,00	8,7	0,428	1,33	0,1238
4,88	4,80	11,6	0,571	0,75	-0,1249
5,70	5,65	14,5	0,714	0,40	-0,3979
6,66	6,46	17,4	0,8571	0,16	-0,7952
7,85	7,70	20,3	1,000	-	-

The method of least squares was used.

$$Y = ax + b$$

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad x_i - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad y_i - \text{pH}$$

The dissociation constant of fulvo acids isolated from fresh waters and bottom sediments of the Indian Ocean are accordingly equal to 4,64 and 4,48. In equivalent point $C_{\text{KOH}}/C_{\text{FA}}$ for fresh waters is to 2,00; for samples of Indian Ocean - 1,61.

Thus, in both cases fulvic acids have been titrated by dibasic acids. Fulvic acids have been studied by IR spectroscopy. Infra-red spectrum was recorded in KBr on UR-20 (Table 3).

3500-3200 cm^{-1} - stretching vibrations of OH^- ;

2960-2885 cm^{-1} - symmetrical and asymmetrical vibration of CH_3^- , with low intensity;

2925-2885 cm^{-1} - symmetrical and asymmetrical oscillations of CH_2^- , with middle intensity (The difference in intensity indicates that the fulvic acids contain more CH_2^- than CH_3^-),

2700-24 cm^{-1} - the stretching vibrations of OH groups linked with hydrogen bonds (in dimers of carbon acids);

1640 cm^{-1} - C=C, or C=N;

1690-1600 cm^{-1} - superposition of vibration of carboxylate ion and aromatic C=C;

1540-1510 cm^{-1} aromatic vibrations;

810 cm^{-1} - aromatic C-H weak deformation vibration;



1455 cm^{-1} - deformation vibration of CH_2 ;

1400 cm^{-1} - symmetrical vibration of carboxylate ion;

1220-1180 cm^{-1} - interaction of stretching vibration C-O and deformation vibration of O-H;

1160-1130 cm^{-1} interaction of deformation vibration C-H and stretching vibration of C-O in tertiary alcohols;

1100-1050 cm^{-1} - Si-O-Si.

Thus the physicochemical characterization of fulvic acids isolated from fresh waters and bottom sediments of the Ocean are practically equal.

Then the differences of these parameters obtained the literature are due to the different methods of their determination.

Iv.Javakhishvili Tbilisi State University

Received 15.09.1997

ბ.მახარაძემ, ვ.ბოლნიაძემ, ბ.სიღამონიძემ, ლ.ნაკაიძემ, თ.ხოპერია

ჰუმუსური მჟავები ზედაპირული წყლების მყარ ფაზაში და მათი ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება

რეზიუმე

ჩვენს მიერ საქართველოს მტკნარი ზედაპირული წყლების მყარ ფაზაში განსაზღვრულია ჰუმუსური მჟავების შემცველობა. პირველად გამოყოფილია ფსკერული ნალექებიდან ფულვომჟავების პრეპარატი. დადგენილია მათი ელემენტური შემადგენლობა, ფუნქციური ჯგუფები, მჟავური დისოციაციის მუდმივა, შესწავლილია ინფრაწითელი სპექტრები.

Г.А.МАХАРАДЗЕ, Н.С.ГОЛИАДЗЕ, Г.Ш.СИДАМОНИДЗЕ, Л.НАКАИДЗЕ, Т.ХОПЕРИЯ

ГУМУСОВЫЕ КИСЛОТЫ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Резюме

В твердой фазе поверхностных вод Грузии исследовано содержание гумусовых кислот. Впервые из донных осадков выделен препарат фульвокислоты, определен их элементный состав, функциональные группы, константа кислотной диссоциации, изучены ИК-спектры.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Romankevich E.L. Geokhimia organicheskikh vechestv v okeane. M.: Nauka, 1977, pp. 256.
2. Makharadze G.A., Supatashvili G.D., Varshal G.M. Soobch. AN Gruz.SSR, 1978, 90, 3, pp. 256.
3. Makharadze G.A., Supatashvili G.D., Varshal G.M. Hidrokhim. materialy, 1989, 106, pp. 22-30.
4. Varshal G.M., Kocheeva J.J., Siritkova J.S., Veliukhanova T.K., Intskirveli L.N., Zamokhina N.S. Geokhia, 1979, 4, pp. 598-607.



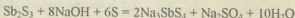
შპ 546.86

მ.სამხარაძე, მ.რუსია, რ.ბიბაური, ჯ.მეტრეველი, რ.ბიბაური

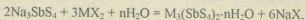
3d-მეტალთა(II) ტეტრათიოანთიმონატების სინთეზი და გამოკვლევა

ტუტე მეტალთა ტეტრათიოანთიმონატების სინთეზის პირობები და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები საკმაოდ კარგად არის შესწავლილი [1-3]. რაც შეეხება სხვა მეტალთა თიოანთიმონატებს, ცნობები მათ შესახებ მეტად მწირია, ხოლო ზოგჯერ ურთიერთგამომრიცხავიც. და ეს მაშინ, როდესაც ტუტე მეტალთა ტეტრათიოანთიმონატები შეიძლება გახდეს ერთ-ერთი საუკეთესო გამოსავალი ნივთიერება, მაგალითად, გარდამავალ მეტალთა თიომარილების მიღების მიზნით.

წინამდებარე შრომის მიზანს შეადგენდა - მიგველო და კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით შეგვესწავლა 3d-მეტალთა(II) ტეტრათიოანთიმონატები, რისთვისაც გამოსავალ ნივთიერებად გამოვიყენეთ ნატრიუმის ტეტრათიოანთიმონატი - $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ და 3d-მეტალთა წყალში ხსნადი მარილები. ნატრიუმის ტეტრათიოანთიმონატს ვღებულობდით თანახმად ტოლობისა [4]:



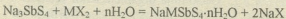
მრავალი ექსპერიმენტის საფუძველზე დადგენილ იქნა, რომ მიზნობრივი პროდუქტების მიღება სავსებით შესაძლებელია მიმოცვლის რეაქციით:



სადაც $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ან Zn ; $\text{X} = \text{Cl}$ ან SO_4 ; ხოლო $n = 2, 4$ ან 6 .

რეაქციის ვატარებდით წყალხსნარებში. მორეაგირე ნივთიერებათა შერევის-თანავე ილექებოდა სხვადასხვა შეფერილობის წვრილკრისტალური ნივთიერებები, რომელთაც ერთი დღე-ღამის განმავლობაში ვაყოვნებდით დედახსნარში კრისტალური ფორმის სრულყოფის მიზნით.

ექსპერიმენტმა იმაშიც დაგვარწმუნა, რომ მორეაგირე ნივთიერებათა ურთიერთ-დამატების თანმიმდევრობისა და შერევის ინტენსივობის ცვლილებით სხვადასხვა შეფერილობის ნალექი წარმოიქმნებოდა. ეს განსაკუთრებით შეიმჩნევა იმ შემთხვევაში, როცა ნატრიუმის ტეტრათიოანთიმონატის ხსნარზე მცირე ულუფებით ვამატებდით 3d-მეტალის(II) მარილის წყალხსნარს. აღმოჩნდა, რომ ამ დროს, სრულად ჩანაცვლებული ტეტრათიოანთიმონატის გარდა, ადგილი აქვს შერეული მარილის წარმოქმნასაც თანახმად ტოლობისა:



იმისათვის, რომ ეს პროცესი პრაქტიკულად გამოგვირიცხა, შემდგომში 3d-მეტალის ხსნად მარილს ვიღებდით 10%-ით მეტს თეორიულთან შედარებით, ხოლო რეაქციის ვატარებდით ამ უკანასკნელზე ნატრიუმის ტეტრათიოანთიმონატის ხსნარის დამატებით.

სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენენ სხვადასხვა შეფერილობის (ცხრ.2) მყარ ნივთიერებებს, რომლებიც არ იხსნებიან წყალში, სპირტში და სხვა ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელში. მათ არ გააჩნიათ ლღობის ერთი რომელიმე ტემპერატურა. მაღალ ტემპერატურაზე იშლებიან.



საკვლევ ნივთიერებათა შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა ელემენტურ ანალიზითა და კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. საწყის ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა მოტანილია 1 ცხრილში, ხოლო ქიმიური ანალიზის შედეგები - 2 ცხრილში, საიდანაც ირკვევა რომ ყველა ნერთი წარმოადგენს კრისტალჰიდრატს.

ცხრილი 1

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა

№	სარეაქტივოდ აღებულია						მიღებულია, % $M_3(SbS_4)_2 \cdot nH_2O$		
	$MX_2 \cdot nH_2O$				$Na_3AsO_3S \cdot 12H_2O$				
	ფორმულა	მარკა	გ	მოლი	გ	მოლი	გ	მოლი	%
I	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	ხ.ა.	2.16	0.0109	3.5	0.0072	3.01	0.00391	98.5
II	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	ხ.ა.	3.64	0.0131	4.2	0.0087	3.23	0.00464	96.7
III	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	ყ.ა.ა.	3.65	0.0153	4.5	0.0093	3.96	0.00502	98.8
IV	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	ყ.ა.ა.	3.42	0.0144	4.2	0.0087	3.66	0.00468	97.7
V	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	ხ.ა.	2.97	0.0119	3.5	0.0072	3.03	0.00397	97.7
VI	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	ხ.ა.	3.93	0.0136	4.0	0.0082	3.45	0.00429	94.3

ცხრილი 2

სინთეზირებულ ნივთიერებათა ქიმიური ანალიზის შედეგები

№	ფერი	ნაპოვნია, %				ფორმულა	გამოთვლილია, %			
		M	Sb	S	H ₂ O		M	Sb	S	H ₂ O
I	ყავისფერი	21.52	31.22	33.94	13.79	$Mn_3(SbS_4)_2 \cdot 6H_2O$	21.33	31.52	33.14	13.98
II	ფანჯისფერი	23.59	34.51	36.16	4.89	$Fe_3(SbS_4)_2 \cdot 2H_2O$	23.81	34.61	36.38	5.11
III	იისფერი	22.34	30.82	32.42	13.57	$Co_3(SbS_4)_2 \cdot 6H_2O$	22.54	31.04	32.64	13.77
IV	შუქი ნაცრისფერი	22.27	30.87	32.47	13.58	$Ni_3(SbS_4)_2 \cdot 6H_2O$	22.47	31.07	32.67	13.78
V	რუბი	24.84	31.59	33.21	9.12	$Cu_3(SbS_4)_2 \cdot 4H_2O$	25.14	31.89	33.52	9.43
VI	მოწითალო	24.18	30.09	31.64	13.23	$Zn_3(SbS_4)_2 \cdot 6H_2O$	24.40	30.29	31.85	13.43

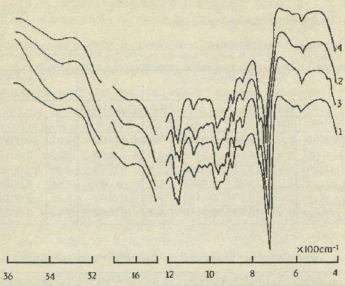
საკვლევ ნივთიერებათა იწ სპექტრების შესწავლით ირკვევა (სურ 1), რომ ყველა ნიმუშში შეინიშნება შთანთქმის ზოლები 1630 და 3380 cm^{-1} უბნებში, რაც მიუთითებს კრისტალიზაციური წყლის არსებობაზე [5].

რენტგენოფაზური გამოკვლევის თანახმად წვრილკრისტალური მონოფაზური ნერთები არ შეიცავენ გამოსავალ ნივთიერებებს მინარევის სახითაც კი. როგორც გათვლებმა გვიჩვენეს, მიღებული ნერთები წარმოადგენენ იზოსტრუქტურულ ნივთიერებებს და კრისტალდებიან რომბულ სინგონიაში.

შვეისწყალეთ აგრეთვე სინთეზირებულ ნერთთა ქიმიური ქცევა გახურებისას. ნიმუშად მეორე სურათზე მოტანილია კობალტის(II) თიოზარის თერმოგრავი-გრამა. წონაკის დაშლა იწყება კრისტალიზაციური წყლის მოცილებით, რაც DTA მრუდზე აისახება შედარებით რთული ენდოეფექტით. ნიმუშის მასის კლება მიმდინარეობს ორ ეტაპად - 80-120°C (4 მოლეკულა წყლის მოცილება) და 120-170°C (2 მოლეკულა წყლის მოცილება) ტემპერატურულ ინტერვალში, მინიმუმებით 100° და 140°C. მთლიანად წონაკის მასა იკლებს 13,8%-ით რაც მიუთითებს 6 მოლეკულა წყლის დაკარგვაზე (თეორიული 13,7%).



გაცილებით რთული პროცესები მიმდინარეობს 170-340°C-ის ინტერვალში (მაქსიმუმით - 255°C) ნიმუში კარგავს თავის მასის 9,5%-ს, რაც შეესაბამება 2 მოლი

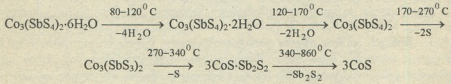


ნახ.1. სინთეზირებული $Mn_3(SbS_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1); $Fe_3(SbS_4)_2 \cdot 2H_2O$ (2); $Co_3(SbS_4)_2 \cdot 6H_2O$ (3); $Zn_3(SbS_4)_2 \cdot 6H_2O$ იწ სპექტრები

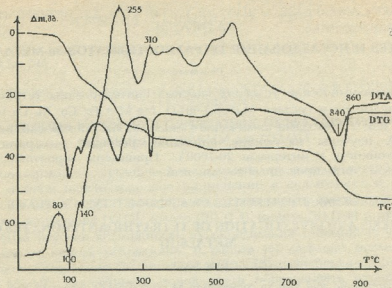
გოგირდის მოწყვეტას (თეორიული 10,0%). ხოლო 270-340°C-ის ინტერვალში (მაქსიმუმით 310°C) ადგილი აქვს მასის კლებას 5,2%-ით, რაც, ალბათ, მიუთითებს 1 მოლი გოგირდის მოცილებითაა განპირობებული (თეორიული 5,9%). 170-დან 340°C-ის ინტერვალში მიმდინარე პროცესი DTA მრუდზე აისახება ორი ეგზოთერმული პიკით.

საკვლევი ნივთიერების თერმული დაშლის ბოლო ეტაპზე, 490-860°C-ის ინტერვალში (მაქსიმუმით - 840°C), მასა იკლებს 50,22%-ით, რაც გაპირობებულია Sb_2S_2 -ის მოცილებით (თეორიული 50,74%).

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, კობალტის (II) ტეტრათიოანთიმონატის თერმული დაშლა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სქემის მიხედვით:



უნდა აღინიშნოს, რომ ასეთივე კანონზომიერება შეინიშნება სხვა ტეტრათიოანთიმონატების დაშლის შემთხვევაშიც, ამიტომ მათი განხილვისაგან შეგნებულად თავს ვიკავებთ.



ნახ. 2. სინთეზირებული $\text{Co}_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ს თერმოგრაფიკრაფია

მანგანუმის (II) ტეტრათიოანთიმონატის (V) სინთეზი. 4,2 გ $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ს გახსნილს 20 მლ წყალში, დავამატეთ 2,85 გ მანგანუმის (II) ქლორიდის განზავებული წყალხსნარი. მაშინვე დაილექა ყავისფერი ნივთიერება. ნალექი დავაყოვნეთ დედახსნარში, მეორე დღეს გაფილტრეთ, კარგად გავრეცხეთ ჭერ წყლით, ხოლო შემდეგ - სპირტით და გავაშრეთ P_2O_5 -იან ვაკუუმ-ექსიკატორში მუდმივი მასის მიღებამდე.

ანალოგიური გზით მოვახდინეთ სხვა ტეტრათიოანთიმონატების (V) სინთეზი (ცხრ.1 და 2).

ნიმუშის იწ სპექტრალურ გამოკვლევას ვატარებდით $4000-400 \text{ სმ}^{-1}$ უბნის დიაპაზონში სპექტრომეტრ SPECORD 75 IR-ის გამოყენებით.

საკვლევ ნივთიერებათა რენტგენოფაზურ ანალიზს ვახდენდით რენტგენურ დიფრაქტომეტრზე ΔΡΟΗ-3M (CuK_α -გამოსხივება; კვარცის მონოქრომატორი), რენტგენის მილის მუშაობის რეჟიმი: ძაბვა 25 V, დენის ძალა - 15 mA; ჩაწერის სიჩქარე - 2 გრად/წუთში. კვლევა ტარდებოდა კუთხეთა ინტერვალში $2\theta = 10^\circ-60^\circ$. დიფრაქციული არეკვლის ფარდობითი ინტენსივობები განისაზღვრა მაქსიმუმების სიმაღლით.

თერმული ანალიზი ჩატარდა პაულიკ-პაულიკ-ერდვი სისტემის Q-1500D ტიპის დერივატოგრაფზე ჰაერის ატმოსფეროში. 0,1 მგ ნიმუშს ვათავსებდით პლატინის ტიგელში. გახურების სიჩქარე - 10 გრად/წუთში. DG-ს მგრძობიარობა - 250, DTA-სი - 500 mkV.

ამრიგად, ჰიდროქიმიურ პირობებში პირველად იქნა სინთეზირებული d-მეტალთა ტეტრათიოანთიმონატები (V) შედგენილობით $\text{M}_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, სადაც $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ან Zn , ხოლო $n = 2; 4$ ან 6 .

თბილისის ივ.ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო
უნივერსიტეტში
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ.აგლოძის
სახელმწიფო ინსტიტუტისა და ქიმიის ინსტიტუტში.

შემოსულობა 13.04.1998



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАТИОСТИБИАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Резюме

В гидрохимических условиях впервые синтезированы тетра тиосульфатные соли состава $M_3(SbS_4)_2 \cdot nH_2O$, где $M = Fe, Co, Ni, Cu$ или Zn ; $n = 2; 4$ или 6 . Методами химического анализа, ИК спектроскопии, РФА и ДТА изучены их состав, строение, реакции дегидратации и термостойкость в интервале $20-1000^{\circ}C$. Приведены вероятные схемы термолитического разложения синтезированных соединений.

M.SAMKHARADZE, M.RUSIA, R.GIGAURI, D.METREVELI, R.GIGAURI

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF TETRATHIOANTIMONATES OF 3d-METALS(II)

Summary

Tetrathioantimonic acid salts in composition $M_3(SbS_4)_2 \cdot nH_2O$, where $M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$; $n= 2; 4$ or 6 , in hydrochemical conditions were synthesized. The composition, constitution, reaction of dehydration and thermal shock resistance in $20-1000^{\circ}C$ interval, IR spectroscopy, X-ray diffraction and derivatographic method were studied.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Kirchif F.Z. Anorg. Allgem. Chem. 1920, 112, 67
2. Jander G., Blascus E. Einfuhrung in das anorg. chem. Prartikum. Hierel. Stuttgart. 1970, 425.
3. Umland F., Adam K. Ubungsbeispiele aus der anorgan. Experimental. Chemie. Hierzel. Stuttgart. 1968, 1980.
4. Руководство по неограническому синтезу (Под ред. Брауера Г.) М.: Мир, 1985, 2, с.640.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неогранических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 441 с.



УДК 543.541.546

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ (II) В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ХРОМАТО- ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Серосодержащие органические реагенты из класса гетероциклических аминов нашли широкое применение в аналитической химии d-металлов [1]. С целью расширения ассортимента фотометрических реагентов на серебро (I) [2], золото (III) [3,4], никель (II) [5-8] и ртуть (II) [9,10], была изучена возможность их определения с помощью азопроизводных на основе родованина. В работе [9] детально исследовано комплексобразование в системе ртуть (II)-метилбензолазороданин (далее МБАР). Способность ионов ртути образовывать окрашенные комплексные соединения в интервале pH (0-1,5) и устойчивые довольно длительное время (до 1 часа), дает возможность использовать его для фотометрического определения ($\epsilon_{\lambda} = 2,37 \cdot 10^4$ при $\lambda_{\text{опт}} = 500$ нм) микроколичеств (0,2-1,2 мкг/мл) металла [10].

В настоящей работе, в сочетании с ионообменной хроматографией [11-13], метод [10] был применен для комбинированного определения ионов ртути (II) в природных объектах, как это было сделано в работе [14].

Ход анализа по хромато-фотометрической методике состоит из трех стадий: разложение пробы, отделение анализируемого металла от мешающих компонентов, проведение цветной реакции и измерение оптической плотности.

Экспериментальная часть

Химические реактивы и аппаратура. В качестве исходных применяли $9,4 \cdot 10^{-3}$ М стандартный раствор нитрата ртути (подкисленный концентрированной азотной кислотой) и $2 \cdot 10^{-3}$ М ацетоновый раствор реагента – МБАР. Титр раствора металла установили титриметрическим методом в присутствии индикатора – дифенилкарбазона. Рабочие растворы реактивов готовили разбавлением исходных – непосредственно перед экспериментом.

Потенциометрические и фотометрические измерения выполняли на pH-метре pH-673 М и спектрофотометрах Spkpol-211, Spktronom-360, а также фотоколориметре ФЭК-56 М.

Ход анализа. Разложение пробы проводили по модифицированной методике [11], согласно которой тонкоизмельченную навеску (0,1-0,2г) анализируемой породы помещают в плоскодонную колбу емкостью 50 мл, добавляют 2-3 мл концентрированной серной кислоты, 0,1 г перманганата калия, перемешивают, накрывают воронкой и кипятят до

разложения. К горячему раствору добавляют несколько капель 5%-ного оксалата аммония (с целью восстановления перманганата калия). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Устранение мешающего влияния катионов проводили также по модифицированной методике [12,13], согласно которой к аликвотной части раствора, содержащей 5-30 мкг ионов ртути, добавляют 1 мл 1,5 М серной кислоты, 4-5 мл 0,1 М хлорида калия и воды до 10 мл. Полученный раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в Н⁺ форме со скоростью 2-3 мл/мин (высота слоя катионита 5-6 см, диаметр 1,0 см). Колонку промывают 2-3 раза водой порциями по 2 мл.

Количественное отделение ионов ртути(II) от мешающих катионов (медь(II), цинк(II), кадмий(II), свинец(II), железо(III), висмут(III) и др.) достигается пропусканием анализируемого раствора через слой катионита в присутствии избытка хлорида калия. Образующийся в этих условиях анионный комплекс $[HgCl_4]^{2-}$, в отличие от мешающих ионов, катионитом не поглощается. Полнота отделения была проверена на модельных растворах. Определению не мешают (Hg:M=1:1000) ионы кобальта(II), никеля(II), олова(II), железа(II) и алюминия(III).

Раствор ртути и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 25 мл, где и проводят цветную реакцию комплексообразования.

Завершающую стадию анализа выполняли по ранее разработанной методике [9,10], согласно которой раствор, содержащий 0,2-1,2 мкг/мл ионов ртути, подкисляют с помощью азотной кислоты (для создания pH 1,0), добавляют (1 мл) 0,03% ацетоновый раствор МБАР и объем доводят до метки. Через 10-15 минут измеряют оптическую плотность окрашенных растворов ($\lambda_{\text{опт}}=500$ нм, светофильтр №5 – зеленый, рабочая длина кюветы 1 см). Содержание ртути отсчитывают на калибровочном графике, заранее построенном в этих же условиях.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения ртути (II) в природных объектах (n=3; p=0,95)

Анализируем. объект (руда)	Метод определения*	с, %	S _r , %	с ± μ
Киноварь	Ф	1,72	—	—
	хФ	1,69	0,947	1,69±0,0217
Порфирит с киноварью	Ф	0,80	—	—
	хФ	0,78	3,840	0,78±0,0407
Глинистые сланцы	Ф	0,46	—	—
	хФ	0,47	3,400	0,47±0,0217

*Ф – фотометрический, хФ – хромато-фотометрический.

По предложенной хромато-фотометрической методике микросодержание ртути было определено в рудных образцах. Параллельные контрольные определения проведены этим же методом [9,10] на модельных смесях. Результаты статистической обработки приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что данные определения ртути двумя методами — предлагаемым хромато-фотометрическим и фотометрическим, удовлетворительно совпадают. Предлагаемый комбинированный метод достаточно точен, прост и надежен.

Тбилисский государственный университет

Поступило 21.09.1997

ნ.თელია, ლ.გველესიანი, ო.მანჯგალაძე, ფ.ბროუჩეკი, დ.ბაგაშვილი

ვერცხლისწყლის (II) განსაზღვრა ბუნებრივ ობიექტებში ქრომატო-ფოტომეტრული მეთოდით

რეზიუმე

შუქმუშავებულია მადნებში მცირე რაოდენობა ვერცხლისწყლის განსაზღვრის ზუსტი, მარტივი და სიამელო ქრომატო-ფოტომეტრული მეთოდი. იგი კომბინირებული ხასიათისაა და ემყარება ხელისშემშლელი ელემენტებისაგან ვერცხლისწყლის დაცილებას იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიის დახმარებით და მეტალის შემდგომ ფოტომეტრულ განსაზღვრას როდანიული აზონაწარმის გამოყენებით. კერძოდ, ხელისშემშლელი იონების გავლენა აცილებულია საანალიზო ხსნარის გატარებით კათიონიტ KY 2-ის სვეტში (H⁺ ფორმა) ქარბი კალიუმის ქლორიდის თანამყოფობისას. მეთილბენზოლაზოროდანიტან წარმოქმნილი ვერცხლისწყლის შეფერილი კომპლექსნაერთი ($\epsilon_{\lambda}=2.37 \cdot 10^4$) კი საშუალებას იძლევა გამოყენებულ იქნეს ფოტომეტრიაში როგორც ანალიზური ფორმა.

N.TELIA, L.GVELESIANI, J.MANJGALADZE, F.BROUCHEK, D.BAGASHVILI


DETERMINATION OF MERCURY (II) IN NATURAL OBJECTS BY CHROMATO-PHOTOMETRIC METHOD

Summary

Exact, simple and reliable chromato-photometric method of determination of small quantities of mercury is elaborated. It is based on isolation of mercury from impede elements by ion exchange chromatography and photometric determination of metal with azo-derivative of rodanine. Investigated solution was passed through cationic exchanger column with KY-2 (H⁺ form) in the presence of superfluous KCl; the coloured complex compounds of mercury with methylbenzenazorodanine ($\epsilon_{\lambda}=2.37 \cdot 10^4$) is determined photometrically as analytical form.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Вольченкова В.А., Зубкова Л.С. Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1977, с.132.

- 
2. *Телия Н.Ж., Манджгаладзе О.В., Какабадзе Э.Г., Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г.* Изв.АН Грузии, сер.хим., 1993, т.19, 1, с.12.
 3. *Телия Н.Ж., Манджгаладзе О.В., Чичуа Д.Г.* Изв. АН Грузии, сер.хим., 1991, т.17, 2, с.98.
 4. *Манджгаладзе О.В., Басаргин Н.Н., Телия Н.М., Чичуа Д.Г.* Координационная химия, 1992, т.12, 9, с.992.
 5. *Бочоришвили Х.Н., Басаргин Н.Н., Манджгаладзе О.В., Розовский Ю.Г., Телия Н.М.* III региональная конф.: "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству". Тез. докл., Нальчик, 1991, с.41.
 6. *Бочоришвили Х.Г., Телия Н.М., Манджгаладзе О.В., Гвелесиани Л.Г., Басаргин Н.Н.* Изв.АН Грузии, сер.хим., 1992, т.18, 4, с.252.
 7. *Бочоришвили Х.Г., Манджгаладзе О.В., Телия Н.М., Гвелесиани Л.Г., Басаргин Н.Н.* Сообщ.АН Грузии, 1992, т.146, 3, с.550.
 8. *Манджгаладзе О.В., Гвелесиани Л.Г., Телия Н.М., Басаргин Н.Н.* Сообщ.АН Грузии, 1995, т.152, 4, с.730.
 9. *Манджгаладзе О.В., Телия Н.М., Басаргин Н.Н., Чичуа Д.Г., Какабадзе Е.Г.* Сообщ.АН Грузии, 1991, т.142, 1, с.65.
 10. *Манджгаладзе О.В., Телия Н.М., Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г.* III региональн.конф. "Химики Северного Кавказа – народному хозяйству", Тез. докл., Нальчик, 1991, с.43.
 11. *Хинтибидзе Л.С., Супаташвили Г.Д.* Изв.АН ГССР, сер.хим., 1980, т.6, 2, с.116.
 12. *Бусев А.И., Хинтибидзе Л.С.* Журн.аналит.химии, 1967, т.22, 5, с.694
 13. *Бусев А.И., Хинтибидзе Л.С.* Ученые записки Пермского госуниверситета, 324, 1974.
 14. *Гвелесиани Л.Г., Хинтибидзе Л.С., Акимов В.К., Бусев А.И.* Изв.АН ГССР, сер.хим., 1986, т.12, 3, с.171.



УДК 543.845; 543.436

Н.В. ТАКЛИШВИЛИ, Г.Д. СУПАТАШВИЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В КАМЕННЫХ УГЛЯХ

При оценке качества каменных углей важнейшим экологическим параметром является содержание серы. Дело в том, что при сжигании углей все формы серы (свободная, органическая, сульфидная, пиритная), за исключением сульфатной, окисляются до SO_2 , который загрязняет атмосферу и играет первостепенную роль в формировании кислотных осадков.

Из многочисленных методов, предложенных для определения общей серы в каменных углях, практики предпочтение отдают гравиметрическому методу [1]. Метод основан на окислении различных форм серы кислородом воздуха в присутствии MgO и Na_2CO_3 (смесь Эшка) до SO_4^{2-} , который осаждается в виде $BaSO_4$. Метод дает надежные результаты, однако трудоемок, длителен и мало чувствителен. По этой причине сфера его применения ограничена. Так, например, по этой методике практически невозможно определение сульфатной формы серы из-за ее низкого содержания в углях (0,1-0,2%) [2].

С целью устранения вышеуказанных недостатков гравиметрическое определение полученного SO_4^{2-} нами было заменено турбидиметрическим методом. Предложенный вариант отличается простотой и быстротой выполнения, дает возможность с приемлемой точностью определить более 3-5 мкг серы в анализируемом объеме. Разница между результатами, полученными гравиметрическим и турбидиметрическим методами, не превышает 4,2% и в среднем равна 1,5%, а величина относительного стандартного отклонения (Sr) колеблется в пределах 0,01-0,03 (табл.1).

Таблица 1

Результаты гравиметрического и турбидиметрического определения общей серы в каменных углях (%)

Проба	Гравиметрически	Турбидиметрически				Sr
Каменный уголь	0,190	0,193	0,190	0,188	0,190	0,01
Антрацит	0,780	0,777	0,763	0,763	0,747	0,03

Определение общей серы. Определяемую форму получают по известной методике: 0,1-0,3 г хорошо измельченного порошка угля помещают в платиновый тигель, добавляют 0,4-0,5 г смеси Эшка, перемешивают и сверху также покрывают 0,3 г смеси. Тигель помещают в холодную муфельную печь и нагревают в течение 2-2,5 ч при 800-850⁰С.

После охлаждения смесь переносят в 50 мл-ый стакан, добавляют 20 мл горячей дистиллированной воды, перемешивают, нагревают и фильтруют через неплотный бумажный фильтр. Остаток в стакане 2-3 раза промывают методом декантации с таким расчетом, чтобы общий объем фильтрата составлял 40-45 мл. К фильтрату добавляют 1-2 капли насыщенного раствора β -динитрофенола и HCl (1:1) до обесцвечивания раствора (рН 2,5-3). Раствор переносят в 50 мл-ую мерную колбу и дистиллированной водой объем доводят до метки.

Для турбидиметрического опре-

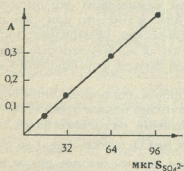


Рис.1. Калибровочный график для определения 0-100 мкг S_{SO₄²⁻}

деления SO_4^{2-} в 15 мл-ую пробирку помещают 5,0 мл аликвота, добавляют 5,0 мл осаждающего реактива, перемешивают шариковой мешалкой и через 2-3 минуты измеряют оптическую плотность суспензии ($l = 20$ мм, $\lambda = 400$ нм). Содержание серы отсчитывают на калибровочном графике (рис.1), построенном в интервале 0-0,1 мг серы с применением стандартного раствора. Стандартный раствор сульфата (0,32 и 0,032 мг S/мл) готовят из х.ч. K_2SO_4 . Титр раствора проверяют гравиметрически.

Если в аликвоте содержание сульфатной серы окажется более 0,1 мг, объем аликвота уменьшают до 2-3 мл, и к нему добавляют дистиллированную воду до 5,0 мл.

Определение сульфатной серы. 1-1,2 г измельченной пробы помещают в 50 мл-ый стакан, добавляют 20 мл 0,3% раствора HCl, спустя 1-2 ч нагревают и фильтруют через неплотный бумажный фильтр. Остаток в стакане промывают дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы объем фильтрата составлял 50,0 мл. В аликвоте полученного раствора (2,0-5,0 мл) по описанной методике определяют содержание сульфатной серы.

Осаждающий реактив готовят смешиванием 200 мл этиленгликоля, 30 мл этанола, 70 мл 5%-ного раствора $BaCl_2$ и 200 мл дистиллированной воды. рН реагента раствором HCl (1:10) доводят до 2,5-3.

При отсутствии готовой смеси Эшка смешивают и растирают х.ч. MgO и Na_2CO_3 в весовых соотношениях 2:1. Необходима проверка смеси на содержание сульфатов.

საერთო და სულფატური გოგირდის განსაზღვრა ძვანახშირებში

რეზიუმე

ძვანახშირებში გოგირდის განსაზღვრისათვის მის ნაერთებს ჟანგავენ SO_4^{2-} -მდე, რომელიც ისაზღვრება გრავიმეტრულად. მეთოდი საიმედოა, მაგრამ შრომატევადი და დაბალმგრძობიარეა.

ჩვენს მიერ SO_4^{2-} განსაზღვრავად გამოყენებულია ტურბიდიმეტრული მეთოდი, რომლის მგრძობიარობა 3-5 მკგ S წყადგენს, ფარდობითი სტანდარტული გადახრა კი 0,01-0,03 ტოლია.

N.TAKAISHVILI, G.SUPATASHVILI

DETERMINATION OF WHOLE AND SULPHATE SULPHUR IN COALS

Summary

Usually for determination of sulphur in coals sulphur compounds are oxidized to SO_4^{2-} and analyzed by gravimetric method. This method is reliable but labour-intensive and less-sensitive.

For this goal authors used turbidimetric method, its sensitivity is about 3-5 μ g of S and relative standard deviation is equal to 0.01-0.03.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975.
2. Юровский А.З. Сера каменных углей. М.: АН СССР, 1960.



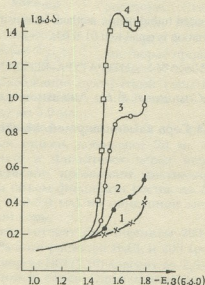
შპ 541.135.3

ო.გაბრიჩიძე, ვ.შავშულიძე

წყალბადის გამოყოფის კატალიზური ტალღები N,N-დიეთილნიკოტინამიდის (კორდინამიდის) წყალხსნარებში

N,N-დიეთილნიკოტინამიდი (დენა) ისევე როგორც სხვა ამინები, არ აღდგება ვერცხლისწყლის მწვეთავ ელექტროდზე [1].

შესწავლილი ამინის მოქცევის კათოდურ თავისებურებას წარმოადგენს მისი გავლენა წყალბადის გამოყოფის გადაძაბვის სიდიდეზე. წყალბადის კათოდური გამოყოფის პროცესის შესწავლამ ვერცხლისწყლის მწვეთავ ელექტროდზე აჩვენა, რომ დენა-ს თანაობისას წარმოიქმნება წყალბადის გამოყოფის კატალიზური ტალღები, რომლებიც შეინიშნება უფრო ნაკლებად უარყოფით პოტენციალზე, ვიდრე იმავე პირობებში წყალბადის გამოყოფის პოტენციალი, როდესაც ამინი ხსნარში არ გვაქვს შეტანილი (სურ.1).



სურ.1. წყალბადის გამოყოფის ზღვრული კატალიზური დენის დამოკიდებულება დენა-ის კონცენტრაციისაგან ბოროტულ ბუფერულ ხსნარებში;
დენა-ის კონცენტრაცია (მოლ/ლ): 1 - 0; 2 - 10^{-4} ; 3 - $5 \cdot 10^{-4}$; 4 - 10^{-3} ;

ზღვრული დენისა ($I_{\text{л}}$) და დენა-ის კონცენტრაციას შორის მიღებული დამოკიდებულება ბუფერულ და არაბუფერულ ხსნარებში გვიჩვენებს, რომ წყალბადის გამოყოფის ტალღის სიმაღლე დასაწყისში იზრდება ხსნარში მისი კონცენტრაციის პირდაპირ პროპორციულად. დენა კონცენტრაციის შემდგომი

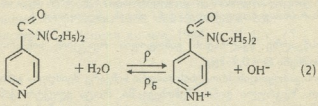
ზრდისას დამოკიდებულება გადაიხრება ხაზოვანისაგან და 0.01 მკონცენტრაციის ზემოთ მცირედ იცვლება.

წყალბადის გამოყოფის შექცევადობის გამოკვლევის მიზნით შესწავლილ იქნა დამოკიდებულება $\lg \frac{I}{I_{\text{ზღ}} - I} - E$

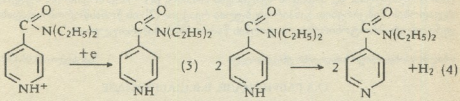
მრუდების ხაზოვანი მონაკვეთის დახრის სიდიდე σ აღემატება σ -ს მნიშვნელობებს, რომლებიც დამახასიათებელია შექცევადი პროცესებისათვის (59მვ) [2]. მაშასადამე წყალბადის გამოყოფა დენა-ის თანაობისას წარმოადგენს შეუქცევად პროცესს და აღიწერება განტოლებით [1]:

$$E = E_{1/2} - \frac{2.3RT}{\alpha n F} \lg \frac{I}{I_{\text{ზღ}} - I} \quad (1)$$

დენა-ის კატალიზური აქტიურობა შეიძლება აიხსნას პროტონიზაციის რეაქციის შედეგად ხსნარში დენა-ის პროტონირებული ფორმის წარმოქმნით [1].



ელექტროქიმიურ აქტიურობას ამჟღავნებს პროტონირებული ფორმა, რომელიც წარმოიქმნება (2) რეაქციის მიხედვით. პროტონირებული ფორმა აღდგენის პროცესში გადადის დაუმუხტავი ნაწილაკის ფორმაში (3), რომელიც შემდეგ შედის ბიმოლეკულურ ურთიერთქმედებაში (4) კატალიზატორის რეგენერაციით და წყალბადის გამოყოფით:

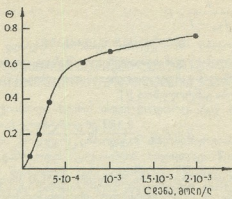


ზღვრული დენის კატალიზურ ბუნებაზე მიუთითებს პირდაპირ პროპორციული დამოკიდებულების არ არსებობა ზღვრულ დენსა და ვერცხლისწყლის სვეტის სიმაღლის ან ამ დამოკიდებულებების კვადრატულ ფესვებს შორის.

დენა-ის თანაობისას წყალბადის გამოყოფის ტალღის კატალიზურ ბუნებაზე მიუთითებს აგრეთვე ტემპერატურული კოეფიციენტის მნიშვნელობები, რომელიც არის უფრო მაღალი (2,1%/°C), ვიდრე ეს შეეხება დიფუზური პროცესით განპირობებულ დენებს (1,18%/°C H₂-ის გამოყოფისათვის) [1].



პოლაროგრაფულმა და ტევადურმა მონაცემებმა შესაძლებლობა მოგვცა განგვესაზღვრა ვერცხლისწყლის წვეთის ზედაპირის შვესების მნიშვნელობები დენა-ის შემთხვევაში (სურ.2).



სურ.2. ვერცხლისწყლის მწვეთავი ელექტროდის ზედაპირის დენა-ით შვესების ხარისხის დამოკიდებულება დენა-ის კონცენტრაციისაგან.

ვერცხლისწყალზე წყალბადის გამოყოფის რეაქციის სიჩქარის კატალიზური ეფექტი შეინიშნება $\Theta = 0,9$ -მდე.

წყალბადის გამოყოფის პროცესის ჯამური სიჩქარე შეიძლება განისაზღვროს (2) ან (4) რეაქციით. ზღვრული დენის შემთხვევაში, როცა ელექტროქიმიური რეაქციის სიჩქარე საკმარისად დიდი ხდება და ელექტროდზე განიშუბტება ელექტროდის ზედაპირთან მყოფი პროტონირებული კატალიზატორის ყველა ნაწილაკი. კატალიზური ტალღის სიმაღლე განისაზღვრება პროტონირებული ნაწილაკების წარმოქმნის სიჩქარით.

წყალბადის გამოყოფის პროცესის მალიმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს რეაქციის წინმსწრაფი პროტონიზაცია, რის პირდაპირ დადასტურებასაც წარმოადგენს ხსნარის pH -ისა და ბუფერული ტევადობისაგან ტალღის სიმაღლის დამოკიდებულება. I_{lim} სიდიდის შემცირება ხსნარის pH -ის გაზრდით და ბუფერული ტევადობის შემცირებით განპირობებულია რეაქცია (2)-ის წონასწორობის გადახრით დენა-ის არაპროტონირებული ფორმის წარმოქმნის მიმართულებით.

თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი

შემოსულია 23.06.1998

О.А.ГАБРИЧИДЗЕ, В.В.ШАВГУЛИДЗЕ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ N,N- ДИЭТИЛНИКОТИНАМИДА (КОРДАМИНА)

Резюме

Обнаружены и исследованы каталитические волны выделения водорода в растворах кордамина. Для выявления природы обнаруженных волн были изучены зависимости предельного тока волны выделения водорода от концентрации лиганда, высоты ртутного столба, температуры, pH и буферной емкости фонового электролита.

Установлено, что каталитический эффект выделения водорода имеет
объемный характер.



O.A. GABRICHIDZE, B.B. SHAVGULIDZE

CATALYTIC WAVES OF HYDROGEN EMISSION IN N,N - DIETELNIKOTINAMID (CORDIAMIN) SOLUTIONS

Summary

Catalytic waves of hydrogen emission in the cordiamin solutions has been discovered and investigated. For investigation of features of revealed waves, interdependence of marginal electricity of hydrogen emission wave with concentration of liganda, hight of mercury column, temperature, pH and buffer volume of beckground solution of electrolyte has been studied. It was established that catalytic effect of hidrogen emission has a superficial character.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

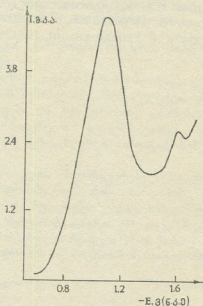
1. *Майрановский С.Г.* Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966, с. 213-214, 226-230.
2. *Майрановский С.Г.* Успехи химии, 1984, т. 33, 1, с. 75.

ო. ბაბურიძე, ვ. შამგულაძე

წყალბადის კატალიზური დენები ნიკელის კომპლექსური ნაერთების
 ხსნარებში N,N-დიმთილნიკოტინამიდთან (კორდიამიდთან)

შრომა [1]-ში ჩვენს მიერ ნაჩვენებია იყო, რომ დიმთილნიკოტინამიდი (დენა) ვერცხლისწყლის მწვეთავ ელექტროდზე იწვევს წყალბადის კატალიზურ გამოყოფას. ცნობილია ასევე, რომ ნიკელის იონების თანაობისას კატალიზატორის კატალიზური მოქმედება ძლიერდება [2].

პოლაროგრაფიულ კვლევებს ვატარებდით პოლაროგრაფ ПУ-1-ზე ვერცხლისწყლის მწვეთავ ელექტროდზე (კაპილარის მახასიათებლები $m = 1,23$ მგ/წმ; $t = 1,55$ წმ;) თერმოსტატირებულ უჯრედში ნაჭერი კალომელის ელექტროდით.



სურ.1. წყალბადის კატალიზური გამოყოფის ტალღა სისტემაში
 $0,1M NaClO_4 + 10^{-3}N NiCl_2 + 0,1 M$ დენა

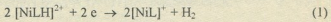
სურ.1-ზე მოტანილია დენა-თან ნიკელის კომპლექსური ნაერთის მრუდი. 0,8-1,23 პოტენციალის უბანში წარმოიქმნება ტალღა, რომელსაც აქვს წყალბადის კატალიზური ტალღის ბუნება. იონური ძალის გადიდებით ტალღის სიმაღლე მცირდება. ხსნარის ბუფერული ტევადობის გაზრდით დენის ძალა იზრდება რაღაც ზღვრამდე. ვერცხლისწყლის სვეტის გადიდება იწვევს ტალღის უმნიშვნელო შემცირებას. ტემპერატურული კოეფიციენტი მერყეობს 0.6 + 1.2%-ის ფარგლებში 1°C-ზე; ლიგანდის მულტივი კონცენტრაციის დროს ზღვრული დენი იზრდება ნიკელის კონცენტრაციის გაზრდით. იგივე დამოკიდებულება შეინიშნება ლითონის



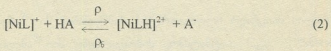
იონისა და ლიგანდის შებრუნებული თანაფარდობისას. ლიგანდის სიჭარბისას შეინიშნება ხაზოვანი დამოკიდებულება Ni (II)-ის კონცენტრაციისაგან. ტალღური ფორმა, მისი დაბალი ტემპერატურული კოეფიციენტი, ზღვრული დენის იონური ძალისაგან დამოკიდებულება საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ დასკვნა, რომ წყალბადის კატალიზური გამოყოფის მექანიზმში გარკვეულ როლს ასრულებს კატალიზატორის ადსორბცია.

როცა $pH < pK_{NH}$ დენა-ს შეუძლია წარმოქმნას ნიკელის იონებთან კომპლექსები. მკვეთრი დისოციაციის კონსტანტა ასეთი ნაწილაკისა NH_4^+ - ჯგუფის მიხედვით მეტია, ვიდრე არაკოორდინირებული ლიგანდის. ამიტომ მკვეთრ ხსნარებში, მაშინ როცა $pH > pK_{NH}$ პროტოლიტურ წონასწორობაში შეიძლება იმყოფებოდნენ ნიკელის დენა-თან პროტონირებული და არაპროტონირებული კომპლექსები.

მაირანოვსკის [3] წარმოდგენების მიხედვით კატალიზური ტალღა შეიძლება გამოწვეული იყოს კომპლექსის პროტონირებული ფორმის განმუხტვით, რომელიც მიდის შემდეგი ჯამური რეაქციით:



კატალიზური დენის პროტონის დონორებისაგან დამოკიდებულების ხასიათი მიუთითებს იმაზე, რომ პროცესის მალიმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს NiL^{2+} პროტონიზაციის რეაქცია, რის შედეგადაც რეგენერაციას განიცდის კატალიზატორის ელექტროაქტიური ფორმა



О.А.ГАБРИЧИДЗЕ, В.В.ШАВГУЛИДЗЕ
**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ВОДОРОДА В РАСТВОРАХ
 КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ С N,N-
 ДИЭТИЛНИКОТИНАМИДОМ (КОРДАМИНОМ)**

Резюме

В работе исследовано полярографическое поведение комплексных соединений никеля с N,N - диэтилникотинамидом.

Установлено каталитическое выделение водорода, вызываемое комплексными соединениями никеля с N,N - диэтилникотинамидом. Исследована зависимость каталитического тока выделения водорода от концентрации N,N- диэтилникотинамида, ионов никеля, температуры, высоты ртутного столба и pH раствора.



**CATALYTIC WAVES OF HYDROGEN IN SOLUTION OF COMPLEX
COMPOUNDS OF NICKEL WITH N,N - DIETILNICKOTINAMID
(CORDIAMIN)**

Summary

Polarographic behavior of complex compounds of nickel with N,N-dietilnickotinamid has been investigated in the scientific work.

Catalytic emission of hydrogen caused by the complex compounds of nickel with N,N - dietilnicotinamid has been established.

Interdependence of catalytic electricity of hydrogen emission with concentration of N,N-dietilnikotinamid, ions of nickel, temperature, hight of mercury column and pH of solution has been investigated.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Габричидзе О.А.* Сообщения АН ГССР, 1985, 120, 1.
2. *Торопова В.Ф.* Ж. аналит. химии, 1967, 22, 1264.
3. *Майрановский С.Г.* Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966, с.31.

შპა 541.135.3

ო. ბაბრიჩიძე, ვ. შავჭავჭავაძე

პოლაროგრაფული კატალიზური წინატალღების გუნება სისტემაში
 ნიკელი (II)-N, N-დიეთილნიკოტინამიდი (კოფდინამინი)

N,N-დიეთილნიკოტინამიდის (დენა) შეყვანა ხსნარში, რომელიც შეიცავს ნიკელის იონებს, გარკვეულ პირობებში იწვევს პოლაროგრაფული კატალიზური წინატალღის წარმოქმნას (სურ. 1).

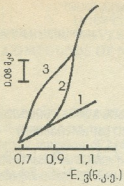
დენა-თან ნიკელ (II)-ის კომპლექსწარმოქმნის მექანიზმის რაოდენობრივი შესწავლის მიზნით გამოყენებული იქნა წინმსწრები რეაქციით განპირობებული ზღვრული კატალიზური დენის განტოლება [1], რომელსაც ნიკელ(II)-ის და დენა-ის დაბალი კონცენტრაციების დროს შემდეგი სახე აქვს:

$$\frac{i_d \left(\frac{\bar{a}Ni^{2+}}{\bar{a}Ni_{დენა}^{2+}} K_1^1 + C_{დენა}^1 \right)}{i_{\infty} - i_d} = \frac{2Fq}{\bar{a}Ni_{დენა}^{2+}} K_{So}^1 K_1^1 \Gamma_{დენა} \cdot \left(-\Psi_1 \frac{2F}{RT} \right) \quad (1)$$

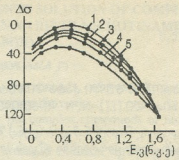
სადაც, K_{So}^1 - $Ni_{დენა}^{2+}$ -ის წარმოქმნის ჰეტეროგენული რეაქციის სიჩქარის კონსტანტაა, K_1^1 - $Ni_{დენა}^{2+}$ -ის უმდგრადობის კონსტანტაა, $C_{დენა}^1$ - ხსნარის მოცულობაში დენა-ის წონასწორული კონცენტრაციაა, $\Gamma_{დენა}$ - აღსორბირებული დენა-ის კონცენტრაციაა i_d -ის შესაბამის პოტენციალზე, Ψ_1 - პოტენციალია ჰელმჰოლცის სიბრტყეში ელექტროდის იმ პოტენციალზე, რომელიც შეესაბამება i_d -ს \bar{a} - ილკოვიჩის მუდმივაა. დანარჩენი აღნიშვნები საყოველთაოაა მიღებული პოლაროგრაფიასა და ელექტროქიმიაში. $Ni_{დენა}^{2+}$ კომპლექსის უმდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობა აღებულ იქნა შრომებიდან [2,3].

ვინაიდან განხილულ კატალიზურ რეაქციაში მონაწილეობას იღებს ელექტროდზე აღსორბირებული ლიგანდი, კინეტიკურ ანალიზში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ორმაგი ელექტრული შრის აღნაგობა, მათ შორის Ψ_1 - პოტენციალის მნიშვნელობა. Ψ_1 პოტენციალის მნიშვნელობები $NaClO_4$ -ის სხვადასხვა კონცენტრაციების (0,1+1,0 მოლი/ლ) დროს მოცემულია შრომაში [4]. უნდა აღინიშნოს, რომ გამოყენებული ლიგანდი-კატალიზატორი, როგორც წესი, არ ახდენს გავლენას Ψ_1 პოტენციალის მნიშვნელობაზე, ვინაიდან მისი კონცენტრაცია ფონის ელექტროლიტის კონცენტრაციასთან შედარებით უმნიშვნელოა.

(1) განტოლებაში შემავალი დანარჩენი აღსორბეული პარამეტრების მნიშვნელობების გასაგებად შევისწავლეთ დენა-ის აღსორბევა ვერცხლისწყლის ელექტროდზე. KCl-ის 0,1 მოლური ხსნარის ელექტროკაპილარული მაქსიმუმის (426,2 დინი/სმ) გამოყენებით გადავიანგარიშეთ ექსპერიმენტით მიღებული მონაცემები ზედაპირულ დაქიმულობაზე მე-[5] შრომაში მოცემული ფორმულის



სურ. 1. პოლაროგრაფული კატალიზური წინატალა ხსნარში: 0,1 მოლი NaClO_4 ; $5,0 \cdot 10^{-3}$ მოლი $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $2,0 \cdot 10^{-4}$ მოლი დენა (250°C), $m=1,23$ მგ/წმ, $t_1=1,55$ წმ ($\tau=0,9$).

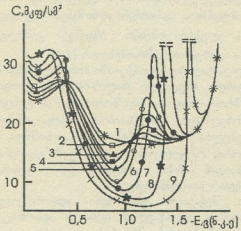


სურ. 2. ელექტროკაბილარული მრუდი 0,1 მოლი NaClO_4 -ის ხსნარში დენა-ის თანაობისას (მოლი/ლ): 1 - 0; 2 - 10^{-3} ; 3 - $5 \cdot 10^{-3}$; 4 - 10^{-2} ; 5 - 0,1.

მიხედვით. ამ გზით 1-E დამოკიდებულებების ნაცვლად მივიღეთ σ -E დამოკიდებულება (სურ. 2), საიდანაც გათვლილი იქნა დენა-ის ადსორბციული პარამეტრები.

ჯიბსის განტოლების [6] გამოყენებით ნაპოვნი იქნა ადსორბირებული დენა-ის რაოდენობა ელექტროდის ზედაპირის მონოფენოვანი დაფარვის პირობებში $\Gamma_{ad} = 2,9 \cdot 10^{-10}$ მოლი/სმ²; იმავე ხსნარში (0,1 M NaClO_4) დენა-ის მაქსიმალური ადსორბციის პოტენციალი $E_{ad} = -0,50$ (ნაჯ.კ.ე.)

დიფერენციალური ტევადობის მრუდები გადაღებულ იქნა პოლაროგრაფულად სინუსოიდალური დენის ზედღებით (25 ჰც და 5 მვ) და ტევადური მდგენელის ფიქსაციით (სურ.3)



სურ. 3. ვერცხლისწყლის ელექტროდის C-E მრუდები 0,1 მოლ/ლ NaClO_4 -ის ხსნარში დენა-ის თანაობისას (1) (მოლ/ლ): 10^{-4} (2); $3 \cdot 10^{-4}$ (3); $5 \cdot 10^{-4}$ (4); $7 \cdot 10^{-4}$ (5); 10^{-3} (6); $2 \cdot 10^{-3}$ (7); $8 \cdot 10^{-3}$ (8); $6 \cdot 10^{-2}$ (9).



როგორც სურ.3-დან ჩანს, დენა-ის აღსორბცია იწვევს ტევადობის შემცირებას მუხტის ნულოვანი პოტენციალის უბანში, ხოლო უფრო უარყოფითი პოტენციალებისას C-E მრუდებზე წარმოიქმნება მაქსიმუმები. მაქსიმუმების სიმაღლე დენა-ის კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება და გადაადგილდება უფრო უარყოფითი პოტენციალების მიმართულეებით.

C-E-მრუდებიდან ნაპოვნი იქნა აღსორბირებული დენა-ით ელექტროდის შევსების ხარისხის (θ) დამოკიდებულება პოტენციალთან, რითაც განვსაზღვრეთ დენა-ის აღსორბციული მახასიათებლები. აღმოჩნდა, რომ $E_{\text{ნაჯ}}$ -ზე დენა-ის აღსორბცია ემორჩილება ლენგმიურის იზოთერმას აღსორბციული მახასიათებლით $B_0 = 870$ ლ/მოლი.

დენა-ის ერთი მოლეკულის მიერ ელექტროდის ზედაპირზე დაკავებული ფართი $S_{\text{ნაჯ}} = \frac{1}{N_{\text{ავ}} \Gamma_{\text{ნაჯ}}} = 57(\text{\AA})^2$ დენა-ის აღსორბციული მუდმივა $K_{\text{დენა}} = 10^3 \cdot B_0 \Gamma_{\text{ნაჯ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ სმ,

(ზოგიერთ შემთხვევაში კატალიზური დენის განტოლებაში Γ ნაცვლად ჩასმულია K_d).

(1) განტოლებას შეიძლება მივცეთ შემდეგი სახე: (2)

$$Y = a \cdot \frac{C_{\text{დენა}}}{i_d (K_1^1 + C_{\text{დენა}})} \quad (1)$$

$$a = 0,886 (t_1/D)^{1/2} \cdot K_1^1 \cdot K_{\text{დენა}} \cdot \exp \left[\frac{-2F\Phi_1}{RT} \right] C_{\text{დენა}} \quad (4)$$

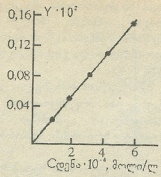
სადაც, $t_1 = 1.55$ წმ; $D_{\text{Ni}^{2+}} = 4,5 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ; $K_1^1 = 3,02 \cdot 10^{-2}$; $\Phi_1 = 0,0843$ ვ 0,1M NaClO₄-ში; $F=96500$ კულ/მოლი ეკვ.; $R=8,317 \cdot 10^7$ ერგი/მოლ. გრად; $T=298^{\circ}\text{K}$

ცხრილი 1

პოლაროგრაფულ-კატალიზური პროცესის კინეტიკური პარამეტრები სისტემაში 0,1 მოლი NaClO₄ + 5·10⁻⁵ მოლი Ni(NO₃)₂·x მოლი დენა ($\Gamma_{\text{დენა}} = 0,24$ მკა)

$C_{\text{დენა}}$, მოლი	i_d (E=0,9 ვ)	$\frac{i_d (K_1^1 + C_{\text{დენა}})}{(i_d - i_d)}$
$5 \cdot 10^{-5}$	0,054	0,01089
$1 \cdot 10^{-4}$	0,087	0,02253
$2 \cdot 10^{-4}$	0,123	0,04616
$4 \cdot 10^{-4}$	0,136	0,0986
$6 \cdot 10^{-5}$	0,170	0,1565

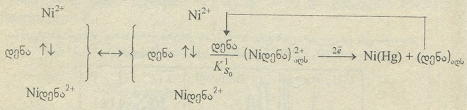
ექსპერიმენტის შედეგები მოტანილია ცხრ. 1-ში. ცხრ. 1-ის მონაცემების საფუძველზე აგებული დამოკიდებულება წარმოდგენილია სურ. 4-ზე. როგორც სურ. 4-დან ჩანს, ექსპერიმენტული მონაცემები შესაბამისობაშია (1) და (2) განტოლებებთან. სურ. 4-დან ნაპოვნი a-ს მნიშვნელობის (a=250) ჩასმით მე-4 განტოლებაში, გათვლილი იქნა დენა-თან ნიკელ(II)-ის კომპლექსის წარმოქმნის ჰეტეროგენულ-ზედაპირული რეაქციის სიჩქარის მუდმივა $K^1_{\text{სო}}$, რომლის მნიშვნელობაც აღმოჩნდა $K^1_{\text{სო}} = 6,37 \cdot 10^4$ ლ/მოლი.წმ-ის ტოლი.



სურ. 4. Y-ის დამოკიდებულება დენა-ის კონცენტრაციასზე; (1) და (2) განტოლებების შემოწმება (5,0 · 10⁻³ მოლი/ლ Ni(NO₃)₂; 0,1 მოლი/ლ NaClO₄; 25°C)

მაშასადამე, სისტემაში ნიკელ(II)-დენა, პოლაროგრაფულ-კატალიზური რეაქცია ლოკალიზებულია ელექტროდის ზედაპირზე. ამასთანავე, უნდა აღინიშნოს, რომ პოლაროგრაფულად აქტიური კომპლექსი (Niდენა)²⁺ თავისი ბუნებით განსხვავდება შესაბამისი კომპლექსისაგან, რომელიც ადსორბირდება ვერცხლისწყალზე ხსნარის მოცულობიდან.

პარალელური ჰეტეროგენულ-ზედაპირული რეაქციების კონცეფციის საფუძველზე დადგინდა იქნა, რომ სისტემაში, ნიკელ(II)-დენა, კომპლექსწარმოქმნის ელექტროდული რეაქციები აღიწერება სქემით:



თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი

შემოსულია 23.06.1998

О.А. ГАБРИЧИДЗЕ, В.В. ШАВГУЛИДЗЕ

**ПРИРОДА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕДВОЛН
В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ(II)-N,N-ДИЭТИЛНИКОТИНАМИД
(КОРДАМИН)**

Резюме

С целью количественного изучения механизма комплексообразования никеля(II) с N,N-диэтилникотинамидом было использовано уравнение предельного каталитического тока, обусловленное предшествующей химической реакцией.

Изучено адсорбционное поведение ДЭНА на ртутном электроде и рассчитаны адсорбционные параметры. Использованием найденных

адсорбционных и кинетических данных установлено, что в системе никель(II)-ДЭНА каталитическая реакция локализована на поверхности электрода.

O. A. GABRICHIDZE, V. V. SHAVGULIDZE

THE NATURE OF POLAROGRAPHICAL CATALYTIC CURRENTS IN SYSTEM OF NICKEL(II)-DIETHYLNICOTINAMID (CORDIAMIN)

Summary

The mechanism of complexformation of nickel(II) with diethylnicotinamid (DENA) was quantitatively investigated.

It was established that catalytic currents have superficial character. It means, that it is caused by catalizator's adsorbtion on surface of electrodes.

That's why, the process of adsorbtion DENA on mercurial electrode was studied.

It was proved that catalytic reaction in system nickel(II)-DENA is located on the surface of electrode.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии. М.: Химия, 1980, с. 86.
2. Хакимов Х.Х., Азизов М.А., Хакимова К.С. Журн. неорган. химии, т. 16, вып. 6, 1971, с. 371.
3. Шавгулидзе В.В., Чагунова М.Р. Электрохимия, т. 25, вып. 3, 1989, с. 429
4. Yamaoka H. J. Electroanal. Chem., v. 25, N3, 1970, p. 321.
5. Kemula W., Jęstie Z., Galus Z. J. Electroanalit. chem., v.10, N387, 1965, p. 95.
6. Russell C.D. J. Electroanalit. Chem., v.6, N486, 1963, p. 183.

მ.შანგიძე, კ.შაცავია, მ.რუსაძე, ლ.შანგიძე, ა.ფიჭივანი

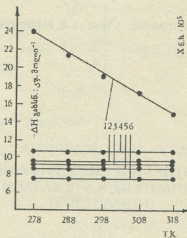
**ქსენონის ხსნადობა და გახსნის სითბური ეფექტები ინდივიდუალურ
 გამსხნელებში, ხსნადობის კორელაციური დამოკიდებულება
 გამსხნელების კრიტიკულ პარამეტრებთან**

ხსნართა გამოკვლევაში მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია კეთილშობილი გაზების ხსნადობის პროცესების შესწავლას თხევად გამხსნელებში. მიღებული მონაცემები გვაძლევს საშუალებას ვიმსჯელოთ მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედებებზე და სტრუქტურათა თავისებურებებზე როგორც ინდივიდუალურ გამხსნელებში, ისე შერეულ და ელექტროლიტურ ხსნარებში.

გაზების სოლვატაციის პროცესების გამოკვლევისას ეფექტურია ხსნადობისა და კალორიმეტრული განსაზღვრის მეთოდები. მათი ერთობლივი გამოყენება იძლევა საშუალებას განვსაზღვროთ გაზის მოლეკულების სოლვატაციის თერმოდინამიკური მახასიათებლები მაღალი სიზუსტით.

სპეციალურ დანადგარზე განვსაზღვრეთ კეთილშობილი გაზის-ქსენონის გახსნის სითბური ეფექტები და ხსნადობა წყალში, მეთანოლში, ეთანოლში, 1-პროპანოლში, 1,2-ეთანდიოლში (ეთილენგლიკოლი), 1,2-პროპანდიოლში (1,2-პროპილენგლიკოლი) ტემპერატურულ ინტერვალში 278±318 K (5°+45°C) [1].

სურ.1 და ცხრილ 1-ში მოყვანილია ქსენონის გახსნის სითბური ეფექტები ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით $\Delta H_{\text{გახსნ}}^0 = f(T)$. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ქსენონის



ნახ.1. ქსენონის გახსნის სითბური ეფექტები:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1) - H ₂ O | 4) - H-C ₃ H ₇ -OH |
| 2) - CH ₃ OH | 5) - CH ₂ OHCH ₂ OH |
| 3) - C ₂ H ₅ OH | 6) - CH ₂ OH(CH ₂ OH)CH ₃ |



სოლვატაციის პროცესი მოცემულ ტემპერატურულ ინტერვალში ეგზოთერმულია და მიმდინარეობს სითბოს გამოყოფით ყველა საკვლევ გამხსნელებში. ამასთან შეიძლება, რომ წყალი საგრძნობლად განსხვავდება სხვა გამხსნელებისაგან, როგორც სითბური ეფექტების ($\Delta H^0_{\text{გამხსნ.}}$) აბსოლუტური მნიშვნელობებით, ასევე ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ხასიათით.

მიღებული შედეგები შეიძლება აიხსნას შემდეგი წარმოდგენებიდან გამომდინარე. გაზის გახსნა სითხეში მოიცავს სამ სტადიას: I-საპირო ზომის ღრუს (სიცარიელე) წარმოქმნა, II-გაზის მოლეკულების გადასვლა წარმოქმნილ ღრუებში და III-გარემომცველ მოლეკულებთან ურთიერთქმედება. ყველა სტადიის ენტალპიის ცვლილებათა ჯამი წარმოადგენს გაზის გახსნის სითბურ ეფექტს სითხეში ($\Delta H^0_{\text{გამხსნ.}}$) [1,2].

წყლის სტრუქტურა განისაზღვრება წყალბადური ბმების სივრცული ბადით, დამახასიათებელი სიცარიელებით (ღრუ), რომლებშიც შეუძლიათ განთავსება გახსნილი გაზის მოლეკულებს. ღრუს წარმოქმნას წყალში თან ახლავს გამხსნელის მოლეკულების ტრანსლაციური (გადაცემითი) და რხევითი მოძრაობების შეზღუდვა, ე.ი. წყლის სტრუქტურის განმტკიცება. წყლის სტრუქტურის სტაბილიზაციას კეთილშობილი გაზის მოლეკულები იწვევენ არა მარტო წყალბადური ბმების განმტკიცებით, არამედ აგრეთვე მათი რიცხვის ზრდითაც. ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ხდება წყალბადური ბმების აუქსურული ბადის რღვევა, იკლებს წყალბადური ბმების რიცხვი, შესაბამისად მცირდება მზა ღრუების რაოდენობა გახსნილი გაზის მოლეკულების განსათავსებლად. აქედან გამომდინარე, ტემპერატურის ზრდასთან ერთად საპიროა დამატებითი ენერგეტიკული დანახარჯები გაზის მოლეკულების განსათავსებელი ღრუების წარმოსაქმნელად. რაც იწვევს გაზის გახსნის ეგზოთერმული სითბური ეფექტის შემცირებას. სითბური ეფექტები გაზის მოლეკულების გადასვლისას სითხის მოლეკულათა შორის ღრუებში და ურთიერთქმედება წყლის გარემომცველ მოლეკულებთან ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით უმნიშვნელოდ იცვლებიან, პირველ შემთხვევაში ეს დაკავშირებულია ტემპერატურის ერთტიპიურ გავლენაზე ქსენონის მოლეკულების სითბურ მოძრაობაზე გაზობრივ მდგომარეობაში და სითხის ღრუში, მეორე შემთხვევაში - ქსენონისა და წყლის მოლეკულების დისპერსიული ურთიერთქმედებით, რომელიც ტემპერატურაზე არ არის დამოკიდებული [1].

ამგვარად, ეგზოთერმული სითბური ეფექტის შემცირება ქსენონის წყალში გახსნისას ტემპერატურის ზრდასაგან დამოკიდებულებით აიხსნება: ქსენონის არაპოლარული მოლეკულის მასტაბილიზირებელი გავლენის შემცირებით წყლის წყალბადურ ბმებზე, ენერგეტიკული დანახარჯების გაზრდით ღრუების წარმოსაქმნელად წყალში და წყალბადური ბმების რღვევით.

სპირტის სტრუქტურა განისაზღვრება სხვადასხვა სახის ასოციაციების წარმოქმნით და მათ შორის არსებული ლოკალური გაუზშოვებებით, უკანასკნელთა რიცხვი მცირდება ტემპერატურაზე დამოკიდებული და ისინი საკმარისადაა კეთილშობილი გაზის მოლეკულების განსათავსებლად. ამ მიზეზის გამო ღრუს წარმოქმნისას სითბური ეფექტის ტემპერატურული კოეფიციენტი უმნიშვნელოა. სითბური ეფექტები გაზის მოლეკულის გადასვლისას გაზობრივი მდგომარეობიდან სითხის ღრუებში და ურთიერთქმედება გამხსნელის მოლეკულებთან, ზემოთგამოთქმული მიზეზების გამო ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით უმნიშვნელოდ იცვლებიან (იხე, როგორც წყლის შემთხვევაში) [1].

ამგვარად, ქსენონის სოლვატაცია ორგანულ გამხსნელებში შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგნაირად: გაზის მოლეკულა გამხსნელებში განთავსდება უკვე გამზადებულ ღრუებში, გამხსნელის მოლეკულების არაპოლარული ნაწილების, ორგანული რადიკალების გარემოცვაში და ღრუების რიცხვი ტემპერატურის



ცვლილებასთან არ არის კავშირში. გაზის მოლეკულის გახსნისას სამივე სტადიის-
 ღრუს წარმოქმნას, ქსენონის გადატანას გაზობრივი მდგომარეობიდან, დროულად
 გაზის მოლეკულის ურთიერთქმედებას დისპერსიული ძალებით გარემომცველ
 მოლეკულებთან - ტემპერატურული კოეფიციენტები არ გააჩნიათ, ამიტომ გაზის
 გახსნის სითბური ეფექტები ($\Delta H_{\text{გახს.}}$) ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით
 მნიშვნელოვნად არ იცვლებიან [1].

ც ბ რ ი ლ ი

ქსენონის გახსნის სითბური ეფექტები და ხსნადობა წყალში, ერთატომიან და
 მრავალატომიან სპირტებში სხვადასხვა ტემპერატურაზე

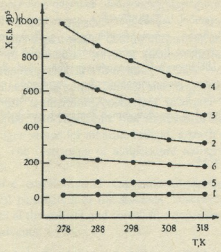
გამხსნელი	T, K	$-\Delta H_{\text{გახს.}}$ კჯ·მოლი ⁻¹	$X_{\text{გ.}} \cdot 10^5$ (ნაპერი ხსნარი)	$-\ln X_{\text{გ.}}$	$\ln \frac{P_{\text{გ.}} \cdot T_{\text{გ.}} \cdot P_{\text{გ.}} \cdot \Delta H_{\text{ორბიტლ.}}}{Z_{\text{გ.}}}$
წყალი H ₂ O	278	24,22	14,815	8,8173	21,3770
	288	21,52	10,517	9,1599	
	298	19,07	7,888	9,4476	
	308	17,25	6,210	9,6868	
	318	14,74	5,099	9,8839	
მეთანოლი CH ₃ OH	278	9,36	448,6	5,4068	19,8518
	288	9,32	395,0	5,5340	
	298	9,35	350,8	5,6527	
	308	9,35	313,6	5,7648	
	318	9,36	284,7	5,8615	
ეთანოლი C ₂ H ₅ OH	278	9,26	697,7	4,9651	19,6296
	288	9,42	616,2	5,0894	
	298	9,38	551,2	5,2008	
	308	9,29	498,5	5,3013	
	318	9,19	451,3	5,4008	
1-პროპანოლი 1-C ₃ H ₇ -OH	278	10,81	985,6	4,6197	19,5091
	288	10,74	866,0	4,7491	
	298	10,69	767,6	4,8697	
	308	10,61	689,9	4,9764	
	318	10,50	619,8	5,0835	
1-2-ეთანდიოლი- (ეთილენგლიკოლი) HO(CH ₂) ₂ OH	278	8,90	82,84	7,0960	20,4493
	288	8,85	74,38	7,2037	
	298	8,75	67,34	7,3032	
	308	8,67	61,36	7,3962	
	318	8,61	56,24	7,4833	
1,2-პროპანდიო- ლი(1,2-პროპი- ლენგლიკოლი) CH ₂ OH(CHOH)CH ₃	278	7,61	224,2	6,1004	20,1371
	288	7,55	202,4	6,2027	
	298	7,44	185,0	6,2926	
	308	7,40	169,1	6,3824	
	318	7,40	154,8	6,4708	

ქსენონის ხსნადობის განსაზღვრის მონაცემები გამოსახულია სურ.2 და
 მოყვანილია ცხრილში გახსნილი გაზის მოლური წილის სახით - $X_{\text{გ.}}$ - ნაჯერ
 ხსნარში. გაზის პარციალური წნევა ნაჯერი ხსნარის ზედაპირზე იყო სტანდარტული
 $- P_{\text{გ.ზის}} = 101,3 \text{ KP}_{\alpha} = 760 \text{ მმ. Hg}$ სეცტის = 1 ატმ.

გაზის ხსნადობის სიდიდის მიხედვით, როგორც სურ.2 ჩანს, გამხსნელები
 განლაგდებიან რიგში: 1-C₃H₇-OH > C₂H₅-OH > CH₃-OH > 1,2-C₃H₆(OH)₂ > 1,2-
 C₂H₄(OH)₂ > H₂O, საიდანაც ჩანს, რომ ქსენონის ხსნადობა იზრდება წყალბადის



ატომის ალკილის რადიკალით შეცვლისას, ალკილის რადიკალის ზომის ზრდესთან დაკავშირებით, ჰიდროქსილის ჯგუფის რიცხვის შემცირებისას, ტემპერატურის ზრდა ამცირებს ქსენონის ხსნადობას მოცემულ გამხსნელებში. ეს შემცირება უფრო მკვეთრად გამოხატული იმ გამხსნელებში, რომლებშიც ქსენონის ხსნადობა უფრო მაღალია [1].

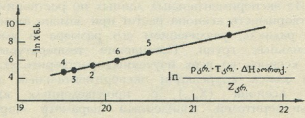


ნახ. 2. ქსენონის ხსნადობა ამავე გამხსნელებში - X_{სხ.} ტემპ. ინტერვალში: 278+318 K

მოცემულ ნაშრომში განხორციელდა ინდივიდუალურ გამხსნელებში გაზის ხსნადობის ექსპერიმენტალური მონაცემების კორელაციის ძებნა გამხსნელების სხვადასხვა ფიზიკო-ქიმიურ პარამეტრებთან დამოკიდებულებაში. უკეთესი აღმოჩნდა გაზის ხსნადობის დამოკიდებულება გამხსნელების კრიტიკულ პარამეტრებთან შემდეგი თანაფარდობით:

$$\ln \frac{\rho_{კრ} \cdot T_{კრ} \cdot P_{კრ} \cdot \Delta H_{აორთქლ.}}{Z_{კრ}}$$

სადაც $\rho_{კრ}$ - კრიტიკული სიმკვრივე, გ/სმ³; $T_{კრ}$ კრ-კრიტიკული ტემპერატურა, K; $P_{კრ}$ - კრიტიკული წნევა, ატმ; $Z_{კრ}$ - კუმშვადობის კრიტიკული კოეფიციენტი; $\Delta H_{აორთქლ.}$ - აორთქლების სითბო დუღილის ნორმალურ ტემპერატურაზე, კალ/მოლი [3].



ნახ. 3. ქსენონის ხსნადობის დამოკიდებულება გამხსნელის კრიტიკული პარამეტრებისაგან 298 K ტემპერატურაზე



სურ.3 ნაჩვენებია ამ დამოკიდებულების ხასიათი შესწავლილ სისტემებში 25°C ტემპერატურისათვის. ნაპოვნი პარამეტრის მიხედვით გამხსნელები კანონზომიერად განლაგებიან რიგში მათი სტრუქტურირების ზრდის მიმართულებით. ეს მიუთითებს, რომ მოცემული პარამეტრი ახასიათებს გამხსნელი ნივთიერებების შედარებით სტრუქტურირებას. ნაპოვნი დამოკიდებულება შეიძლება გამოვიყენოთ ქსენონის ხსნადობის საწინასწარმეტყველო სხვა გამხსნელებში [1].

ჩვენ ვიცი, რომ ქსენონი ურთიერთქმედებს გამხსნელის მოლეკულებთან მხოლოდ დისპერსიული ძალებით (სხვა ურთიერთქმედებები მას არ შეუძლია), და რადგან ხსნადობასა და გამხსნელების უნივერსალური პარამეტრების ნაპრავს შორის არსებობს ხაზობრივი დამოკიდებულება, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ კრიტიკული ტემპერატურის ზღვართან მიახლოებისას თხევადი ნივთიერებების მოლეკულები ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან მხოლოდ დისპერსიული ძალებით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ქუთაისის სამეცნიერო ცენტრი,
საქართველოს სუბტროპიკული მეურნეობის
ინსტიტუტის (სოხუმი-ქუთაისი)

შემოსულია 1.12.1997

М.Е.ЭБАНОИДЗЕ, К.М.ПАЦАЦИЯ, В.В.РУХАДЗЕ, Л.Е.ЭБАНОИДЗЕ,
А.М.ФИЗИЦКАЯ

**РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРЕНИЯ
КСЕНОНА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ,
КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ОТ
КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Резюме

В работе приведены экспериментальные данные по измерениям растворимости ($X_{н.р.}$) и тепловым эффектам растворения ($\Delta H^{\circ}_{р.с.}$) ксенона в индивидуальных растворителях (воде, метаноле, этаноле, 1-пропаноле, этиленгликоле и 1,2-пропиленгликоле) при $278+318\text{ K}(5^{\circ}-45^{\circ}\text{C})$.

Произведен анализ особенностей механизмов растворения ксенона в воде и органических растворителях. $\Delta H^{\circ}_{р.с.}$ в воде имеет высокий температурный коэффициент, а в органических растворителях он незначителен. Из экспериментальных данных по растворимости ($X_{н.р.}$) видно, что растворимость ксенона растет при замене атома водорода на алкильный радикал, увеличением его размера и уменьшением числа гидроксильных групп. Повышение температуры снижает растворимость ксенона во всех изученных растворителях. В работе осуществляется поиск корреляции экспериментальных данных по растворимости ксенона ($X_{н.р.}$) с произведением критических параметров растворителей. Найденный параметр характеризует относительную структурированность растворителя, и полученная корреляционная зависимость может быть использована для предсказания растворимости ксенона в других растворителях.



SOLUBILITY AND HEAT EFFICIENCY OF XENON SOLUTION IN INDIVIDUAL SOLVENTS, CORRELATIVE DEPENDANCE OF SOLUBILITY ON CRITICAL PARAMETERS OF THE SOLVENTS

Summary

This work represents experimental data by measuring solubility and heat efficiency of xenon solution in individual solvents (water, methanol, ethanol, 1-propanol, ethylenglicol, 1,2-propilenglicol) at 278-318 K (5-45⁰C).

Analysis of peculiarities of xenon solution mechanism are carried out in water and organic solvents (high temperature coefficient in water and negligible in organic solvents). Experimental data represents that increase of xenon solubility depends on substitution of hydrogen atoms for alkaline radical, growth of this radical and quantity of hydroxyl groups. The increasing of temperature reduces solubility of xenon in all investigated solvents.

This work realize correlation of experimental data by xenon solubility with production of critical parameters of the solvents. Discovered parameter characterized relative structureness of the solvent and correlative dependence prognosticates solubility of xenon in other solvents.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Эбаноидзе М.Е.* Дисс.канд.хим.наук. Иваново, ИХТИ, 1988.
2. *Эбаноидзе М.Е., Пророков В.Н., Крестов Г.А.* Изв.вузов. Химия и хим.технология, 1986, т.29, вып.8, с.122-124.
3. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982, 592 с.



ფიზიკური ქიმია

შპს 669.046.7174782787784:541.123

ჯ. ბაღდავაძე, ზ. ბაგელაშვილი, დ. ცაბატაშვილი, ი. ბატაშვილი, რ. ცხადაია

Al-Mn-Si-O-C სისტემის თერმოდინამიკური ანალიზი

აღნიშნულ სამუშაოში შესრულებულია Al-Mn-Si-O-C სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი შემდეგი კაზიმებისათვის:

1. Al_2O_3 - 80 მას.%; MnO - 5 მას.%; SiO_2 - 15 მას.%,
2. Al_2O_3 - 80 მას.%; MnO - 10 მას.%; SiO_2 - 15 მას.%,
3. Al_2O_3 - 60 მას.%; MnO - 20 მას.%; SiO_2 - 20 მას.%,
4. Al_2O_3 - 40 მას.%; MnO - 20 მას.%; SiO_2 - 40 მას.%,
5. Al_2O_3 - 40 მას.%; MnO - 40 მას.%; SiO_2 - 20 მას.%,

რომლის მონაცემებიც ლიტერატურაში არ მოიპოვება.

თერმოდინამიკური ანალიზი, რომელიც განსაზღვრავს ამ შედგენილობების წონასწორული მდგომარეობის მოდელირებას (სრული თერმოდინამიკური ანალიზი), შესრულებულია [1] სამუშაოში აღწერილი მეთოდის, ალგორითმის და საანგარიშო პროგრამების ეგმ-ზე გამოყენებით; ანგარიში ჩატარებულია პეგემ-ის ტიპის მანქანებზე ატმოსფერულ წნევაზე 1800-2600 K ტემპერატურულ შუალედში 50 K-ის ბიჯით.

Al_2Si , Al_2O_4C და $AlO \cdot Al_2O_3$ -ის თერმოდინამიკური ფუნქციების მნიშვნელობების უქონლობის გამო ჩვენს მიერ გათვლითი მეთოდებით განსაზღვრული იქნა ეს სილიციდები და მიღებული შედეგები შეტანილ იქნა თერმოდინამიკური მონაცემების ბანკში. ამან საშუალება მოგვცა უფრო სრულყოფილად ჩაგვეტარებინა Al-Mn-Si-O-C სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი.

შესაძლებელ კონდენსირებულ კომპონენტებად გათვალისწინებულია: Al, Mn, Si, C, $MnAl_6$, Mn_4Al_{11} , $MnAl_4$, Al_2Si , $MnSi$, Mn_5Si_3 , Mn_3Si , $MnSi_2$, Mn_3C , Mn_7C_3 , $Mn_{23}C_6$, Mn_5C_2 , Al_4C_3 , SiC , Mn_3AlC , Al_2OC , Al_4O_4C , Al_2O_3 , $AlO \cdot Al_2O_3$, MnO , SiO_2 , $MnAl_2O_4$, $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4 , Al_2SiO_5 , $Al_6Si_2O_{13}$, $Mn_2Al_4Si_3O_{12}$, $Mn_2Al_4Si_5O_{18}$, $MnAl_2Si_2O_8$; აირად კომპონენტებად: Ar, O, O_2 , O_3 , C, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO, CO_2 , C_2O , C_3O_2 , Si, Si_2 , Si_3 , SiO, SiO_2 , SiC, SiC_2 , Si_2C , Si_2C_2 , Si_3C , Al, Al_2 , AlO, AlO_2 , Al_2O , Al_2O_2 , AlC, AlC_2 , Al_2C_2 , Al_2O_3 , Mn, MnO.

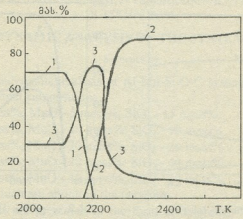
მივიჩნით, რომ თბევადი ლითონური ხსნარი წარმოიქმნა ალუმინის, მანგანუმის, სილიციუმის, ალუმინის სილიციდის, მანგანუმის სილიციდების, ალუმინიდების და კარბიდების ურთიერთშერევით დახსნადობით, ხოლო წილური - მსგავსად ლითონურისა მანგანუმის, სილიციუმის, ალუმინის ოქსიდებისა, მანგანუმის და ალუმინის სილიკატების და ალუმინატებისაგან.

სრული თერმოდინამიკური ანალიზის შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით.

ნახ.1-ზე ნაჩვენებია 1 კაზმის კონდენსირებული ფაზების (წილის ნაღობი, ლითონური ხსნარი და კონდენსირებული ნახშირბადი) ფარდობა 2000-2600 K ტემპერატურულ შუალედში. ყველა კაზმისათვის ~2100 K-ზე იწყება წილის



რაოდენობის მკვეთრი შემცირება, რომელიც 2200 K-ზე მთლიანად ქრება. პირველი ლითონური ხსნარის რაოდენობა აღნიშნულ ტემპერატურულ ზღვრებში უწყვეტად იზრდება. მისი გამოყოფის ტემპერატურა დამოკიდებულია კაზმის შედგენილობაზე და 1-5 კაზმისათვის ტოლია ~2175, ~2075, ~1975, ~1925 და < 1600 K. ამავე დროს აღსანიშნავია, რომ ლითონური ხსნარის რაოდენობა ყველა კაზმისათვის მკვეთრად იზრდება ~2100 - 2300 K ტემპერატურულ შუალედში.



ნახ.1.1 კაზმის კონდენსირებული ფაზების (წილის ნაღვნი - 1, ლითონური ხსნარი - 2, კონდენსირებული ნახშირბადი - 3), ფარდობა 2000-2600K ტემპერატურულ შუალედში.

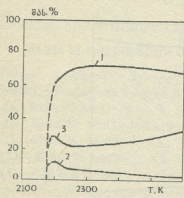
როგორც ანგარიშმა აჩვენა, კონდენსირებული ნახშირბადი სხვადასხვა კაზმებისა და ტემპერატურულ ზღვრებში წარმოდგენილია C, SiC და Al₄O₄C-ს სახით:

- 1 კაზმისათვის - 2000 - 2100 K (SiC,C); 2100 - 2250 K (SiC,C, Al₄O₄C); 2250 - 2300 K (Al₄O₄C,C); 2300 - 2600 K (C).
- 2 კაზმისათვის - 2000 - 2100 K (SiC, C); 2100-2200 K (SiC, C, Al₄O₄C); 2200 - 2250 K (Al₄O₄C, C); 2250 - 2600 K (C).
- 3 კაზმისათვის - 2000 - 2150 K (SiC, C); 2150 - 2250 K (Al₄O₄C, C); 2250-2600 K (C).
- 4 კაზმისათვის - 2000 - 2200 K (Si, C); 2200-2600 K (SiC);
- 5 კაზმისათვის - 2000 - 2100 K (SiC, C); 2100- 2600 K (C).

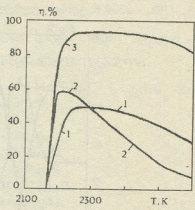
ლითონური ხსნარის შედგენილობის ცვლილება 2100-2600 K ტემპერატურულ შუალედში 1 კაზმისათვის (ნახ.2), რომლისთვისაც ხსნარში ალუმინი, მანგანუმი და სილიციუმი შეიმჩნევა 2150-2250 K. 2 კაზმისათვის აღნიშნული ლითონები გამოიყოფა 2050-2100 K ტემპერატურულ ზღვრებში. 3,4,5 კაზმისათვის Mn და Si შესაბამისად გამოჩნდება 1950, 1900 K-ზე და 1600 K-ის ქვემოთ, ხოლო ალუმინი ~2000 K-ზე. აღნიშნულ ტემპერატურულ შუალედში ყველა კაზმისათვის მანგანუმის კონცენტრაცია ხსნარში მკვეთრად იკლებს ~2200-2250 K-მდე, ხოლო შემდგომ მცირედ ეცემა. სილიციუმი მცირედ იკლებს იმავე ტემპერატურულ შუალედში და შემდგომი ტემპერატურის ზრდით მისი რაოდენობა ხსნარში იმატებს. ალუმინის კონცენტრაცია ყველა კაზმისათვის იზრდება მკვეთრად და 1, 2 კაზმისათვის მაქსიმუმს აღწევს 2300 K-ზე (72 მას.%), ხოლო 3, 4, 5 კაზმისათვის ~2450 K-ზე შესაბამისად ~58, ~42 და ~42 მას.%. აღნიშნული კანონზომიერება ალუმინისათვის



განპირობებულია მისი აორთქლებით. რაც შეეხება მანგანუმს, მისი მნიშვნელოვანი შემცირება გარკვეულ ტემპერატურულ ინტერვალში შესაძლებელია ანთხანას (ხსნარში) ალუმინის კონცენტრაციის გაზრდით, ხოლო უფრო მაღალ ტემპერატურებზე მანგანუმის აორთქლებით. სილიციუმის რაოდენობის ზრდა ხსნარში კი გამოწვეულია უნდა იყოს მანგანუმისა და ალუმინის აორთქლებით.



ნახ.2.1 კაზმის ლითონური ხსნარის შედგენილობა: 1-3- [Al], [Mn], [Si].



ნახ.3. ალუმინის (1), მანგანუმის (2) და სილიციუმის (3) გამოსავალი (η) ლითონურ ხსნარში 1 კაზმისათვის.

ნახ.3-ზე ნაჩვენებია მანგანუმის, სილიციუმის და ალუმინის გამოსავალი (η) 2100-2600 K ტემპერატურულ შუალედში და მათი ამ სილიდის მაქსიმალური მნიშვნელობა შესაბამისად აღინიშნება 1 კაზმისათვის 2200 K (58 მას.%), 2250 K (94 მას.%), 2200 K (50 მას.%), 2 კაზმისათვის 2150 K (52 მას.%), 2150 K (94 მას.%), 2200 K (47 მას.%), 3 კაზმისათვის 2200 K (61 მას.%), 2250 K (94 მას.%), 2250 K (62 მას.%), 4 კაზმისათვის 2200 K (70 მას.%), 2400 K (69 მას.%), 2300 K (70 მას.%), 5 კაზმისათვის 2100 K (73 მას.%), 2100 K (95 მას.%), 2200 K (64 მას.%)

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფ.თავაძის სახ. მეტალურგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 25.09.1997

დ.ი.ბაგდავაძე, გ.გ.გველესიანი, დ.შ.ცაგარეიშვილი, ი.ბ.ბარათაშვილი, რ.ა.ცხადაია

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Al-Mn-Si-O-C

Резюме

С применением ЭВМ проведен полный термодинамический анализ системы Al-Mn-Si-O-C для пяти составов шихт:

1. Al₂O₃ - 80 мас.%; MnO - 5 мас.%; SiO₂ - 15 мас.%.
 2. Al₂O₃ - 80 мас.%; MnO - 10 мас.%; SiO₂ - 10 мас.%.
 3. Al₂O₃ - 60 мас.%; MnO - 20 мас.%; SiO₂ - 20 мас.%.
 4. Al₂O₃ - 40 мас.%; MnO - 20 мас.%; SiO₂ - 40 мас.%.
 5. Al₂O₃ - 40 мас.%; MnO - 40 мас.%; SiO₂ - 20 мас.%.
 сведения о которых в литературе отсутствуют.



Основные результаты представлены в виде диаграмм. Для всех составов определены соотношения конденсированных фаз (состав шлака, металлический раствор, конденсированный углерод), состав металлического раствора, извлечение марганца, кремния и алюминия в температурном интервале 2000-2600 К.

J.BAGDAVADZE, G.GVELESIANI, D.TSAGAREISHVILI, I.BARATASHVILI,
R.TSKHADAYA

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SYSTEM Al-Mn-Si-O-C

Summary

Complete thermodynamic analysis of Al-Mn-Si-O-C system is conducted by using computer for 5 different compositions:

1. Al₂O₃ - 80 mass%; MnO - 5 mass%; SiO₂ - 15 mass%.
2. Al₂O₃ - 80 mass%; MnO - 10 mass%; SiO₂ - 10 mass%.
3. Al₂O₃ - 60 mass%; MnO - 20 mass%; SiO₂ - 20 mass%.
4. Al₂O₃ - 40 mass%; MnO - 20 mass%; SiO₂ - 40 mass%.
5. Al₂O₃ - 40 mass%; MnO - 40 mass%; SiO₂ - 20 mass%.

the data about which are absent in the literature.

The main results are presented in the form of diagrams. For every compositions there are established ratio of condensed phases (slag melt, metallic solution, condensed carbon), composition of metallic solution, manganese, silicon and aluminum extractions in the temperature range 2000-2600 K.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Сиярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982, 263 с.



УДК 541.183.1:549.67

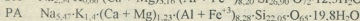
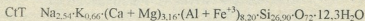
Н.М.ДОЛАБЕРИДZE, В.Г.ЦИЦИШВИЛИ, И.З.ЦИКЛАУРИ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦЕОЛИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ТИПА КЛИНОПТИЛОЛИТА И ФИЛЛИПСИТА

Природные цеолиты с развитой пористой структурой являются признанным минеральным сырьем, достаточно успешно внедряемым в различные отрасли народного хозяйства и в мероприятия по защите экологической среды, как сорбенты в очистке промышленных выбросов, в том числе – сточных вод [1-4]. В частности, цеолиты высоко оценены по своей адсорбционной способности при извлечении тяжелых металлов (никеля) из стоков гальванических производств и радионуклеидов (цезия, стронция) из радиоактивных отходов [5-7].

Экспериментальная часть

Исследованы природные цеолиты Грузии: клиноптилолитсодержащая порода месторождения Тедзами (СГТ) и филлипситовая порода из Ахалцихе-Цинаубани (РА). Согласно проверке методом дифрактометрии, содержание основного минерала в образцах составляло соответственно 75 и 67%. Результаты химического анализа в пересчете на условные ячейки выражаются следующими формулами:



Во всех сериях экспериментов использовались измельченные (фракция 0,25-1,0мм) и промытые горячей водой природные образцы цеолитов.

Обычно вытеснение катионов металлов протоном приводит к повышению устойчивости цеолитного каркаса, что предопределяет применение в агрессивных средах именно "водородных" форм. Получение последних осуществимо двумя способами: кислотным (например, воздействие 1н раствора НСl) или термическим (разложение предварительно введенных катионов аммония обменом в систем цеолит-раствор NH_4Cl). При изучении природных минералов первый способ представляется предпочтительнее. Изначальные СГТ и РА, а также протонизированные производные (НСГТ и НРА) переводились в никелевые или стронциевые формы (NiСГТ, HNiСГТ, SrСГТ, HSrСГТ, NiРА, HNiРА) с различными степенями замещения.

Вытеснение катионов достигалось взаимодействием цеолитов с 1н растворами хлоридов противоионов при 98-100⁰С в течение 3-х часов. Затем следовали декантация и промывание осадка и, далее, повторение контактирования. Катионзамещенные формы отбирались после 1,3,6 и 10-ти кратных ионообменных реакций, число которых помечалось индексами в соответствующих формулах.



Прямое практическое применение цеолитов и последующая их регенерация связаны, в общем случае, с достаточно высокотемпературными режимами, обуславливающими необходимость в исследованиях с применением метода дериватографии. Анализ клиноптилолитов и филлипситов проведен на дериватографе марки ОД-102 фирмы МОМ (Венгрия). Образцы нагревались на воздухе до 1000°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Эталонем служил оксид алюминия. По термограммам количественно определялся сорбционный объем цеолита и температура максимальной скорости дегидратации. По возможности устанавливался предел термостабильности решетки.

Обсуждение результатов

Экспериментально подтверждено, что в определенных пределах катионного замещения адсорбционные объемы образующихся форм не претерпевают существенных изменений. Так, для разновидностей СГТ потеря массы, связанная с термодесорбцией воды, ограничена пределом 13,1-13,7 мас.%. Для РА, как представителя группы филлипсита-гармотома, характеризующихся более высоким развитием пористости, данный показатель несколько выше и изменяется в интервале 15,3-17,5 мас.% в прямой зависимости от изменений катионного состава.

Дериватограммы никельсодержащих форм СГТ отличаются особой своеобразностью. В интервале $40-350^{\circ}\text{C}$ закономерно проявляются эндотермические эффекты, обусловленные процессом дегидратации. Однако на кривых ДТА и ДТГ фиксируются дополнительные высокотемпературные эндозффекты в пределах $650-920^{\circ}\text{C}$ как следствие выделения воды, молекулы которой блокировались в экранированных позициях межтетраэдрических плоскостей цеолитовых кристаллов. Причинная связь вторичных эндозффектов именно с дегидратацией подтверждена сопоставлением результатов проверочных экспериментов по де- и регидратации модификаций СГТ с различной степенью замещения на катионы никеля. При этом следует учитывать вероятность вклада термического фактора, ответственного за постепенное усиление деформации цеолитовых решеток. Высокотемпературные экзопики на кривых ДТА ($900-920^{\circ}\text{C}$) - прямое следствие необратимого разрушения кристаллической структуры. Сопоставлением показателей стабильности $\text{Ni}_6\text{СГТ}$ и $\text{Ni}_{10}\text{СГТ}$ установлена достаточность 6-кратного обмена для образования модификации СГТ с относительно большей устойчивостью клиноптилолитного каркаса. Следовательно, необходимое количество вводимых противоионов должно соответствовать глубине замещения 39% или 1,80 атома никеля на элементарную ячейку, рассчитанных для $\text{Ni}_6\text{СГТ}$ [8].

При степенях обмена на катионы никеля 24 и более % (0,58 атома Ni на элементарную ячейку) [8] у водородных форм $\text{HNi}_6\text{СГТ}$ и $\text{HNi}_{10}\text{СГТ}$ в диапазоне $820-950^{\circ}\text{C}$ протекает процесс деструкции цеолитовых каркасов, которому обязано проявление высокотемпературных эндотермических эффектов при постоянстве масс.

Стронцийсодержащие формы клиноптилолита отличаются от NiСГТ модификаций заниженными ($680-880^{\circ}\text{C}$) интервалами высокотемпературных эндозффектов и отсутствием экзопиков на кривых ДТА соответствующих термограмм.



При изучении филлипситов подтверждена более высокая адсорбционная способность и заниженная термостабильность, отличающие представителей группы филлипсита-гармотома от минералов типа клиноптилолита.

На кривой ДТА природного РА примечательно проявление нескольких эндоэффектов при 140, 210, 300 и 410⁰С, соотносимых с отдельными этапами десорбирования молекул воды, локализующихся в межтетраэдрических пустотах по энергетически и структурно неравноценным позициям, ответственным за гетерогенность цеолита. Однако при переходе к никелевым формам и углублении катионного замещения ступенчатый характер десорбции воды сглаживается, о чем свидетельствует сокращение числа эндоэффектов на кривых ДТА.

Водородные формы филлипсита по характеру заселенности полостей молекулами воды практически гомогенны. Наблюдаемое уменьшение количества десорбируемой воды у НРА (15,8 мас.%) сравнительно с РА (17,5 мас.%), очевидно, вызвано воздействием кислоты при образовании водородной формы, способствующим процессам декатионирования и деалюминирования исходного филлипсита, менее кислотостойкого, чем высококремнеземный клиноптилолит.

Использование природных минералов с неполным фазовым составом усложняет идентификацию цеолитных структур, достоверную оценку молекулярно-ситовых свойств, расчет элементарных ячеек и величин кремнеземных модулей (Si/Al). Однако посредством модифицирования, в частности, обработкой раствором кислоты, возможно регулирование катионного состава, определяющего свойства и гомогенность адсорбента-обменника, а равно и соотношения между компонентами элементарной ячейки в согласии с типовой принадлежностью цеолита. Так, в результате взаимодействия природного клиноптилолита с хлористоводородной кислотой, исходя из расчетов по элементарной ячейкам [8], показано, что величина кремнеземного модуля возрастает от 3,3 для СГТ до 4,9 для НСГТ при идеальном значении Si/Al=5.

В целом результаты дериватографического анализа СГТ и РА и их модификаций подтверждают достаточную жесткость цеолитных структур типов и клиноптилолита и филлипсита. Показатели их адсорбционной и ионообменной способностей вполне удовлетворительны. Следовательно, можно признать пригодным для практического использования, помимо клиноптилолитов, и филлипситы в таких процессах как ионообменная и адсорбционная очистка и разделение смесей, не требующих обязательной идентичности и чистоты фазовых составов природных сорбентов.

При использовании цеолитов для выделения из растворов катионов металлов образуются модификации молекулярных сит с сохраненной типовой структурой анионного каркаса, но со специфическими отличиями в отношении компенсации отрицательных зарядов последнего. Такого рода цеолитные молекулярные сита способны обеспечить протекание сложных процессов хемосорбции и ослабление связей, проявить исключительную каталитическую активность. Особо значительна возможность предопределения оптимального подбора цеолитных катализаторов, активность и селективность которых существенно зависят от комбинируемых катионных составов [9]. Благоприятному



протеканию каталитических превращений на цеолитах способствует ряд факторов (бренstedовские и льюисовские кислотные центры) и взаимодействие с металлческими кластерами, с каркасом и катионами) [10]. уменьшение свободной энергии всей системы вследствие дополнительной поляризации или ионизации окклюдируемых молекул и их размещения [11]. Однако вследствие неоднородности природных цеолитов тонкие процессы каталитических превращений можно обсуждать лишь предположительно в перспективе получения и применения синтетических разновидностей филлипсита – нового типа молекулярных сит с переменным катионным составом и с заданными физико-химическими свойствами.

Однако в целях расширения ассортимента совершенных, надежных адсорбентов, ионообменников и катализаторов для научных исследований и практического применения представляется полезным изучение природных цеолитов для предварительного накопления информации по типовым характеристикам молекулярных сит, по зависимости сохранности их кристаллической и пористой структуры от режимов и сред использования.

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

Поступило 20.11.1997

ნ.დოლაბერიძე, ვ.ცციშვილი, ი.ციკლაური

კლინოპტილოლიტის და ფილიფსიტის ტიპის ცეოლიტური მოლეკულური საცრავის ზოგიერთი თავისებურებაანი

რეზიუმე

იონმიმოცვლის მექანიზმით მიღებულია ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის და ფილიფსიტის კათიონური მოდიფიცირებული ფორმები.

ნაჩვენებია მოდიფიცირებული ფორმების ადსორბციული ტევადობის, წყლის დესორბციის ხასიათის და სტაბილურობის დამოკიდებულება სტრუქტურის ტიპზე და მძიმე კათიონების ბუნებაზე, რომლებიც განლაგებულნი არიან ანიონური კარკასის ტეტრაედრთაშორის სივრცეში.

გამოვლენილია ადსორბციის და იონმიმოცვლითი უნარის, აგრეთვე თერმოსტაბილურობის მაჩვენებლების მისაღები დონე, რაც რეკომენდაციას უწევს მათ გამოყენებას სხვადასხვა პროცესებში, გარდა იმ პროცესებისა, რომლებიც დაკავშირებულია ბუნებრივი ადსორბენტების მინერალური ფაზების აუცილებელ იდენტურობასთან.

N.DOLABERIDZE, V.TSITSISHVILI, I.TSIKLARI

SOME CHARACTERISTICS OF ZEOLITE-MOLECULAR SIEVES OF CLINOPTILOLITE AND PHILLIPSITE TYPE

Summary

Cation-modified forms of natural clinoptilolite and phillipsite are obtained by ionexchange mechanism.

Adsorption capacity, water desorption and stability of the cation-modified forms is shown dependent on type of structure and nature of heavy cations which are dislocated in the anionic crystal framework.

It is concluded that the adsorption capacity and ionexchange ability of studied forms is satisfactory and it is possible to forecast their wide application.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.И., Филизова Л.Д. Природные цеолиты, М.:Химия, 1985, 223с.
2. Карташев А.П., Кравченко В.А., Тарасевич Ю.И., Кулищенко А.Е., Кравченко Н.Д., Остапенко В.Т. Химия и технология воды, 1989, т. 11, 7, с. 1033.
3. Природные цеолиты. Библиография. Тбилиси: Мецниереба, 1980, 336с.
4. Долаберидзе Н.М., Цицишвили Г.В., Крупенникова А.Ю. Изв. АН Грузии, сер. химич., 1986, т. 12, 3 с. 180.
5. Никашина В.А., Беркович С.Е. Неорганические материалы, 1986, т. 26, 5, с. 1033.
6. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.П. Ионобменные свойства природных высококремнистых цеолитов, М.: Наука, 1988, 126с.
7. Крушинникова А.Ю., Градев Г.Д., Абрамова А.Г. Сб. Геология, физико-химические свойства и применене природных цеолитов, Тбилиси: Мецниереба, 1985, с. 132.
8. Tsitsishvili V.G., Dang Tuet Fuohg, Krupennikova A.Yu., Dolaberidze N.M., Alelishvili M.V. Изв. АН Грузии, 1992, т. 18, 1, с. 64.
9. Нефедова А.Р., Грязнова З.В., Цицишвили Г.В., Крупенникова А.Ю. Нефтехимия, 1979, т. 19, 1, с. 113.
10. Смит Дж.В. Химия цеолитов и катализ на цеолитах, М.: Мир, 1980, т. 1, с.11.
11. Рабо Д.А. Химия цеолитов и катализ на цеолитах, М.: Мир, 1980, т. 1, с. 398.



УДК 541.183:66.093.6

Т.Г.АНДРОНИКАШВИЛИ, Т.Н.КОРДЗАХИЯ, А.Г.ЭПРИКАШВИЛИ,
Е.А.ГАМКРЕЛИДZE

АДСОРБЦИОННОЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИМ ТУФОМ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРУЗИИ

В настоящее время адсорбционные процессы широко используются для обезвоживания органических растворителей, т.к. в отличие от химических методов исключают их дополнительное загрязнение. Обычно этот процесс осуществляется как в газовой, так и в жидкой фазе.

При жидкостной адсорбции поглощение веществ происходит из плотной среды, которая сама зачастую хорошо поглощается, и этот факт откладывает свой отпечаток на равновесные и кинетические закономерности процесса [1]. Вещество будет селективно поглощаться из жидкой среды, если адсорбируемость молекул веществ, подлежащих извлечению, значительно превосходит адсорбируемость среды. Вышеуказанная задача может быть решена при помощи правильно подобранных адсорбентов. В этом отношении весьма перспективны цеолиты. Во-первых, они обладают ярко выраженными гидрофильными свойствами, во-вторых, для них характерен молекулярно-ситовый эффект, т.е. способность поглощать молекулы веществ в зависимости от их размера [1-3].

Данная работа посвящена исследованию процесса обезвоживания диметилформамида (ДМФА), 1,4 диоксана и ацетонитрила – соединений, являющихся подвижными фазами в высокоэффективной жидкостной хроматографии, с помощью природного клиноптилолитсодержащего туфа и его различных модификаций.

Модифицирование клиноптилолитсодержащего туфа катионами Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и NH_4^+ проводилось целенаправленно для усиления его селективнопоглощительного действия по отношению к воде [4]. Исследования проводились на специально сконструированной установке проточного типа [5]. Влагосодержание осушенного продукта определялось хроматографическим методом, проскоковая концентрация была равна 0,02%. Опыты проводили до полной отработки слоя цеолита. Из выходных кривых – изоплан, полученных в интервале температур нагрева адсорбционной колонки 25-80⁰С, был рассчитан ряд адсорбционных показателей, характеризующих процесс обезвоживания ДМФА, 1-4 диоксана и ацетонитрила [6].

Проведение процессов адсорбции при повышенной температуре позволяет в некоторых случаях интенсифицировать жидкофазный процесс осушки. Для высококипящих ($T_{\text{кип}} > 100^0\text{C}$) органических раство-

рителей, молекулы которых обладают способностью образовывать с водой ассоциированные системы, повышение температуры адсорбции может играть особую роль. Оно способствует разрушению ассоциатов, что приводит к улучшению показателей процесса адсорбции. С повышением температуры адсорбционная способность цеолита по воде увеличивается. Этот аномальный факт в литературе [7] объясняется тем, что с разрушением ассоциатов увеличивается концентрация "свободной" воды в жидкой фазе, и усиливается взаимодействие между катионами цеолита и молекулами воды.

Таблица 1

Равновесная и динамическая адсорбционная активность слоя клиноптилолита по воде (г/100г) в зависимости от температуры адсорбции и природы катиона, входящего в состав каркаса цеолита

Сорбент	Т, °С	ДМФА		1,4 диоксан		Ацетонитрил	
		a_p	a_d	a_p	a_d	a_p	a_d
K _Л _{исх.}	25	8,95	6,20	8,37	7,50	12,10	9,70
	40	8,50	8,00	8,40	8,35	—	—
	70	10,31	9,70	9,70	9,40	—	—
	80	9,60	8,80	8,93	8,75	—	—
NaK _Л	25	8,00	5,21	7,80	6,71	11,91	8,90
	40	8,22	6,61	8,11	7,90	—	—
	70	8,40	7,70	9,21	9,00	—	—
	80	8,00	7,21	9,00	8,70	—	—
KK _Л	25	13,80	10,82	12,80	7,80	9,00	7,30
	40	13,30	10,60	12,90	8,42	—	—
	70	12,90	10,85	13,00	9,50	—	—
	80	11,95	10,00	12,70	9,48	—	—
CsK _Л	25	8,95	4,90	9,20	5,80	9,30	8,00
	40	8,90	6,00	9,50	7,22	—	—
	70	8,10	6,90	8,90	8,60	—	—
	80	8,00	6,40	8,53	8,29	—	—
HK _Л	25	12,70	9,10	12,23	7,60	8,70	6,90
	40	12,30	9,20	12,00	8,70	—	—
	70	12,40	9,81	12,25	9,50	—	—
	80	12,30	9,00	12,10	9,10	—	—
CaK _Л	25	8,82	5,51	8,70	7,00	10,42	8,60
	40	8,08	6,75	8,20	7,80	—	—
	70	9,40	8,50	9,70	9,00	—	—
	80	8,25	7,80	9,20	8,40	—	—
BaK _Л	25	9,10	4,70	9,00	5,60	9,50	8,11
	40	8,70	5,10	8,80	7,00	—	—
	70	9,00	5,80	9,30	8,80	—	—
	80	9,00	5,00	9,10	8,10	—	—

Некоторые характеристики процесса осушки растворов ДМФА, 1,4 диоксана и ацетонитрила на всех исследованных ионообменных формах клиноптилолита приведены в таблице 1. На динамику адсорбции температурный фактор влияет двояко. С точки зрения равновесной адсорбции, повышение температуры нежелательно, т.к. оно ведет к уменьшению предельной величины адсорбции сорбируемого компо-



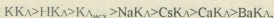
нента в случае молекулярно-ситового характера адсорбции или уменьшению селективности в случае конкурентной адсорбции. С другой стороны, повышение температуры в системе ведет к увеличению коэффициентов диффузии, улучшению массообмена и уменьшению зоны массообмена, что приводит к увеличению динамической активности. Поэтому температура всегда является компромиссом между равновесными и динамическими характеристиками. Обезвоживание ацетонитрила ($T_{\text{кип}} \sim 81,6^{\circ}\text{C}$) было исследовано лишь при комнатной температуре.

Анализ данных таблицы 1 показывает, что влияние температурного фактора на процесс адсорбционной осушки на всех исследованных формах клиноптилолита весьма существенно.

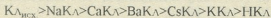
Катионная модификация природного клиноптилолита также в определенной степени влияет на кинетику адсорбционной осушки [6,8,9]. Некоторое повышение адсорбционных показателей обезвоживания ДМФА и 1,4 диоксана на калиевой и водородной формах клиноптилолита, по-видимому, можно объяснить в первом случае глубинным расположением катионов калия [6], а во втором случае – декатионированием цеолита, что в конечном итоге приводит к некоторому расширению входных окон клиноптилолита [10], а также к незначительному увеличению его адсорбционной емкости по воде [11]. Однако, осушающая способность клиноптилолита реализуется в данном случае, в основном, за счет молекулярно-ситового эффекта вышеуказанных сорбентов.

В случае обезвоживания ацетонитрила, основным фактором является механизм конкурирующей адсорбции между молекулами воды и ацетонитрила в ячейке цеолита с одной стороны, а также влияние компенсирующих катионов каркаса клиноптилолита – с другой стороны [12]. Полученные данные позволяют составить следующие ряды селективности исследованных катионообменных форм клиноптилолита по обезвоживающей способности:

для ДМФА и 1,4 диоксана:



для ацетонитрила:



Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о значительной роли температуры нагрева адсорбционной колонки и природы катионов, входящих в состав клиноптилолита, на процесс обезвоживания органических растворителей различного строения.



საქართველოს ადგილობრივი კლინოპტილოლიტის მოდიფიცირებული ტუფებით ზოგიერთი ორგანული გამსხვავების აღსორცხვის გაუმჯობესება

რეზიუმე

შესწავლილია დიმეთილფორმამიდის, 1,4 დიოქსანის და აცეტონიტრილის აღსორცხვის გაუმჯობესების პროცესი კლინოპტილოლიტის კათიონმოდიფიცირებულ ფორმებზე აღსორცხვის სვეტის ტემპერატურასთან დამოკიდებულებით.

ნაჩვენებია, რომ დიმეთილფორმამიდისა და 1,4 დიოქსანის გაუმჯობესების პროცესი უმჯობესია ჩატარდეს კლინოპტილოლიტის კალიუმისა და წყალბადურ ფორმაზე 70°C - ტემპერატურის პირობებში, ხოლო აცეტონიტრილის გაწმენდა - ბუნებრივ კლინოპტილოლიტზე 25°C.

T.ANDRONIKASHVILI, T.KORDZAKHIA, L.EPRIKASHVILI, E.GAMKRELIDZE

DESICCATION OF SOME ORGANIC SOLVENTS BY CLINOPTILOLITE-CONTAINING TUFF (OF GEORGIAN OCCURENCES) MODIFICATION OF THE ALKALINE AND ALKALINE-EARTH METALS

Summary

The effect of cation presented in natural zeolite - clinoptilolite-containing tuff, and temperature on the desiccation of organic solvents such as dimethylformamide, 1,4-dioxan and acetonitrile is determined. Potassium and hydrogen forms of clinoptilolite are found to exhibit the best characteristics. The most favourable temperature of desiccation for dimethylformamide and 1,4 dioxane was found to be 70°C, and for acetonitrile - 25°C.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984, 591 с.
2. Cicishvili G.W., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. "Zeolity Naturalne". Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1990, 279 p.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 781 с.
4. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Синтетические цеолиты. М.: АН СССР, 1962, 286 с.
5. Цицишвили Г.В., Сабелашвили Ш.Д., Кордзахия Т.Н., Андроникашвили Т.Г. Сообщ. АН ГССР, 1979, т.95, 2, с.349.
6. Кордзахия Т.Н., Гамкრელიძე ე.ა., Эприკაშვილი Л.Г., Андроникашвили Т.Г. ЖФХ, 1996, т.70, 1, с.179-180.
7. Селин М.В., Лаврухин Д.С., Кулемина Л.Б. Цеолиты и их синтез, свойства и применение. М.: Наука, 1965, с.304-306.
8. Кордзахия Т.Н., Сабелашвили Ш.Д. В сб.: Геология, физ.-хим. свойства и применение природных цеолитов. Тбилиси, "Мецნიერება", 1985, с.178-180.



9. Кордзахия Т.Н., Гамкрелидзе Е.А., Эприкашвили А.Г., Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Н.М. Сообщ. АН Грузии, 1992, т.145, с.565-568.
10. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Сабелашвили Ш.Д., Коридзе З.И. ДАН СССР, 1970, т.194, 6, с.1346-1349.
11. Barrer R.M., Makki M.B. Canad. Journal of Chemistry, 1964, v.42, 6, p.1481-1487.
12. Кордзахия Т.Н., Эприкашвили А.Г., Калинин А.И., Андроникашвили Т.Г. Изв. АН Грузии, сер.хим., 1991, т.17, 1, с.42-49.



УДК 543.544

Т.Н.КОРДАХИЯ, Н.А.КАХИДЗЕ, Л.Г.ЭПРИКАШВИЛИ,
Т.Г.АНДРОНИКАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСУШАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ

Грузия богата месторождениями цеолитовых пород, некоторые из которых благодаря своим физико-химическим свойствам находят применение в различных отраслях народного хозяйства [1,2].

Ввиду того, что цеолиты обладают как значительной гидрофильностью, так и ярко выраженным молекулярно-ситовым эффектом, они находят широкое применение в процессе осушки газовых и жидких систем.

Адсорбционные свойства цеолитов различных месторождений нашей страны изучены достаточно подробно [2], но в то же время есть некоторые аспекты, которые требуют еще детального изучения.

В ряде работ изучено влияние типа и структуры цеолита на его адсорбционные свойства по воде [3], влияние природы катионов, введенных в структуру цеолита на степень и характер процесса обезвоживания, влияние зернения адсорбента, высоты слоя в адсорбере, линейной скорости потока жидкости и температуры адсорбции на динамические показатели процесса осушки [4,5].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния природы растворителя (этилацетат, амиловый спирт) на процесс осушки в динамических условиях. В качестве адсорбентов использовались природные цеолиты Грузии: 1. клиноптилолит-гейландитосодержащие породы ущелья Тедзами, с содержанием минерала 70-80%; 2. филлипситы а) горные породы Гурийского хребта, вблизи села Шухути, с содержанием минерала 65-90%; б) Ахалцихской депрессии, с содержанием минерала 65-70%; 3. морденит, района Болниси-Ратевани, с содержанием минерала 65-70%; 4. ломонит, района г. Тбилиси, с содержанием минерала до 60%; 5. анальцим, осадочных пород г. Кутаиси, Гелатского района, с содержанием минерала до 80%, а также синтетический цеолит NaA (для сравнения).

Эксперимент проводился в динамических условиях, описание которого, а также расчетные формулы определения динамической (a_d) и равновесной (a_p) адсорбционной активности, времени защитного действия слоя адсорбента (τ) приведены в работах [6,7]. Начальная концентрация воды в растворе этилацетата - 3,1%(мас.); а в растворе амилового спирта - 3,2%(мас.); проскоковая - 0,02%; скорость перемещения растворителя в адсорбционной колонке - 1,3 мл/мин. Влажесодержание продукта определялось хроматографический на адсорбенте порapak Q. В таблице 1 приведены некоторые характеристики динамики адсорбции воды из растворов этилацетата и амилового спирта на исследованных образцах при температуре

адсорбционной колонки 25⁰С, а также указана температура регенерации (активирования), соответствующая каждому взятому минералу.

Таблица 1

Динамические характеристики адсорбции

Адсорбент	Температура регенерации	Динамическая адсорбцион. активность сорбента по воде (a _д), г/100г		Равновесная адсорбцион. активность сорбента по воде (a _р) г/100г		Время защитного действия сорбента, (τ) мин.	
		этилацетат	амиловый спирт	этилацетат	амиловый спирт	этилацетат	амиловый спирт
NaA, сивт.	300	14,8	9,7	15,7	12,3	78	51
Филипсит (Гурия), Ф _Г	200	13,2	9,3	13,8	12,3	75	49
Филипсит (Ахалцихе), Ф _А	200	12,8	8,2	13,2	13,7	80	43
Морденит, М	450	10,0	4,2	12,3	7,5	53	22
Клиноптилолит, Кл.	300	8,5	4,0	11,2	9,2	50	21
Ломонтит, Лом.	180	2,3	0,2	4,2	1,2	14	1
Анальцим, Ан.	450	0,9	0,1	3,0	0,7	5	0,5

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что обезвоживающие показатели адсорбентов в случае раствора этилацетата наиболее высоки для образцов филипсита, находятся на уровне синтетического NaA, и превосходят клиноптилолит, наиболее часто используемый в практике осушки газов и жидкостей [2,8] и значительно превосходят ломонтит и анальцим: NaA > Ф_Г > Ф_А > М ≥ Кл. > Лом. > Ан.

Аналогичная картина наблюдается при осушке амилового спирта, хотя следует отметить, что как динамическая, так и равновесная адсорбционная активность по воде этих цеолитов значительно снижены. Время защитного действия слоя сорбента в случае этилацетата больше, чем в случае амилового спирта, т.е. насыщение сорбента водой из раствора амилового спирта происходит быстрее. Вероятно, это обусловлено различием физико-химических свойств самих осушаемых растворителей. Амиловый спирт по сравнению с этилацетатом обладает значительной вязкостью. Это, вероятно, с одной стороны уменьшает диффузию воды в спирте, а с другой стороны увеличивается блокирующее действие молекул самого спирта, которое препятствует проникновению воды в поры адсорбентов.

Таким образом подтверждается влияние физико-химических свойств осушаемых растворителей на характер их адсорбционного обезвоживания с помощью цеолитов.



რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების გაშრობის უნარზე ეთილაცეტატისა და ამილის სპირტის ბუნების გავლენა მათი გაუწყლოების პროცესში.

დადგენილია, რომ აღნიშნული გამსხნელების ბუნება მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს გაუწყლოების პროცესის დინამიკურ მაჩვენებლებზე.

T.KORDZAKHIA, M.KAKHIDZE, L.EPRIKASHVILI, T.ANDRONIKASHVILI

INFLUENCE OF A SOLVENT NATURE ON DESICCATION CAPACITY OF ZEOLITES

Summary

Effect of the nature of ethylacetate and amyl alcohol on desiccation capacity of natural zeolites of Georgia has been studied in the process of their drying. It has been proved that the nature of the above-stated solvents exerts significant influence on the dynamic indices of the drying process.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Схиртладзе Н.И.* Осадочные цеолиты Грузии. Изд. ТГУ, Тбилиси, 1991, 144с.
2. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, 222с.
3. *Брек Д.В.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 778с.
4. *Кордзахия Т.Н., Гамкрелидзе Л.А., Эприкашвили Л.Г., Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Н.М.* Сообщ. АН Грузии, 1992, т.145, № 3, 555-568.
5. *Тарасевич Ю.И., Руденко Ю.М., Поляков В.Е.* Украинский хим. журнал, 1981, т.47, № 6, 603-609.
6. *Цицишвили Г.В., Сабелашвили Ш.А., Кордзахия Т.Н., Андроникашвили Т.Г.* Сообщ. АН ГССР, 1979, т.95, № 2, 349-351.
7. *Кордзахия Т.Н., Гамкрелидзе Л.А., Эприкашвили Л.Г., Андроникашвили Т.Г.* Журнал физической химии, 1996, т.70, № 2, 40-41.
8. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976, 511с.



№ 543.544

ს. შროტაძე, ნ. ოსიპოვა, ნ. ბურჭიაშვილი, რ. დემდარიანი

ფენოლკარბონმჟავების ნარევის დაყოფის პროცესის შესწავლა თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით

მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფია სულ უფრო ფართო გამოყენებას პოულობს ისეთი რთული ამოცანების გადაწყვეტაში, როგორცაა გარემომცველი სემიაროს დაბინძურების კვლევა და რთული ბუნებრივი ნარევის დაყოფა.

ცნობილია, რომ ქიმიური წარმოების ჩამდინარე წყლებში რომლებიც შეიცავენ ფენოლურ ნაერთებს, განსაკუთრებით დიდი წილი მოდის ფენოლკარბონმჟავებზე, როგორც სუფთა, ასევე შეკავშირებული ფორმით, რაც იწვევს გარემოს არასასურველ დაბინძურებას.

მეორეს მხრივ, ზოგიერთი ფენოლკარბონმჟავები შედიან რა საკვები პროდუქტების შემადგენლობაში, აძლევენ მათ განსაკუთრებულ ორგანოლეპტიკურ თვისებებს. მიუხედავად მათი მეტად მცირე რაოდენობით შემცველობისა, დიდ გავლენას ახდენენ ღვინისა და კონიაკის ორგანოლეპტიკური თვისებების ჩამოყალიბებაში.

ამის გამო საინტერესოდ ჩავთვალეთ შეგვესწავლა, თუ რა გავლენას მოახდენდა ჩვენს მიერ უკვე შესწავლილი მოძრავი ფაზა მეთანოლი-წყალი (60:40) ფენოლკარბონმჟავების დაყოფის პროცესზე [1-3].

მოდელური ხსნარის სახით ვიყენებდით ფენოლკარბონმჟავების ხუთკომპონენტური ნარევის შემადგენლობით: გალუს მჟავა, ბენზოის მჟავა, 3-ოქსიბენზოის, 2-ოქსიბენზოის და 4-ოქსიბენზოის მჟავები. საანალიზო სინჯის რაოდენობას ვარჩევდით ისე, რომ არ მომხდარიყო ქრომატოგრაფიული სვეტის გადატვირთვა.

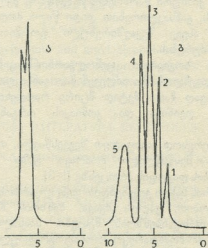
კვლევები ტარდებოდა მილიხრომ-555 მარკის თხევად ქრომატოგრაფზე, რომელიც აღჭურვილია ულტრა-იისფერი დეტექტორით, ანალიზს ვახდენდით 254 ნმ ტალღის სიგრძეზე. უქანგავი ფოლადისაგან დამზადებული 64x2 მმ ზომის ქრომატოგრაფიული სვეტი შევსებული იყო 4,8 მკმ ნაწილაკის ზომის მქონე სორბენტით Silosorb C₁₈. მოძრავი ფაზის მიწოდება ხდებოდა იზოკრატული რეჟიმით, სიჩქარით - 500 კლ/წთ.

საანალიზო ნარევის დაყოფა შებრუნებულ-ფაზური ქრომატოგრაფიის კლასიკური ვარიანტით არ მოხერხდა (ნახ.1,ა). სავარაუდოა, რომ მოძრავი ფაზა მეთანოლი-წყალი ხასიათდება საკმაოდ მაღალი პოლარობით იმისთვის, რომ მოახდინოს ზემოთ ჩამოთვლილი ფენოლკარბონმჟავების დაყოფა. ამიტომ, აღნიშნული ნარევის დასაყოფად ჩვენ გამოვიყენეთ იონწყვილური ქრომატოგრაფიის მეთოდი, რისთვისაც მოძრავი ფაზის სპეციალურ მოდიფიკატორებად ვიყენებდით ტეტრაალკილამონიუმის მარილებს, კერძოდ ტეტრამეთილამონიუმის იოდიდს (ტმა), ტეტრაეთილამონიუმის ქლორიდს (ტეა) და ტეტრაბუთილამონიუმის ქლორიდს (ტბა), რომლებიც შეგვყავდა მოძრავი ფაზის შემადგენლობაში $3 \cdot 10^{-3}$ M რაოდენობით.

ნახ.1,ბ ნაჩვენებია ფენოლკარბონმჟავების დაყოფის ქრომატოგრამა მოძრავ ფაზაში ტეტრაბუთილამონიუმის იონების დამატების შემთხვევაში.



მოდრავ ფაზაში მოდიფიკატორის, ტეტრაალკილამონიუმის მარილების დამატება ცვლის ქრომატოგრაფიული პროცესის მიმდინარეობის მექანიზმს, სავარაუდოა, რომ ტეტრაალკილამონიუმის მარილები წყლიანი ელუენტის გავლენით განიცდიან სრულ დისოციაციას და მათი კათიონები ადსორბირდებიან სორბენტის არაპოლარულ ზედაპირზე. იმის გამო, რომ ტეტრაალკილამონიუმის მარილები მუდამ იმყოფებიან მოძრავი ფაზის შემადგენლობაში, სორბენტის ზედაპირზე ადგილი აქვს ადსორბირებული მონო ფენის წარმოქმნას ისე, რომ მათი დადებითი მუხტი მიმართულია მოძრავი ფაზის მოცულობაში. ამგვარად სორბენტის ზედაპირზე წარმოიქმნება დამუხტული ნაწილაკების ფენა და საანალიზო ნივთიერების მოლეკულები ძლიერ ურთიერთქმედებაში შედიან თვისობრივად ახალ ზედაპირთან, რაც იწვევს მათი დაყოფის გაუმჯობესებას [4,5].



ნახ.1. ფენოლკარბონჰეაგების მოდელური ნარევის დაყოფის ქრომატოგრამა მოძრავ ფაზაზე

ა. მეთანოლი-წყალი (60:40)

ბ. მეთანოლი-წყალი ; ტბა ($60:40+3 \cdot 10^{-3} M$)

1. გალუს მჟავა, 2. 3-ოქსიბენზოის მჟავა, 3. მ-ოქსიბენზოის მჟავა, 4. ო-ოქსიბენზოის მჟავა, 5. ბენზოის მჟავა.

ცხრილში 1 მოყვანილია საკვლევი ნივთიერების შეკავებითი მოცულობის, სვეტის ტევადობის კოეფიციენტების და ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობის რიცხვითი მნიშვნელობები ტეტრაალკილამონიუმის მარილების ერთნაირი რაოდენობის ($3 \cdot 10^{-3} M$) შემცველობისას მოძრავ ფაზაში.

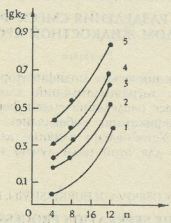
როგორც ცხრილიდან ჩანს, ფენოლკარბონჰეაგების შეკავებითი მოცულობები იზრდება იონწარმომქმნელი რეაგენტის მოლეკულაში ალკილის რადიკალის ზრდის შესაბამისად. შესაბამისად იზრდება სვეტის ტევადობის კოეფიციენტის მნიშვნელობები და მისი მნიშვნელობა იცვლება 7-მდე, რაც საესებით შეესაბამება მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის მოთხოვნებს.



ფენოლკარბონმჟავების შეკავებითი მოცულობები, სვეტის ტევადობის კოეფიციენტები და ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობა მოძრავ ფაზაში სპეციალური მოდიფიკატორის ერთნაირი რაოდენობით ($3.10^{-3} M$) შემცველობით

მჟავები	შეკავებითი მოცულობები			სვეტის ტევადობის კოეფიციენტი			სვეტის ეფექტურობა		
	ტმა	ტვა	ტბა	ტმა	ტვა	ტბა	ტმა	ტვა	ტბა
გალუს	117,8	127,2	191	1,14	1,31	2,48	9905	11074	12465
პ-ოქსიბენზოის	140,4	152,5	243	1,55	1,77	3,42	8958	10075	11448
მ-ოქსიბენზოის	150,8	175,1	287	1,74	2,18	4,22	7983	8461	10858
ო-ოქსიბენზოის	170,2	203,1	325	2,1	2,63	4,9	8335	10475	13310
ბენზოის	218,4	244,4	437	2,75	3,44	6,9	4734	5973	6840

დადგენილია აგრეთვე დამოკიდებულება ტევადობის კოეფიციენტის ათობით ლოგარითმსა (Igk_2) და იონწარმოქმნელი რეაგენტის მოლეკულაში ნახშირბადის ატომების საერთო რიცხვს შორის (ნახ.2). აღკილის რადიკალის სიგრძის შესაბამისად იზრდება საანალიზო ნივთიერებების შეკავებითი მახასიათებლები და უმჯობესდება დაყოფის ხარისხი, რასაც მოწმობს თეორიული თევშების რიცხვი (ცხრილი 1) რომლის მნიშვნელობები განსაკუთრებით მაღალია მოძრავ ფაზაში ტბა იონების შემცველობისას და ამ შემთხვევაში იგი აღწევს 13300 თეორიულ თევში მეტრზე, რაც სრულიად აკმაყოფილებს მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის მოთხოვნებს.



ნახ.2. ფენოლკარბონმჟავების ტევადობის კოეფიციენტების ლოგარითმის (Igk_2) დამოკიდებულება იონწარმოქმნელი რეაგენტის აღკილის რადიკალის სიგრძეზე (n).
1. გალუს მჟავა, 2. პ-ოქსიბენზოის მჟავა, 3. მ-ოქსიბენზოის მჟავა, 4. ო-ოქსიბენზოის მჟავა, 5. ბენზოის მჟავა.

ფენოლკარბონმჟავების წყვილთა დაყოფის (R) და ხუთკომპონენტური ნარევის თანაბრობის კოეფიციენტების ($\bar{\Delta}$) გაანგარიშებებმა ცხადყო, რომ უკეთესი შედეგები დაყოფის თვალსაზრისით მიიღება მოძრავი ფაზის სპეციალური მოდიფიკატორის სახით ტბა მარილების გამოყენების შემთხვევაში (ცხრილი 2).



ამრიგად, ფენოლკარბონმჟავების ხუთკომპონენტიანი მოდეულური ნარევის დაყოფის მიზნით ორგანული მოდიფიკატორის, ტეტრაალკალამონიუმის იონების შეყვანა მოძრავ ფაზაში, აუმჯობესებს აღნიშნულ ნარევის დაყოფას, რაც განსაკუთრებით კარგად ჩანს ტეტრაბუთილამონიუმის იონების გამოყენებისას სპეციალური მოდიფიკატორის სახით.

ცხრილი 2

ფენოლკარბონმჟავების წყვილთა დაყოფის და ხუთკომპონენტიანი ნარევის თანაბრობის კოეფიციენტები ($\bar{\Delta}$) მოძრავ ფაზაში სპეციალური მოდიფიკატორის ერთნაირი რაოდენობით შემცველობისას

1. გალუს მჟავა, 2. პ-ოქსიბენზოის მჟავა, 3. მ-ოქსიბენზოის მჟავა, 4. ო-ოქსიბენზოის მჟავა, 5. ბენზოის მჟავა

მჟავების წყვილები	მეთანოლი-წყალი 60:40		
	ტმა	ტვა	ტბა
1-2	0,71	0,85	0,9
2-3	0,43	0,49	0,69
3-4	0,58	0,61	0,73
4-5	1,28	1,25	1,29
$\bar{\Delta}$	0,18	0,2	0,24

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

შემოსულია 23.03.1998

С.УРОТАДЗЕ, Н.ОСИПОВА, Н.БУРКИАШВИЛИ, Р.ДЕВДАРИАНИ

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДА РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Резюме

Изучено влияние органических модификаторов, в частности, тетраметиламмоний йодида, тетраэтиламмоний хлорида и тетрабутиламмоний йодида на процесс разделения смеси фенолкарбоновых кислот. Выше указанные модификаторы добавлялись к подвижной фазе в количествах $3 \cdot 10^{-3}$ М. Установлено влияние длины их радикалов на улучшение разделения для этой цели лучше использовать радикалы тетрабутиламмония.

S.UROTADZE, N.OSIPOVA, N.BURKIASHVILI, R.DEVDARIANI

INVESTIGATION OF THE SEPERATION PROCESS OF THE MIXTURE OF PHENOLCARBOXYLIC ACIDS BY LIQUID CHROMATOGRAPHY

Summary

The influence of the organic modifiers, particularly tetramethylammonium iodide (TMA), tetraethylammonium chloride (TEA) and tetrabutylammonium chloride (TBA) on the separation process of the model mixture of the phenolic acids has been studied. The above modifiers were added in the mobile phase in the amount of $3 \cdot 10^{-3}$ M and the influence of the length of their radicals on the improvement of the separation has been investigated and it has been found that for this purpose using of TBA is better.



1. *Андроникашвили Т.Г., Осипова Н.А., Буркиашвили Н.О.* Изв. АН Грузии, серия химич., 1994/95 т.20-21, 1-4, 84-87.
2. *Буркиашвили Н.О., Осипова Н.А., Андроникашвили Т.Г.* Сообщения АН Грузии, 1996, т.151, 1.
3. *Андроникашвили Т.Г., Осипова Н.А. Буркишвили Н.О., Квернадзе Т.К.* Сообщения АН Грузии, 1993, т.147, 1.
4. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986, 269 с.
5. *Яшин Я.И.* ЖВХО им.Д.И.Менделеева, 1983, т.28, 1, с.18-25.



შპ. 541.128.4, 549.67

ი.ქვიციანი, ბ.ჩიკვაძე, ბ.ბინაშვილი, ჯ.გომიანი, ლ.კახელია

სპილენძჩანაცვლებული NaY ცეოლითის აქტივობის შესწავლა
ჰანგვით რეაქციაში

ატმოსფეროს მავნე ნივთიერებებით გატუქუყიანების ერთ-ერთ ძირითად წყაროს წარმოადგენს ავტომობილების გამონაბოლქვი აირები. ამის გამო ტოქსიკური კომპონენტების - ნახშირჟანგი, ნახშირწყალბადები და აზოტის ჟანგბულების შემცველობა გამონაბოლქვ აირებში შეზღუდულია. თანამედროვე ავტომობილებში ამ მიზნის მისაღწევად იყენებენ კატალიზურ ნეიტრალიზატორებს, რომლებშიც პლატინის, პალადიუმის, როდიუმის და სხვ. მეტალთა შემცველ კატალიზატორებზე ხორციელდება არასრული წვის პროდუქტების - ნახშირჟანგის და ნახშირწყალბადების ჟანგვა ნახშირორჟანგამდე, აზოტის ჟანგბულების აღდგენა აზოტამდე - არატოქსიკურ ნივთიერებებამდე.

ნაჩვენები იყო [1], რომ ელექტროქიმიური მეთოდით მომზადებული სპილენძჩანაცვლებული NaY ფორმის ცეოლითი გამოირჩევა მაღალი კატალიზური აქტივობით β -ქსილოლის დაჟანგვის რეაქციაში.

კვლევის მიზანს წარმოადგენდა შეგვესწავლა სპილენძჩანაცვლებული ფორმის ცეოლითის აქტივობა ბენზინის ფრაქციებში შემავალი არომატული, ნაფტენური და პარაფინული რიგის ნახშირწყალბადების, აგრეთვე ნახშირჟანგის ჟანგვის პროცესებში და დაგვედგინა აღნიშნული ცეოლითის გამოყენების პერსპექტიულობა ავტომობილების გამონაბოლქვი აირების ტოქსიკური მინარევებისაგან გასაწმენდად.

კატალიზატორი მომზადებული იყო ელექტროქიმიური მეთოდით [2]. ჩანაცვლებული სპილენძის რაოდენობა კატალიზატორში ტოლი იყო 7,6%-ს ჩანაცვლების ხარისხის - 80%, აქედან Cu^{+} -ის რაოდენობა Cu-ის საერთო რაოდენობასთან შედარებით ~50% [3].

საავტომობილო ბენზინების შედგენილობის, აგრეთვე მოდელური ნახშირწყალბადების დუდილის ტემპერატურის გათვალისწინებით შერჩეული იყო β -ქსილოლი, ციკლოჰექსანი, ოქტანი და იზოოქტანი. კატალიზური გარდაქმნები ტარდებოდა დანადგარზე (სურ.1), გამტარ სისტემაში. რეაქტორში მოთავსების წინ ერთმანეთში ვრცელდით ერთ წილ კატალიზატორს (ფრაქცია 2-3 მმ) და ორ წილ იმავე ზომის მინის ნაშხვრეებს. რეაქტორში სულ მოთავსებული იყო 80 გ ნარევი. ნახშირწყალბადთა კონცენტრაცია სარეაქციო ნარევიში (ჰერი ნახშირწყალბადის ორთქლი) ტოლი იყო 5 მგ/ლ, სარეაქციო ნარევის მოცულობით სიჩქარე - 20 000 სთ⁻¹. კატალიზატორის აქტივობას ვაფასებდით ნახშირწყალბადთა გარდაქმნის ხარისხის განსაზღვრით 150, 200, 300 და 400°C-ზე. ანალიზს ვატარებდით AXM-80 ტიპის ქრომატოგრაფზე (დეტექტორი - კატარომეტრი, სვეტის სიგრძე - 3მ x 4მმ, სორბენტი - პოროპაი Q⁺), აირმატარებელი - ჰელიუმი).

¹) CO-ს ჟანგვის პროდუქტების ანალიზის შემთხვევაში სორბენტად ვიყენებდით NaY ტიპის სინთეზურ ცეოლითს.

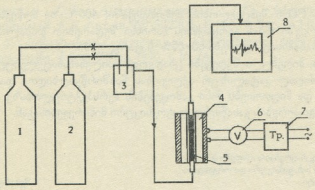


მიღებული შედეგები (ცხრ. 1) ნათელყოფენ, რომ $CuNaY$ ტიპის გამოყენებული კატალიზატორი მაღალ აქტივობას ამჟღავნებს ყველა განსხვავებული აღნაგობის ნახშირწყალბადთა ქანგვით რეაქციებში. ყურადსაღებია ის გარემოებაც, რომ ნახშირწყალბადთა გარდაქმნის ხარისხი შედარებით დაბალ ტემპერატურაზეც კი ($150 - 200^{\circ}C$, რაც უახლოვდება ავტომობილიდან გამონაბოლქვი აირების ტემპერატურას) აღწევს $70 - 75\%$ -ს, $400^{\circ}C$ -ზე კი ეს მაჩვენებელი $90 - 94\%$ -ის ფარგლებშია.

ცხრილი 1

ნახშირწყალბადთა გარდაქმნა $CuNaY$ ტიპის კატალიზატორზე

ნახშირწყალბადი	გარდაქმნის ხარისხი, %			
	$150^{\circ}C$	$200^{\circ}C$	$300^{\circ}C$	$400^{\circ}C$
პ-ქსოლოლი	72,3	75,2	81,1	92,1
ციკლოპენტანი	73,5	76,7	84,3	94,1
ნ-ოქტანი	68,1	74,5	80,3	89,1
ი-ოქტანი	71,7	75,3	83,3	91,6

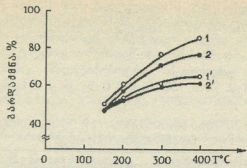


სურ.1. კატალიზური ქანგვის დანადგარის სქემა

- 1. ჰაერის ბალონი; 2. CO -ს ბალონი; 3. შემრევი; 4. გამახურებელი ღუმელი;
- 5. რეაქტორი; 6. ვოლტმეტრი; 7. ლატრი; 8. ქრომატოგრაფი.

ნახშირქანგის კატალიზური ქანგვის პროცესს ვატარებდით იმავე დანადგარზე. ავტომობილის გამონაბოლქვი აირებში CO -ს ზღვრულად დასაშვები შემცველობის გათვალისწინებით მისი კონცენტრაცია ჰაერთან ნარევი ადებული იყო 6 და 9% (მოც.), რაც რეგულირდებოდა რეომეტრიის საშუალებით. სარეაქციო ნარევის რეაქტორში გატარების სიჩქარე შერჩეული იყო 10000 და 20000 სთ⁻¹. ნარევის ქრომატოგრაფიული ანალიზი ტარდებოდა ცდის დაწყებამდე და რეაქტორში გატარების შემდეგ, დროის ნახევარ საათიანი ინტერვალებით. საანალიზო აირების ქრომატოგრაფში შესაყვანად ვიყენებდით სპეციალურ დოზატორს, რომლის საშუალებითაც ვღებულობდით მაღალი განმეორებადობის შედეგებს.

როგორც სურ.2-დან ჩანს, ნახშირქანგის გარდაქმნის ხარისხი CO_2 -ში $150^{\circ}C$ -ზე 50% -ის ფარგლებშია და მცირედ არის დამოკიდებული ნარევიში CO -ის საწყის კონცენტრაციაზე, აგრეთვე რეაქტორში გატარების სიჩქარეზე. ტემპერატურის გაზრდით კატალიზატორის აქტივობა იზრდება და CO -ს გარდაქმნის ხარისხი



სურ.2. CO-ს კატალიზური ჟანგვის მრუდები სპილენძანაცვლებული NaY ცეოლითზე.
 1,1' CO-ს შემცველობა ჰაერში 6%, რეაქტორში გატარების სიჩქარე 10 000 და 20 000 სთ⁻¹.
 2,2' CO-ს შემცველობა ჰაერში 9%, რეაქტორში გატარების სიჩქარე 10 000 და 20 000 სთ⁻¹.

ნარეგში 6% CO-ს შემცველობის შემთხვევაში, 400°C-ზე აღწევს 78-85%-ს. 9% შემცველ ნარეგში CO-ს გარდაქმნის ხარისხი შედარებით დაბალია და მიწოდების სიჩქარის შესაბამისად იცვლება 60-65%-ს ფარგლებში.

ამგვარად, მიღებული შედეგები ცხადყოფს სპილენძანაცვლებული NaY ფორმის ცეოლითის მაღალ კატალიზურ აქტივობას ნახშირწყალბადთა და CO-ს ენგვიტ რეაქციებში და მიუთითებს მისი გამოყენების პერსპექტიულობაზე ავტომობილების გამონაბოლქვი აირების გასაწმენდად ტოქსიკური მინარევებისაგან.

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

შემოსულია 02.06.1997

И.А.ЭДИЛАШВИЛИ, Г.О.ЧИВАДЗЕ, Г.В.МАИСУРАДЗЕ,
 К.Г.ГОДЕРДЗИШВИЛИ, Д.В.КЕКЕЛИЯ

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ МЕДЬЗАМЕЩЕННОЙ ФОРМЫ
 ЦЕОЛИТА В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ**

Резюме

Изучена каталитическая активность CuNaY цеолита, полученного электрохимическим методом, в окислительных реакциях п-ксилола, циклогептана, октана, изо-октана и окиси углерода. Установлено, что исследованный образец проявляет высокую активность, степень окисления углеводородов при 150°C в пределах 70-73%, при 400°C достигает 90-94% , степень конверсии CO при 400°C в зависимости от его исходного содержания в воздухе (9 и 6%) достигает 60 и 80% соответственно.



STUDY OF ACTIVITY OF COOPER-SUBSTITUTED FORMS OF ZEOLITE IN OXIDIZING REACTIONS

Summary

Catalytic activity of CuNaY zeolite, prepared by the electrochemical method was studied in the oxidizing reactions of p-xylene, cycloheptane, octane, iso-octane and carbon monoxide. It has been established, that the studied sample is characterized with high activity; degree of oxidation at 150°C is within 70-73%; at 400°C it reaches 90-94%. conversion rate of CO 400°C, depending on its initial content in the air (9 and 6%) reaches respectively 60% and 80%.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Цидишвили Г.В., Маисурадзе Г.В., Чивадзе Г.О., Метревели Г.В., Зедгенидзе Р.Ш., Кекелия Д.В., Антошин Г.В. Изв. АН ГССР, сер.хим., 1990,16,125.
2. Цидишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Маисурадзе Г.В., Лаперашвили Л.Я. Авт.св. № 582201, Б.И., № 44, 30.11.77
3. ჩივაძე გ., მაისურაძე გ., კეკელია დ. საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1990, 1, 16, 74

შპ 541.1:558.611:547

მ.კობახიძე, ლ.ჯაფარიძე, ლ.ქორიძე, ე.სალუქვაძე, ვ.ბაბუღია

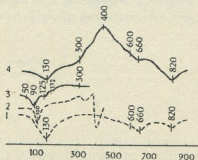
თიხოვანი მინერალუბის კარბონიზირების მექანიზმის კვლევა

უკანასკნელ ხანს მეცნიერთა დიდ ყურადღებას იმსახურებს ნახშირბადოვანი კომპოზიციური მასალები, რომლებიც დისპერსული მინერალუბის სხვადასხვა ორგანულ ნაერთებთან ურთიერთქმედებით მიიღება.

საქართველოს ადგილმდებარეობის ბენტონიტური თიხებისა და ნავთობპროდუქტების მაგალითზე ჩვენს მიერ შესწავლილია მათი ურთიერთქმედების მექანიზმის ზოგიერთი საკითხი. დადგინდა ასკანგელის სოლარის ზეთით (ფრაქცია 350 - 400°C) კარბონიზირების ოპტიმალური რეჟიმი [1,2].

ანალოგიურ პირობებში ჩავატარეთ ასკანგელის კარბონიზირება მოდელური ნახშირწყალბადებით (ფენანტრენი, ანტრაცენი, ნაფტალინი). აღმოჩნდა, რომ მათ შორის აქტიურობით გამოირჩევა ფენანტრენი, რომელიც ნორიოს ნავთობის არომატულ 340-560°C ფრაქციაში 25% შეადგენს.

კვლევა ჩატარდა პაულიკ-პაულიკ-ერდვი სისტემის დერევატოგრაფზე (ტემპერატურული ინტერვალი 20-300°C, გახურების სიჩქარე 5°C წუთში). შედეგები წარმოდგენილია თერმოგრამების სახით სურ.1.



სურ.1. თერმოგრამული მრუდები: 1 - მაღალდისპერსული ასკანგელი; 2 - ფენანტრენი; 3 - მექანიკური ნარევი - ფენანტრენი; ასკანგელი (ტემპერატურული ინტერვალი 20-300°C); 4 - კარბონიზირებული მაღალდისპერსული ასკანგელი (ტემპერატურული ინტერვალი 20-1000°C)

ასკანგელის და ფენანტრენის მექანიკური ნარევის მრუდზე დაფიქსირებულია ორმაგი დაბალტემპერატურული ენდოეფექტი 50 - 132°C ინტერვალში მაქსიმუმით 90°C (ფენანტრენის ლღობა) და 125°C (მინერალის ადსორბციული წყლის დანაკარგი). თერმოგრამაზე შეიმჩნევა აგრეთვე ეგზოთერმული ეფექტი 132-300°C მაქსიმუმით 236°C (ფენანტრენის თერმული დაშლა). კარბონიზირების პროცესს წინ უსწრებს ფენანტრენის ლღობა და თხევადი ფაზის შეღწევა მისთვის ხელმისაწვდომ მეზო- და მაკროფორებში. შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ფენანტრენის დაშლა ამ ფორებში

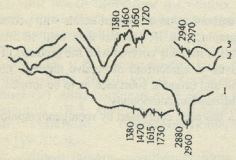


იწვევს მათ ნაწილობრივ შეეცვლებას თერმოდექსტრუქციის პროდუქტებით და ასკანგელის შიდა ფოროვანი სტრუქტურის იზოლირებას. მიკროფორები პრაქტიკულად არ მონაწილეობენ კარბონიზირების პროცესში.

დერივატოგრაფიული კვლევის შედეგები გვიჩვენებს, რომ კარბონიზირების პროცესი განპირობებულია მოდიფიკატორის თერმული დაშლით, მისი ფაზური მდგომარეობით თიხის ზედაპირთან აქტიური ურთიერთქმედების მომენტში.

თვით კარბონიზირებული ასკანგელის თერმოგრამაზე მინერალისათვის დამახასიათებელი საში ენდოთერმული ეფექტის (მაქსიმუმებით 130, 650 და 820°C) გარდა აღინიშნება ფართო ეგზოთერმული ეფექტი 300-600°C ინტერვალში, რომლის ფარგლებში ხდება მინერალის კარბონიზირებულ ზედაპირზე არსებული ნახშირბადოვანი ნაშთის დაქანგვა და გამოწვევა.

სურ.2. წარმოდგენილია საკვლევი ნიმუშების ინფრაწითელსპექტროსკოპიული კვლევის შედეგები. მათი ანალიზი გვიჩვენებს, რომ თიხოვანი მინერალების იწ სპექტროსკოპიული მეთოდით შესწავლა გარკვეულ სიძნელეებთან არის დაკავშირებული. ზედაპირული ჰიდროქსილის ჯგუფების შთანთქმის ზოლების გამოყოფა სტრუქტურული ჰიდროქსილის ჯგუფების ფონზე არ ხერხდება მათი დაბალი კონცენტრაციის გამო. ამასთანავე შთანთქმის ზოლები, რომლებიც შეიძლება ეკუთვნოდეს Si-C და Si-O-C ბმებს, თითქმის მთლიანად არის გადაფარული Si-O ბმების ვალენტური რხევების შესაბამისი ძალიან ძლიერი შთანთქმის ზოლით 1248-995 სმ⁻¹ ინტერვალში. მაგრამ მაინც კარბონიზირებული ასკანგელის სპექტრში ფიქსირდება შთანთქმის ზოლები მაქსიმუმებით 2970 და 2940 სმ⁻¹, აგრეთვე 1460 და 1380 სმ⁻¹. ეს ზოლები არ შეინიშნებოდა საწყისი ნიმუშების სპექტრში და დაფიქსირებულია მოდიფიკატორის - სოლარის ზეთის სპექტრში. ისინი შეიძლება ეკუთვნოდეს CH₃ და CH₂ ჯგუფების ვალენტურ და დეფორმაციულ რხევებს. შთანთქმის ზოლი 1720 სმ⁻¹, როგორც ჩანს განპირობებულია კარბონილის ჯგუფების შესაბამისი ვალენტური რხევებით, ხოლო შთანთქმის ზოლი 1650 სმ⁻¹ შეიძლება მივაკუთვნოთ C-C ბმების შესაბამის რხევას. შესაძლოა ის აღსორბეტილი წყლის მოლეკულების დეფორმაციული რხევებით იყოს გამოწვეული.



სურ.2. ინფრაწითელი სპექტრები: 1 - სოლარის ზეთი; 2 - მაღალდისპერსული ასკანგელი; 3 - კარბონიზირებული მაღალდისპერსული ასკანგელი.

კარბონიზირებული ასკანგელის იწ სპექტრში ორგანული რადიკალების შესაბამისი ახალი შთანთქმის ზოლების გაჩენა გვიჩვენებს, რომ კარბონიზირების პროცესში თიხის ნაწილაკების ზედაპირი იფარება ნახშირბადოვანი ნაერთებით, რაც იწვევს მის ჰიდროფობიზაციას. ვერ მოხერხდა Si-C და Si-O-C ქიმიური ბმების



დაფიქსირება, რის უცილობელ არსებობაზე მიუთითებს კარბონიზირებული ასკანგელის ნიმუშების ექსტრაქციის შედეგები.

საგულისხმოა რენტგენოსკოპული და ელექტრონომიკროსკოპული კვლევის შედეგები, რომელთა თანახმად ბენტონიტური თიხების კარბონიზირებულ ნიმუშებში არ შეინიშნება ცალკეული ნახშირბადოვანი ჩანართები.

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

შემოსულია 23.06.1997

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАРБОНИЗИРОВАНИЯ
ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ**

Резюме

Механизм карбонизирования глинистых минералов нефтепродуктами на основе анализа термографических и ИК спектроскопических данных можно представить следующим образом: поверхность глинистого минерала плотно покрывается продуктами термодеструкции нефтепродуктов. Получается не механическая смесь минерала и органики, а карбонизированный дисперсный минерал, поверхность которого равномерно модифицирована углеводородными соединениями.

Эти соображения подтверждаются рентгенографическими и электрономикроскопическими данными.

E.KOBAXIDZE, L.JAPARIDZE, L.KURIDZE, E.SALUKVADZE, TS.GABELIA

STUDY OF THE CARBONIZATION MECHANISM OF CLAY MINERALS

Summary

A mechanism of carbonization of clay minerals with petroleum derivatives, on the basis of the thermographic and IR spectral data analysis may be presented as: the surface of clay minerals is intinely covered with the products of the thermal destruction of petroleum derivatives. A carbonized dispersive mineral, rather than a mechanical mixture of the mineral and organic substance, is to be formed, the surface of which is evenly modified by hydrocarbon compounds.

This consideration has been confirmed by roentgenographic and electromicroscopic data.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Кобахидзе Е.И., Шишнияшвили М.Е.* Способ получения органофильных глин. А.с.477 973 (СССР). БИ., 27, 25.07.75.
2. *Кобахидзе Е.И.* Органофильные модификации аскангеля. Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве. Тбилиси: Мецниереба, 1975, 150 с.

УДК 543.544

Ф.И.БРОУЧЕК, Я.Ф.БРОУЧЕК, И.Ф.БРОУЧЕК

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Развитая нами ранее феноменологическая теория функционирования комплексообразующих полимерных сорбентов [1-4] позволила обоснованно прогнозировать наличие функциональных связей основных параметров удерживания, селективности, разделения и эффективности хроматографических колонок с константами устойчивости комплексов (K_y) также и в хроматографических системах "Ион металла-комплексообразующий полимерный сорбент".

Ранее [5] на базе принятых в теории и практике колоночной хроматографии закономерностей и параметров, описываемых в общем виде [6-17], были выведены уравнения, выявляющие функциональные связи указанных выше параметров с константами устойчивости (K_y) комплексов, образующихся или разрушающихся в комплексообразовательно-сорбционных хроматографических системах "Ион металла-анионит, модифицированный ионообменно иммобилизованным лигандом". Все эти уравнения в качестве явных функций констант устойчивости (K_y) содержат коэффициенты распределения ионов хроматографируемых металлов (K_{PM}) или скорости перемещения сорбционных зон (V) этих ионов вдоль хроматографических колонок в направлении потока жидкой фазы.

Анализ указанных выше уравнений позволяет нам сделать заключение о том, что все они после придания им общих видов абсолютно корректно могут быть применены и к хроматографическим системам "Ион металла-комплексообразующий сорбент".

Для придания этим уравнениям общих видов нами в них введены:

-обобщенные функции Θ_K и Θ_V , описывающие связи соответственно коэффициента распределения (K_{PM}) ионов сорбируемого металла и скорости перемещения (V) зоны сорбции этих ионов в слое сорбента с константой устойчивости (K_y) комплекса сорбируемого металла в хроматографической системе соответствующего типа, т.е. $\Theta_K = [K_{PM} = f(K_y)]$; $\Theta_V = [V = f(K_y)]$;

-переменная Y , определяемая соотношением соответственно объемов неподвижной (V_S) и подвижной (V_m) фаз в данной хроматографической колонке, т.е. $Y = V_S/V_m$.

Для каждого из рассматриваемых ниже параметров выведено по несколько альтернативных уравнений, наряду с Θ_K или Θ_V включающих в различных сочетаниях и некоторые другие хроматографические параметры.

В приведенных ниже уравнениях:



u, ω - соответственно линейная и объемная скорости прохождения хроматографируемого раствора через колонку,

t_m - "мертвое" время запаздывания,

W - ширина пика на хроматограмме у его основания (в единицах времени, объема или длины),

$W_{1/2}$ - ширина пика на хроматограмме на половине его высоты,

W_{\min} - ширина основания наиболее узкого пика,

$\sigma_t, \sigma_L, \sigma_V$ - дисперсии ширины хроматографического пика, выраженные соответственно в единицах времени, длины и объема,

$R_{S(\min)}$ - критерий разделения для наилучшим образом разделяемой пары,

n_K - число пиков на хроматограмме,

t_w - продолжительность анализа.

1. Время удерживания - t_R :

$$t_R = \sigma_L^2(1 + \Theta_K Y)/Hu \quad (1)$$

$$t_R = L(W_1 + W_2)^2(1 + \Theta_K Y)/16\sigma_t^2 u \quad (2)$$

$$t_R = Lu/\Theta_V^2(1 + \Theta_K Y) \quad (3)$$

$$t_R = 0.345Lu^3(W_1 + W_2)^2/W_{1/2}^2 \Theta_V^2(1 + \Theta_K Y)^3 \quad (4)$$

$$t_R = L/\Theta_V \quad (5)$$

2. Приведенное время удерживания t'_R :

$$t'_R = \Theta_K Y \cdot t_m \quad (6)$$

$$t'_R = (L/\Theta_V) - t_m \quad (7)$$

$$t'_R = \Theta_K YL/u \quad (8)$$

3. Удерживаемый объем - V_R :

$$V_R = \sigma_V^2 \Theta_V/H\omega \quad (9)$$

$$V_R = \sigma_V^2 u/(1 + \Theta_K Y)H\omega \quad (10)$$

$$V_R = (1 + \Theta_K Y)L\omega/u \quad (11)$$

$$V_R = (1 + \Theta_K Y)NH\omega/u \quad (12)$$

4. Приведенный удерживаемый объем - V'_R

$$V'_R = \Theta_K V_S \quad (13)$$

$$V'_R = \Theta_K Y \cdot V_m \quad (14)$$

$$V'_R = [(L/\Theta_V) - t_m]\omega \quad (15)$$

$$V'_R = [(\sigma_V^2 \Theta_V/H\omega) - V_m] \quad (16)$$

$$V'_R = \Theta_K YL \omega/u \quad (17)$$

$$V'_R = \Theta_K Y t_m \omega \quad (18)$$

5. Коэффициент емкости колонки - k' :

$$k' = \Theta_K Y \quad (19)$$

$$k' = [(\sigma_V^2 \Theta_V / H\omega) - V_m] / V_m \quad (20)$$

$$k' = [(\sigma_L^2 (1 + \Theta_K Y) / Hu) - t_m] / t_m \quad (21)$$

$$k' = [(W_1 + W_2)^2 (1 + \Theta_K Y) / 8\sigma_V^2] - 1 \quad (22)$$

6. Пиковая емкость колонки - n_p :

$$n_p = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4R_S} \ln(1 + \Theta_{K(\max)} Y) \quad (23)$$

$$n_p = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4R_S} \ln \{ 1 + [(\sigma_V^2 \Theta_{V(\max)} / H\omega) - V_m] / V_m \} \quad (24)$$

$$n_p = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4R_S} \ln[(1 + \Theta_{K(\omega)} Y) / (1 + \Theta_{K(a)} Y)] \quad (25)$$

где $\Theta_{K(\omega)}$ - это Θ_K для последнего пика,

где $\Theta_{K(a)}$ - это Θ_K для первого пика.

7. Коэффициент удерживания - R :

$$R = t_m Hu / \sigma_L^2 (1 + \Theta_K Y) \quad (26)$$

$$R = t_m \Theta_V / L \quad (27)$$

$$R = V_m H\omega / \sigma_V^2 \Theta_V \quad (28)$$

$$R = \Theta_V / u \quad (29)$$

$$R = V_m / (V_m + \Theta_K V_S) \quad (30)$$

$$R = 1 / (1 + \Theta_K Y) \quad (31)$$

8. Селективность колонки - α :

$$\alpha = [(L / \Theta_{V_2}) - t_m] / [(L / \Theta_{V_1}) - t_m] \quad (32)$$

$$\alpha = [(\sigma_V^2 \Theta_{V_2} / H\omega) - V_m] / [(\sigma_V^2 \Theta_{V_1} / H\omega) - V_m] \quad (33)$$

$$\alpha = \Theta_{K_2} / \Theta_{K_1} \quad (34)$$

$$\alpha = \{[\sigma_L^2 (1 + \Theta_{K_2} Y) / Hu] - t_m\} / \{[\sigma_L^2 (1 + \Theta_{K_1} Y) / Hu] - t_m\} \quad (35)$$

9. Коэффициент селективности колонки - K_c :

$$K_c = 2Y(\Theta_{K_2} - \Theta_{K_1}) / (\Theta_{K_2} Y + \Theta_{K_1} Y + 2) \quad (36)$$

$$K_c = 2(\Theta_{K_2} - \Theta_{K_1}) / (\Theta_{K_2} + \Theta_{K_1}) \quad (37)$$

$$K_c = 1.179(1 - \Theta_{K_1} / \Theta_{K_2}) \quad (38)$$

10. Критерий разделения - R_S :

$$R_S = 0.25\sqrt{N} (1 - \Theta_{K_1} / \Theta_{K_2}) \quad (39)$$

$$R_s = 0,424\sqrt{N} Y(\Theta_{K_2} - \Theta_{K_1})/(\Theta_{K_2} + \Theta_{K_1})$$

$$R_s = 0,54\sqrt{N} Y(\Theta_{K_2} - \Theta_{K_1})/(\Theta_{K_2} Y + \Theta_{K_1} Y + 2) \quad (41)$$

11. Высота, эквивалентная теоретической тарелке - H:

$$H = \sigma_V^2 R \Theta_V^2 (1 + \Theta_K Y)/L \quad (42)$$

$$H = \sigma_V^2 V_m \Theta_V^2 (1 + \Theta_K Y)/L(V_m + \Theta_K V_s) \quad (43)$$

$$H = \sigma_V^2 R u^2 / (1 + \Theta_K Y) L \omega^2 \quad (44)$$

$$H = \sigma_V u / (1 + \Theta_K Y) \sqrt{N} \quad (45)$$

$$H = 2D_a(1 + \Theta_K Y)/u \quad (46)$$

где D_a - кажущийся коэффициент диффузии.

12. Число теоретических тарелок - N:

$$N = [\sigma_L^2 (1 + \Theta_K Y)/HuW]^2 \quad (47)$$

$$N = [Lu/\sigma_V \Theta_V^2 (1 + \Theta_K)]^2 \quad (48)$$

$$N = 5,54(L/W_{1/2}\Theta_V)^2 \quad (49)$$

$$N = 5,54[\sigma_V^2 u / (1 + \Theta_K Y) H \omega W_{1/2}]^2 \quad (50)$$

$$N = [(1 + \Theta_K Y)L\omega/\sigma_V u]^2 \quad (51)$$

13. Высота (длина) рабочего слоя сорбента в колонке - L:

$$L = \sigma_L^2 (1 + \Theta_K Y) \Theta_V / Hu \quad (52)$$

$$L = [\sigma_L^2 (1 + \Theta_K Y)] / H \{1 + [(\sigma_V^2 \Theta_V / H \omega) - V_m] / V_m\} \quad (53)$$

$$L = \sigma_L^4 \sigma_V (1 + \Theta_K Y) / u (HW)^2 \sqrt{N} \quad (54)$$

$$L = 5,54 \sigma_V^4 \sigma_V u^3 / (1 + \Theta_K Y)^3 (H \omega W_{1/2})^2 \sqrt{N} \quad (55)$$

14. Критерий равномерности - $\bar{\Delta}$:

$$\bar{\Delta} = n_K W_{\min} \sqrt{N} (1 - \Theta_{K_1} / \Theta_{K_2}) / 4t_0 \quad (56)$$

$$\bar{\Delta} = 0,424\sqrt{N} n_K W_{\min} (\Theta_{K_2} - \Theta_{K_1}) / (\Theta_{K_2} + \Theta_{K_1}) t_0 \quad (57)$$

$$\bar{\Delta} = n_K W_{\min} \sqrt{N} Y(\Theta_{K_2} - \Theta_{K_1}) / (\Theta_{K_2} Y + \Theta_{K_1} Y + 2) 2t_0 \quad (58)$$

15. Коэффициент быстрогодействия - λ :

$$\lambda = n_K N (1 - \Theta_{K_1} / \Theta_{K_2})^2 / 16t_0 \quad (59)$$

$$\lambda = 0,18 n_K N (\Theta_{K_2} - \Theta_{K_1})^2 / (\Theta_{K_2} + \Theta_{K_1})^2 t_0 \quad (60)$$

$$\lambda = n_K N Y^2 (\Theta_{K_2} - \Theta_{K_1})^2 / (\Theta_{K_2} Y + \Theta_{K_1} Y + 2)^2 4t_0 \quad (61)$$

Во всех уравнениях: $\Theta_{K_2} > \Theta_{K_1}$.

Уравнения (1 - 61) в представленных выше общих видах могут быть использованы для любых колоночных хроматографических систем "Ион металла-комплексобразующий сорбент". Ряд величин,



параметров и отдельных математических выражений, входящих в уравнения, может быть рассчитан предварительно по уравнениям, определен экспериментально или заранее задан.

Для каждой конкретной хроматографической системы значения Θ_K , Θ_V и Y в приведенных выше уравнениях должны быть соответственно заменены характерными для системы данного типа адекватными конкретными выражениями видов $K_{PM} = f(K_Y)$ и $V = f(K_Y)$, выведенными предварительно для этой системы, а также соотношениями V_S/V_M .

Уравнения (1-61), подтверждающие и развивающие физико-химические основы функционирования комплексобразующих полимерных сорбентов [1-4], являются также базисным материалом для разработки компьютерных программ расчета основных физико-химических параметров удерживания и эффективности хроматографических колонок, компьютерной оптимизации хроматографических процессов в системах "Ион металл-комплексобразующий сорбент", а также для создания компьютерного банка данных об оптимальных хроматографических параметрах и условиях концентрирования, выделения и разделения ионов различных металлов на стандартизированных хроматографических колонках и сорбентах с целью эффективного использования этих систем для аналитических, физико-химических и технологических целей.

Грузинский технический университет

Поступило 26.04.1998

ფ.ბროუჩეკი, ი.ბროუჩეკი, ი.ბროუჩეკი

ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები კომპლექსფორმირებად ქრომატოგრაფიაში

რეზიუმე

გამოყვანილია ახალი განტოლებები, რომლებიც ასახავენ სვეტების, სელექტურობის, დაყოფის და ეფექტურობის ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების ფუნქციონალურ დამოკიდებულებას კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტებთან კომპლექსფორმირებად ქრომატოგრაფიაში.

F.BROUCHEK, J.BROUCHEK, I.BROUCHEK

PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS IN COMPLEXFORMATION CHROMATOGRAPHY

Summary

Equations, which show functional relation of the basic physico-chemical parameters of effect and division of selection of columns of complex stability of constants in complexformation chromatography, were derived.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф. Известия АН Грузии, сер. хим., 1996, т.22, №1-4, с.80-88.



2. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Броучек Я.Ф. Известия АН Грузии, сер. хим., 1996, т.22, №1-4, с.89-96.
3. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Известия АН Грузии, сер. хим., 1997, т.23, №1-4, с.
4. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Известия АН Грузии, сер. хим., 1997, т.23, №1-4, с.
5. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В. Известия АН Грузии, сер. хим., 1993, т.19, №3-4, с.246-251.
6. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
7. Новак Й. Теория хроматографии. В кн.: Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам, ч.1 (редактор О.Микеш. Перевод с англ., под редакцией В.Г.Берёзкина). М.: Мир, 1982, с.39-57.
8. Бюнтинг Т.Д. Теория и практика хроматографии. В кн.: Хроматографический анализ окружающей среды (перевод с англ., редактор В.Г.Берёзкина). М.: Химия, 1979, с.19-91.
9. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990.
10. Берёзкин В.Г., Никитина Н.С. Успехи химии, 1971, т.40, с.927.
11. Набиванец Б.И., Мазуренко Е.А. Хроматографический анализ. Киев. Вища школа, 1979.
12. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии, ч.2 (перевод с англ., редактор Ю.А.Золотов). М.: Мир, 1979, с.254-288.
13. Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д. Хроматография неорганических веществ. М.: Высшая школа, 1986.
14. Схумакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989.
15. Препаративная жидкостная хроматография (ред. Б.Бирлинггеймер), М.: Мир, 1990.
16. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Часть 1. М.: Мир, 1991.
17. Meyer V.R. Practical High-Performance Liquid Chromatography (second Edition). John Wiley and Sons, 1994.

UDC 536.755.541.124.621.72

I.TAVARTKILADZE, A.RAZMADZE

MATHEMATICAL MODELING OF THE KINETIC OF THE CHEMICAL REACTION

The kinetic of formation of the products of chemical reaction is the stochastic process, proceeding under the non-equilibrium conditions. In general these processes can be given the following mathematical interpretation [1]:

$$\frac{d\omega}{dt} = K_p(t) P(\omega) - K_q(t) Q(\omega), \quad (1)$$

where $P(\omega)$, $Q(\omega)$ is the function of probabilities of events, promoting the increase or decrease of the purposed product in the investigation reaction volume (V_r); $K_p(t)$, $K_q(t)$ are the kinetic constant of increasing or decreasing rate of the purposed product of the chemical reaction.

The probability of the events, promoting the formation of the purposed product may be expressed in the following way:

$$P(\omega) = \frac{k}{V_r} S \Delta. \quad (2)$$

k - coefficient of filling of the reaction volume (V_r) with purposed product;

S - the surface of the volume of the purposed product;

Δ - value characterizing the degree of deviation of system from the equilibrium.

The geometrical form of the reactional area in which the reaction proceeds influences the character of the development of the active surface between the reactional parts in the filled reactional volume with the purposed product. Influence between the active surface (S) and the volume of the purposed product is following[2]:

$$S = a \cdot V^n, \quad (3)$$

where a - coefficient which depends on the geometrical form of the reactional volume, n is the parameter characterizing the area dimensions of development of the purposed product in the reactional volume. If the purposed product develops in one dimension, the parameter $n = 0$; $n = 1/2$ in two dimension; $n = 2/3$ in three dimension [2].

Probability of the development of the process is determined as a degree of the filling of the reaction volume (V_r) by the purposed product.

$$\omega = \frac{V}{V_r}. \quad (4)$$

Taking into account (3) and (4) correlation (2) makes:

$$P(\omega) = L \cdot \omega^n \quad (5)$$

$$L = k \cdot a \cdot V_r^{n-1} \Delta \quad (6)$$

Probability of events provating from formation of purposed product $Q(\omega)$ represented by the first two parts of Maclorens row [3]

$$Q(\omega) = Q(0) + \frac{Q'(0)}{1!} \omega. \quad (7)$$

Having substituted the meaning (5) and (7) into (1) we shall get nonlinear differential equation characterizing the kinetic of formation products of chemical reaction:

$$\frac{d\omega}{dt} = B\omega^n - A\omega, \quad (8)$$

where:

$$B = K_p(t) L \quad (9)$$

$$A = K_q(t) \left[Q(0) + \frac{Q'(0)}{1!} \right]. \quad (10)$$

Nonlinear differential equation (8) by its structure corresponds to well-known Bernuli's equation [3]. The solution of equation (8) may be represented as:

$$\omega = \frac{B}{A} \left[1 - b \exp\left(-\frac{A}{m} t\right) \right]^m. \quad (11)$$

where:

$$b = 1 - \omega_0^{1/m}, \quad (12)$$

$$m = \frac{1}{1-n}. \quad (13)$$

ω_0 - the probability of the purposed volume in the reaction volume, where $t = 0$.

The dimension of the probability of formulation of the purposed product characterizes the degree of transformation α initial product. The meaning of α is determined as ratio of change of concentration (C) or mass (g) of the purposed product to their maximum meaning in the reactional volume. Consequently the degree of transformation is expressed by the ratios: $\alpha = C/C_{\max}$ or $\alpha = g/g_{\max}$. Coefficient A characterizes the constant of rate of formation the purposed product, and the parameter m or "an order" of chemical reaction. The meaning of m must be a priori taken in depending on the geometrical form of the reactional area of reactor. If the reactional volume of the reactor is a cylinder with the smaller diameter than its height, then the formation of the purposed product proceeds practically in one dimension, $m = 1$. If the reactional area is represented as a surface then $m = 2$. When the diameter of the reactor is about its height, the process proceeds in three dimensions and the order of the

reaction $m = 3$. On fig.1 there are the theoretical kinetic curves built according to the formula (11).

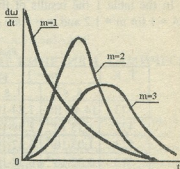
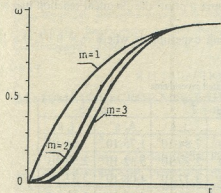


Fig.1. The kinetic curves of the formation of the product where $m=1,2,3$. $A=B$

Fig.2. The kinetic curves of the rate of the formation of the product where $m=1,2,3$

The curves reflect the probability of the process of formation of the product in time for $m = 1,2,3$. On fig. 2 is given curves characterize the rate of development of the process in time with the same meanings of the parameters. The theoretical kinetic curves represented on fig.1 and 2 reflect the well known conformity to natural laws of proceeding the chemical reactions in time. Using the formula (11) on experimental data: the degrees of transmission α of time (t) and meaning of parameter m determine the volume of the constant of rate of reaction A , 1/s.

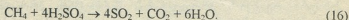
$$A = \frac{m}{t} \ln \frac{b}{1 - \alpha^{1/m}} \quad (14)$$

After, according to the meaning of constant of rate A , the activated energy E and temperature T according to the Arrhenius formula the exponent volume is determined:

$$A_0 = A \cdot \exp(E/RT) \quad (15)$$

On the basis of formula (11-15) may be realized the mathematical model and prognosis of conformity to natural laws of proceeding of chemical reaction in wide diapason and changing the temperature regime with establishment the degree of converting of time.

On the basis of the given formula were proceeding the mathematical model process thermocatalytic reduction of the sulfuric acid till SO_2 according to the reaction:





Chemical reaction (16) is realized in the reactor has connection of the height to the diameter $H/D = 7$ in the preceding conditions: $T = 823K$, $t = 3s$, $\alpha = 0,97$ and $E = 85,8$ kg/mol. In such given volume as it was said above a priori the chemical reaction may be considered of the first order ($m = 1$).

In the table 1 the results of the calculating experiments where $\alpha = 0,97$, $b = 1$, $B/A = 1$ for $m = 1,2$ and $m = 3$ are given.

Table 1

Facts of the calculated experiments

T, K	m = 1		m = 2		m = 3	
	A, s ⁻¹	t, s	A, s ⁻¹	t, s	A, s ⁻¹	t, s
373	$14,47 \cdot 10^{-7}$	$7,84 \cdot 10^6$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$7,84 \cdot 10^6$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$7,84 \cdot 10^6$
473	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^4$	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^4$	$5,32 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^4$
523	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^3$	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^3$	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^3$
573	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$6,28 \cdot 10^2$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$6,28 \cdot 10^2$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$6,28 \cdot 10^2$
673	$7,61 \cdot 10^{-2}$	$4,69 \cdot 10^1$	$1,82 \cdot 10^{-1}$	$4,59 \cdot 10^1$	$2,99 \cdot 10^{-1}$	$4,59 \cdot 10^1$
773	$5,28 \cdot 10^{-1}$	6,63	1,26	6,63	2,07	6,63
823	1,16	3,0	2,79	3,0	4,59	3,0
873	2,35	1,48	5,62	1,48	9,25	1,48

The analysis of the results of the calculating experiments justifies the following. The essential influence of the temperature on the duration of process of formation of the purposed product; within the intervals α (0,85-1) the kinetic curves $m = 1, 2$ and 3 practically converge in common asymptotic trajectory and numeral meanings of the parameter m have the similar influence on the development of the process.

The meaning of the parameter m determines the rule of the development of process in time and forms the characterized maximums of the rate of formation of the purposed product: for the process of the first order ($m = 1$) where $t = 0$; for the process of the second and third orders ($m = 2,3$) where $t > 0$ (fig. 2).

It is also important to notice that the measurement of the constant of the rate A 1/s does not change under the order of reaction.

The use of the formula (11) cancels the difficulties and contradictions which arises under analysis and identification of the kinetic chemical reaction.

Consequently given methodics of the mathematical model and the new kinetic formula (11) opens the possibility theoretically calculate the basic kinetic parameters of chemical reaction and give the process the quantity and quality appreciation.

Georgian Technical University

Received 14.01.1998

ი.თავართქილაძე, ა.რაზმაძე

ქიმიური რეაქციის კინეტიკის მათემატიკური მოდელირება

რეზიუმე

ქიმიური რეაქციის პროდუქტების წარმოქმნის პროცესების ალბათობრივი აღწერის შედეგად მიღებულია არაწრფივი კინეტიკური განტოლება (აკგ). აკგ-ის კერძო ამოხსნის საფუძველზე განხილულია ქიმიური რეაქციის კინეტიკის



იდენტიფიკაციისა და პროგნოზირების მეთოდთა კონკრეტულ მაგალითზე: გოგირდმჟავას თერმოკატალიზური აღდგენის პროცესი გოგირდოვან ანგიდრიდში. თეორიულად დასაბუთებულია და ნაჩვენებია, რომ პარამეტრი რომელიც განსაზღვრავს ქიმიური რეაქციის რიგს ფორმულა (11)-ში დამოკიდებულია აქტიური ზედაპირის სივრცულ განვითარებაზე რეაქციულ მოცულობაში და იგი არ წარმოადგენს ემპირულ სიდიდეს.

Я.Н.ТАВАРТКИЛАДЗЕ, А.А.РАЗМАДЗЕ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Резюме

В результате вероятностного описания процессов образования продуктов химической реакции получено нелинейное кинетическое уравнение (НКУ). На основе частного решения НКУ рассмотрена методика идентификации и прогнозирования кинетики химической реакции на конкретном примере: термokatалитического восстановления серной кислоты до сернистого ангидрида.

Теоретически обосновано и показано, что параметр, определяющий порядок химической реакции в формуле (11), зависит от характера пространственного развития активной поверхности в реакционном объеме и не является эмпирической величиной.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Tavartkiladze I.N.* Bulletin of the Academy of Sciences of Georgia. 1989, v.132, 2, p.301-304.
2. *Tavartkiladze I.N.* Doctor dissertation. GTU, Tbilisi, 1993, 314 p.
3. *Donald H. Menzel.* Fundamental Formulas of Physics. New York, Prentice Hall, INC, 1955.

С.М.МАЗМИШВИЛИ, А.Р.ГОГИШВИЛИ, Д.Ш.ЦАГАРЕИШВИЛИ,
Г.С.МАЗМИШВИЛИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ "Mn - Si - O - C"

Термодинамика взаимодействия в системе "Mn - Si - O - C" служила предметом неоднократного изучения, т.к. восстановление марганца и кремния является основной или важной составной частью ряда металлургических и химических процессов. Тем не менее, полученные по настоящее время результаты отличаются неполной, малой информативностью.

Решение проблем интенсификации технологических процессов выплавки ферросплавов возможно только при целенаправленном воздействии на эти процессы, а это, в свою очередь, требует знаний закономерностей, лежащих в их основе. Один из важных источников подобной информации – фазовые диаграммы. Построение фазовых диаграмм по экспериментальным данным требует длительных дорогостоящих экспериментов. Именно этим обстоятельством объясняется тот факт, что по настоящее время нет корректных фазовых диаграмм для многих систем ферросплавного производства. Единственный реальный путь построения фазовых диаграмм заключается в проведении компьютерных экспериментов, включающих выбор или создание адекватных математических моделей, алгоритмов расчетов, баз термодинамических данных, создание или настройку пакетов программ для ЭВМ на данную конкретную задачу, проведение расчетов с последующей обработкой полученных результатов.

В рамках подобного подхода была исследована система "Mn-Si-O-C".

Вся расчетная часть проводилась с помощью многоцелевого программного комплекса "АСТРА-4" [1], основанного на фундаментальном принципе максимизации энтропии. Расчет равновесия в системе "Mn-Si-O-C" проводился для изобарно-изотермических условий с шагом по температуре 20° , а по составу – 0,2 моль углерода. Причем, при уточнении фазовых границ шаг по температуре менялся до 1° , а по составу – 0,1 моль C. В качестве математической модели была выбрана модель: "идеальный газ – взаимонерастворимые конденсированные компоненты". Было построено 110 температурных резервов и зависимости выходов конденсированных фаз: MnSi, Mn₅Si₃ и SiC от температуры и исходного состава.

В расчетах учитывались следующие конденсированные: C, MnSi, Si, SiO₂, SiC, Mn, MnO, Mn₂O₃, Mn₂O₇, Mn₃O₄, Mn₃C, Mn₇C₃, MnSi₂, Mn₃Si, Mn₅Si₃, MnSiO₃, Mn₂SiO₄ и газообразные: O, O₂, C, C₂, C₃, C₄, C₅, CO, CO₂, C₃O₂, Si, Si₂, Si₃, SiO₂, SiO, SiC, SiC₂, Si₂C, Si₂C₂, Si₃C, Mn, MnO, MnO₂ компоненты.



Диаграмма фазового равновесия представлена на рис. 1. Границы существования шести конденсированных фаз очерчивают 21 область составляющих диаграмму [2].

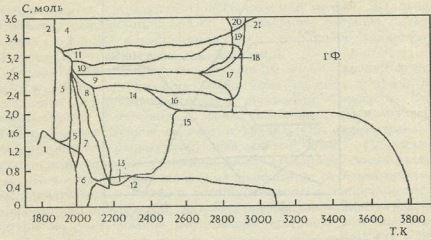


Рис.1. Состав конденсированных фаз системы "Mn - Si - O - C" от T,К и содержания углерода в исходной смеси. Г.Ф. – область существования только газовой фазы.

Первая область, соответствующая содержанию в исходной смеси 0-1,56 моль С, включает три конденсированные фазы: SiO_2 , SiC , Mn_2SiO_4 . Очевидно, введенный в исходную смесь углерод восстанавливает кремний с образованием карбида, что вполне согласуется с данными, приведенными в [3]. Марганец же включен в наиболее устойчивую структуру силиката. Переход MnO в силикатный расплав резко затрудняет восстановление марганца.

При вводе в шихту выше 1,56 моль С наблюдается выделение углерода. С этой точки зрения начинается вторая область диаграммы. Она состоит из трех конденсированных фаз: Mn_2SiO_4 , SiC , С. Последний компонент образован углеродом, вводимым в шихту, но уж не связанном в процессе карбидообразования.

Для второй и третьей областей общей границей является линия существования конденсированного углерода, которая с температуры 1870К, при содержании в исходной смеси 1,4 моль С, поднимается до 3,34 моль на температуре 1880К. На изотерме, приведенной на рис. 2, ясно видно, что содержание 1,4 моль С в исходной смеси приводит к полному исчезновению кремнезема, а с ростом количества углерода образуются силицид Mn_3Si_3 и карбид SiC . Таким образом, третья область состоит из трех конденсированных фаз: Mn_2SiO_4 , SiC и Mn_3Si_3 . Последняя фаза полностью восстанавливается при содержании 3,34 моль С в исходной смеси. С этой же точки начинается выделение чистого графита (рис.2). Это соответствует четвертой области диаграммы.

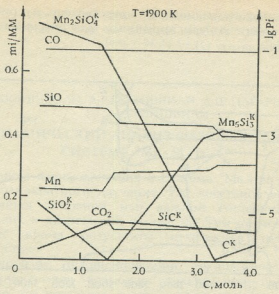


Рис.2. Диаграмма составов конденсированной и газовой фаз системы "Mn - Si - O - C" при давлении газовой фазы 0.101 МПа и температуре T = 1900K.

Четвертая область начинается с температуры 1873K и снизу очерчена границей существования конденсированного углерода. Она представлена тремя взаимосменяющимися фазами: SiC, Mn₅Si₃ и C.

Конденсированные фазы: Mn₂SiO₄, MnSi и SiC составляют пятую область. Здесь восстановленный кремний образует моносилцид, а остальная часть кремния представлена в виде карбида.

Наиболее бедной по исходному содержанию углерода является шестая область диаграммы. Недостаточное количество углерода 0-1,2 моль С отражается на существовании кремнезема. Частично восстановленный кремний, растворяясь в марганце, образует моносилцид MnSi. Его выход при этих условиях минимальный.

Выше этой области, по вертикали, расположена седьмая область диаграммы. Она состоит из двух конденсированных компонентов: силиката марганца Mn₂SiO₄ и моносилцида MnSi.

Фазы MnSi и Mn₅Si₃, в совокупности с Mn₂SiO₄ образуют восьмую область диаграммы. При одинаковых с седьмой областью температурных условиях они отличаются лишь по исходному содержанию углерода.

Более или менее схожи температурные границы для областей 9,10 и11. Здесь левая граница очерчена линией существования силиката, а правая – силицида Mn₅Si₃. Существенные отличия в составе этих областей обуславливаются количеством вводимого в исходную смесь углерода. Так 9-ая область состоит из Mn₅Si₃ и MnSi, когда марганец и кремний полностью восстановлены. Десятая область содержит SiC, а также оба силицида. И, наконец, 11-ая область содержит Mn₅Si₃ и MnC, когда моносилцид уже отсутствует.

Содержание углерода в исходной смеси 0,56 моль и ниже в температурном интервале 2056-3050К дает двенадцатую область, состоящую из кремнезема SiO_2 и силиката Mn_2SiO_4 . Концентрации кремнезема и силиката по мере увеличения доли участия углерода в исходной смеси снижаются. При составе 0,56 моль С SiO_2 полностью исчезает, одновременно резко возрастает скорость снижения количества Mn_2SiO_4 в равновесной смеси. Это хорошо демонстрируется на изотерме $T=2300\text{K}$, приведенной на рис.3.

С вводом в исходный состав больше 0,6 моль С полностью исчезает SiO_2 , и образуется силицид Mn_5Si_3 . Этот силицид и фаза Mn_2SiO_4 составляют четырнадцатую область диаграммы. Справа от нее, при максимальном содержании углерода 2,0 моль С расположена 15-ая область, представленная силикатом Mn_2SiO_4 . Она распространяется по всей длине температурной шкалы до 3800К, где полностью восстанавливается. Полученные в работе [4] данные, свидетельствуют о том, что восстановление Mn и Si из силикатного расплава протекает не последовательно, в порядке восстановимости, а одновременно, но с опережением превращения $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$ превращением $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$. Причем потери на улетучивание обусловлены возгоном восстанавливаемого марганца, а также повышением парциального давления CO_2 и SiO . Это положение также хорошо демонстрируется на рис. 3.

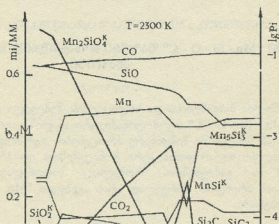


Рис.3. Диаграмма составов конденсированной и газовой фаз системы "Mn - Si - O - C" при давлении газовой фазы 0.101 МПа и температуре $T = 2300\text{K}$.

Выше линии существования силиката Mn_2SiO_4 расположена 16-ая область. Она представлена силицидом Mn_5Si_3 и держится до температуры 2830К. Судя по содержанию кремния (23,4%), этот



სილიციდს წარმოადგენს სილიციდის რეზიდუალური ფაზის რაოდენობის მატება. მას შემდეგ რაც სილიციდის რაოდენობა მიაღწევს მისი მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება. მარცხენა საზღვარს მიაღწევს მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება.

სილიციდს წარმოადგენს სილიციდის რეზიდუალური ფაზის რაოდენობის მატება. მას შემდეგ რაც სილიციდის რაოდენობა მიაღწევს მისი მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება. მარცხენა საზღვარს მიაღწევს მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება.

სილიციდს წარმოადგენს სილიციდის რეზიდუალური ფაზის რაოდენობის მატება. მას შემდეგ რაც სილიციდის რაოდენობა მიაღწევს მისი მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება. მარცხენა საზღვარს მიაღწევს მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება.

სილიციდს წარმოადგენს სილიციდის რეზიდუალური ფაზის რაოდენობის მატება. მას შემდეგ რაც სილიციდის რაოდენობა მიაღწევს მისი მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება. მარცხენა საზღვარს მიაღწევს მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება.

სილიციდს წარმოადგენს სილიციდის რეზიდუალური ფაზის რაოდენობის მატება. მას შემდეგ რაც სილიციდის რაოდენობა მიაღწევს მისი მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება. მარცხენა საზღვარს მიაღწევს მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება.

სილიციდს წარმოადგენს სილიციდის რეზიდუალური ფაზის რაოდენობის მატება. მას შემდეგ რაც სილიციდის რაოდენობა მიაღწევს მისი მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება. მარცხენა საზღვარს მიაღწევს მარცხენა საზღვარს, მისი რაოდენობა მდგრადი რაოდენობის მდგომარეობაში რჩება.

ს. მამაშვილი, ა. გოგიშვილი, დ. ტაგარეიშვილი, გ. მამაშვილი

სისტემაში "Mn - Si - O - C" ფაზური წონასწორობის თერმოდინამიკური ანალიზი

რეზიუმე

ჩატარებულია მანგანუმისა და სილიციუმის შემცველი რთული ჰეტეროგენული სისტემის "Mn - Si - O - C" თერმოდინამიკური ანალიზი აირადი ფაზის წნევისათვის 0.101 მპა - ამ სისტემაში მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკის მოდელირებით ეგმ-ზე, უახლესი თერმოდინამიკური მონაცემებისა და პროგრამული კომპლექსის "ASTRA-4"-ის გამოყენებით, რომელსაც საფუძვლად უდევს ენტროპიის მაქსიმიზაციის პრინციპი. პირველად არის აგებული "Mn - Si - O - C" სისტემის ფაზური დიაგრამა.

S. MAZMISHVILI, A. GOGISHVILI, D. TSAGAREISHVILI, G. MAZMISHVILI

THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF PHASIC BALANCE IN "Mn - Si - O - C"-SYSTEM

Summary

Thermodynamical analysis of the complex system "Mn - Si - O - C" - is carried out for the gas pressure 0.101 MP.A. The modelling of thermodynamical process is carried out on the E.C.M. The newest thermodynamical dates and program complexes "ASRA-4" are researched, based on the principle of the maximization of entropy. The phasic diagram of the system "Mn - Si - O - C" is built out at the first time.

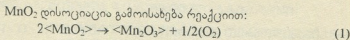
1. *Синяров Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982, 264 с.
2. *Мазмишвили С.М., Гогошвили А.Р., Цагарейшвили Д.Ш.* Доклады международной научно-технической конференции "Проблемы сварки, металлургии и смежных технологий", Тбилиси, 1996, с.137-140.
3. *Мицдин В.Ю., Мазмишвили С.М., Эристави Д.В.* Атлас составов конденсированной и газовой системы "кремнезем – углерод". Тбилиси: Мецниереба, 1988, 100 с.
4. *Ростовцев С.Т., Камкина Л.В., Апкудинов Р.В.* В сб.: Структуры фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидких системах. М.: Наука, 1978, с. 94-107.

რ. მაჭავიანი, ლ. ცაბარაიშვილი, ს. მაჭავიანი

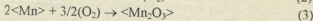
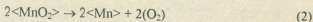
**მანგანუმის ოქსიდების თერმული მდგრადობის თერმოდინამიკური
 ანალიზი**

მანგანუმის ოქსიდებთან მეტალურგებისათვის ინტერესს იწვევს MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 და MnO . ამ ოქსიდების თერმული მდგრადობა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. დადგენილია [1,2], რომ $500-600^{\circ}C$ MnO_2 გადადის Mn_2O_3 , ხოლო თუ ამ უკანასკნელს გვაბურებთ $950-1100^{\circ}C$, ის გადავა Mn_3O_4 , რომელიც დნება $1838 K$ [3]. უფრო მაღალ ტემპერატურებზე თერმულად მდგრადია მხოლოდ MnO . შრომაში [4] განხილულია $Mn-O$ სისტემაში ფაზური წონასწორობის დიაგრამა $P_{O_2} = 20$ კპა წნევისათვის და წარმოდგენილია მანგანუმის ოქსიდების თერმული დისოციაციის ექსპერიმენტული მონაცემები. მანგანუმის ოქსიდების თერმული დისოციაცია დაწვრილებითაა განხილული აგრეთვე შრომებში [5,6,7].

წინამდებარე შრომაში მიზნად დავისახეთ დაგვეზუსტებინა მანგანუმის ოქსიდების თერმული მდგრადობის ტემპერატურები უახლესი თერმოდინამიკური მონაცემების საფუძველზე.



ამ რეაქციის $\Delta G = f(T)$ განტოლების დასადგენად წარმოვიდგინოთ ის შემდეგი რეაქციების ჯამის სახით:



რომელთა $\Delta G = f(T)$ ფუნქცია შესაბამისად გამოისახება შემდეგი განტოლებებით [8]:

$$\Delta G_{(2)} = 2(124\,000 - 43,26 T) \quad (4)$$

$$\Delta G_{(3)} = -228\,000 + 61,0 T \quad (5)$$

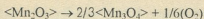
(4) და (5) განტოლებების ალგებრული შეკრება გვაძლევს საძიებელი (1)-ე რეაქციის $\Delta G = f(T)$ გამოსახულებას:

$$\Delta G(1) = 20\,000 - 25,52T \quad (6)$$

ამ განტოლების თანახმად MnO_2 -ის დისოციაციის დაწყების ტემპერატურა ტოლია

$$T_{\text{ფ}} = \frac{20\,000}{25,52} = 783K (510^{\circ}C)$$

Mn_2O_3 დისოციაციის რეაქციას აქვს სახე:



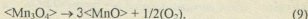
თანახმად [8] ამ რეაქციის $\Delta G = f(T)$ ფუნქცია გამოისახება განტოლებით

$$\Delta G_{(7)} = 8\,380 - 6,71T, \quad (8)$$

რომლის საფუძველზე Mn_2O_3 დისოციაციის დაწყების ტემპერატურა ტოლია

$$T_{\text{ღ}} = \frac{8380}{6,71} = 1250\text{K} (977^\circ\text{C})$$

რაც შეეხება მყარ Mn_3O_4 , მან შეიძლება განიცადოს დისოციაცია შემდეგი რეაქციით:



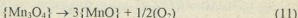
რომლის ΔG იცვლება ტემპერატურის მიხედვით თანახმად შემდეგი განტოლებისა [8]

$$\Delta G_{(9)} = 55\,500 - 27,96T. \quad (10)$$

განტოლება (10) Mn_3O_4 -ის დისოციაციის დაწყების ტემპერატურას გვაძლევს

$$T_{\text{ღ}} = \frac{55\,500}{27,96} = 1980\text{K} (1707^\circ\text{C})$$

ამრიგად, მყარი Mn_3O_4 დისოციაციის დაწყების ტემპერატურა (1980 K) მეტია, ვიდრე მისი დნობის ტემპერატურა (1838 K), ამიტომ მყარ მდგომარეობაში, როგორც თერმოდინამიკური გათვლები გვიჩვენებს, Mn_3O_4 არ განიცდის დისოციაციას. მაგრამ თხევადში Mn_3O_4 შეიძლება განიცადოს დისოციაცია შემდეგი რეაქციით:



იმისათვის, რომ დავწეროთ ამ რეაქციის $\Delta G = f(T)$ ფუნქციის გამოსახულება, საჭიროა ვიცოდეთ Mn_3O_4 -ისა და MnO -ს დნობის ჯიბის ენერჯიის განტოლებები, რომელთა შესახებ ლიტერატურაში მონაცემები არ არსებობს. ამიტომ ჩავატაროთ მიახლოებითი თერმოდინამიკური გაანგარიშებები ამ განტოლებების საპოვნელად. Mn_3O_4 -ის დნობის ენტროპია შეიძლება მივიღოთ ტოლად Fe_3O_4 -ის დნობის ენტროპიისა [3]: $\Delta S_{\text{დნ}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 33\,000/1870 = 17,6$ კალ/მოლი. K, მაშინ Mn_3O_4 -ის დნობის სითბო ტოლი იქნება $\Delta H_{\text{დნ}}(\text{Mn}_3\text{O}_4)$, $17,6 \cdot 1838 = 32\,500$ კალ/მოლი. თუ ვისარგებლებთ თერმოდინამიკის პირველი მიახლოებით ($\Delta C_p = 0$), Mn_3O_4 -ის დნობის ჯიბის ენერჯიის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებას ექნება სახე

$$\Delta G_{\text{დნ}}(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 32\,500 - 17,6T \quad (12)$$



MnO-ს დნობის სითბოსთვის მონოგრაფიაში [3] რეკომენდებულია $\Delta S_{\text{გვ}}(\text{MnO}) = 13000/2148$ კალ/მოლი, ე.ი. მისი დნობის ენტროპია $\Delta S_{\text{გვ}}(\text{MnO}) = 13000/2148$ კალ/მოლი. K, მაშინ მისი დნობის $\Delta G = f(T)$ განტოლებას ექნება სახე

$$\Delta G_{\text{გვ}}(\text{MnO}) = 13000 - 6,0T \quad (13)$$

(10), (12) და (13) განტოლებების კომბინაცია გვაძლევს (11)-ე რეაქციის $\Delta G = f(T)$ ფუნქციის გამოსახულებას

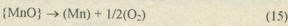
$$\Delta G_{(11)} = 36000 - 16,36T \quad (14)$$

ამ განტოლების მიხედვით თხევადი Mn_3O_4 -ის თხევად MnO-დ და აირად ჟანგბადად დისოციაციის დაწყების ტემპერატურა ტოლია

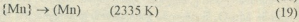
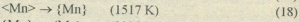
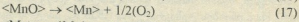
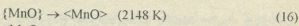
$$T_p = \frac{36000}{16,36} = 2200K$$

ამრიგად, (11)-ე რეაქცია თხევადი Mn_3O_4 -ის დისოციაციას წარმოადგენს საესებით რეალურად, რადგანაც $2200K > T_{\text{გვ}}(\text{MnO}) = 2148K$.

თხევადი MnO-ის დისოციაციის დაწყება, როგორც ჩანს, უნდა დავადგინოთ რეაქციის მიხედვით



რომელიც შეიძლება განვიხილოთ როგორც შემდეგი რეაქციების ჯამი:



(16) რეაქციის $\Delta G = f(T)$ განტოლება მოცემული გვაქვს ზემოთ, ხოლო (17), (18) და (19) რეაქციების ჯიხის ენერჯიის ტემპერატურისაგან ცვლილება გამოისახება განტოლებებით [8]:

$$\Delta G_{(17)} = 92\,940 - 18,24T \quad (298-1517K) \quad (20)$$

$$\Delta G_{(18)} = 2\,900 - 1,9T \quad (1517K) \quad (21)$$

$$\Delta G_{(19)} = 56350 - 24,18T \quad (1517 - 2335K) \quad (22)$$

(13), (20), (21) და (22) განტოლებათა კომბინაცია გვაძლევს (15) რეაქციის $\Delta G = f(T)$ გამოსახულებას:

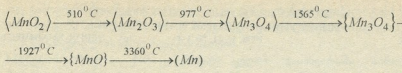
$$\Delta G_{(15)} = 139\,190 - 38,32T \quad (23)$$

რომლის მიხედვით თხევადი MnO-ს დისოციაციის დაწყების ტემპერატურა ტოლია $T_p = 139190/38,32 = 3630K$.

ზემოთ მიღებული შედეგები საშუალებას გვაძლევს შევადგინოთ მანგანუმის ოქსიდების თერმული მდგრადობის თეორიული სქემა:



საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
სამეცნიერო ჟურნალი



საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსული 23.03.1998

Р.МАЗМИШВИЛИ, Д.ЦАГАРЕИШВИЛИ, С.МАЗМИШВИЛИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ОКСИДОВ МАРГАНЦА

Резюме

В работе приводятся результаты термодинамического анализа термической прочности оксидов марганца, уточнены теоретические температуры начала диссоциации оксидов марганца и составлена схема их термической прочности.

R.MAZMISHVILI, D.TSAGAREISHVILI, S.MAZMISHVILI

THE THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF THE THERMAL STABILITY OF MANGANUM OXIDS

Summary

The theoretical temperature of the begining of thermal dissociation of manganum oxidis is precised by using of thermodynamic calculaionds. The theoretical scheme of their thermal stability is also made.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

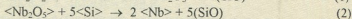
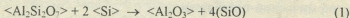
1. *К.Неницеску*. Общая химия. М.: Мир, 1968.
2. *Р.Рипан, Н.Четяну*. Неорганическая химия, 2, М.: Мир, 1972.
3. *О.Кубашевский, С.Б.Олкокк*. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982.
4. *М.И.Гасик, Н.П.Лякишев, Б.И.Емлин*. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988.
5. *Н.В.Толстогузов*. Теоретические основы восстановления марганца, кремния и примесей при плавке ферромарганца и силикомарганца. Новокузнецк, 1991.
6. *П.В.Гельд, О.А.Есин*. Процессы высокотемпературного восстановления. М.:Металлургиздат, 1957.
7. *И.С.Куликов*. Термическая диссоциация соединений. М.:Металлургия, 1969.
8. *Е.Т.Туркдоган*. Физическая химия высокотемпературных процессов. М.:Металлургия, 1985.

შპს 517.51

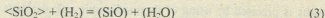
დ.ვახაშვილი, რ.მაჭიშვილი

სილიციუმის მონოოქსიდის წარმოქმნის თერმოდინამიკური ანალიზი

სილიციუმის აირადი მონოოქსიდის -SiO- წარმოქმნა პირველად დაამტკიცა 1927 წელს ბონგოფერმა [1] აბსორბციის სპექტრების შესწავლისას სილიციუმის ურთიერთქმედებისას ნახშირთან მაღალ ტემპერატურებზე. აირადი SiO წარმოიქმნება აგრეთვე SiO_2 და Si ნარევის გახურებით ვაკუუმში $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ -ზე. აქროლადი SiO- წარმოიქმნას ასევე ადგილი აქვს ალუმინის სილიკატის ურთიერთქმედებისას სილიციუმთან და ნიობიუმის ოქსიდის სილიციუმით აღდგენისას [1]:



გრცელი მიმოხილვა იმ სამუშაოებისა, რომლებიც ეძღვნება SiO- ს თერმოდინამიკური თვისებების ექსპერიმენტულ შესწავლას, მოცემულია შრომაში [2]. ამ მიზნით პირველი ექსპერიმენტული სამუშაოები შესრულდა 50-იანი წლების დასაწყისში; კერძოდ, წონასწორობა



შესწავლილ იქნა ტომბსის და ვილჩეს [3] მიერ $1228\text{-}1653^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, აგრეთვე გრუბესა და შპაიდელის [4] ($1200\text{-}1500^\circ\text{C}$) და რემსტედის და რიჩარდსონის [5] მიერ დიაპაზონში $1425\text{-}1600^\circ\text{C}$. მიღებული შედეგები დასახელებულ სამუშაოებში წარმოდგენილია შემდეგი განტოლებებით:

$$\Delta G = 78200 - 21,0 T \quad (1710 \text{ K}) \quad [3] \quad (4)$$

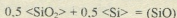
$$\Delta G = 112000 - 35,5 T \quad (1620 \text{ K}) \quad [4] \quad (5)$$

$$\Delta G = 127100 - 45,07 T \quad (1800 \text{ K}) \quad [5] \quad (6)$$

SiO- ს წნევა Si და SiO_2 ნარევეზე გაზომილია შემდეგ ტემპერატურულ ინტერვალში $1300\text{-}1647^\circ\text{C}$ [3], $1237\text{-}1485^\circ\text{C}$ [5]. აგრეთვე კროდსენის მეთოდით [6] $1050\text{-}1250^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ დიაპაზონში. თანახმად [3] ერთ მოლ SiO- ზე

$$\Delta G = 58550 - 25,45 T \quad (7)$$

თუ (7)-განტოლებას დავუმატებთ სილიციუმის დნობის ჯიბის ენერჯიას, მივიღებთ $\Delta G = f(T)$ განტოლებას რეაქციისათვის





თუ გამოვიყენებთ წყლის ორთქლისა და SiO₂-ის (კრისტობალიტის) წარმოქმნის ჯიბის ენერჯის სიდიდეებს, ზემოთ მოყვანილი განტოლებებიდან აგრეთვე მივიღებთ $\Delta G = f(T)$ განტოლებას (8)-ე რეაქციისათვის.

საპექტროსკოპიული მონაცემებიდან კელიმ გაიანგარიშა აირადი SiO-ს სტანდარტული ენტროპია, რომელიც აღმოჩნდა ტოლი 50,55 კალ/მოლი·K.

გელდმა და კოჩნეგმა [7] SiO₂ და Si-ს ნარევის გახურებით 1250-1350°C მიიღეს სილიციუმის ამორფული მონოქსიდი და შეისწავლეს მისი თერმოდინამიკური თვისებები, მაგრამ თანახმად [2] ამორფული SiO არასტაბილურია ~ 1100°C. ამიტომ Mn₃O₄-ის SiMn-ით აღდგენის პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზისას მის წარმოქმნას მხედველობაში არ მივიღებთ.

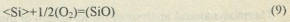
ზემოთმოყვანილი ინფორმაციის დამუშავების შემდეგ ო.კუბაშვესკის და ს.ოლკოკს [2] აირადი SiO-თვის სარწმუნოდ მიაჩნიათ შემდეგი თერმოდინამიკური მონაცემები: SiO-ს კრისტალური Si-ისა და აირადი ენგებადიდან წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპია რეაქციისათვის $\langle Si \rangle + 0,5 \langle O_2 \rangle = (SiO) \Delta H_{298} = -23200 \pm 2000$ კალ/მოლი და სტანდარტული ენტროპია $S_{298} = 50,55 \pm 0,1$ კალ/მოლი·K.

მ.კარაპეტიანცს და მ.კარაპეტიანცს [8] სხვადასხვა ავტორებზე მითითებით მოჰყავთ შემდეგი მონაცემები (SiO)-ს თერმოდინამიკური თვისებების შესახებ.

$-\Delta H_{298}$ კკალ/მოლი; 21,41; 21,7; 21,8; 23,0; 29,0; 22,2; 19,0; 21,2; ΔG_{298} კკალ/მოლი; -28,2; -29,4; S_{298} კკალ/მოლი·K 50,55; 50,53; 50,54; 50,55; ΔG_{p298} კკალ/მოლი·K 17,5.

როგორც ვხედავთ ეს მონაცემები ახლოსაა ΔH_{298} -ისა და S_{298} -ის იმ სიდიდეებთან, რომლებიც რეკომენდირებულია ნაშრომში [2]. ასევე მცირედ განსხვავდება ზემოთ მოყვანილი მონაცემებისაგან იმ გამოკვლევათა შედეგები, რომლებიც მიღებულია 1974 წელს ნაშრომში [9]. ცნობარში [10] მოყვანილია შემდეგი სიდიდეები (SiO)-ს თერმოდინამიკური თვისებეთა შესახებ: $\Delta H_{298} = -24700$ კალ/მოლი, $S_{298} = 50,54$ კალ/მოლი·K და $C_{p298} = 7,14$ კალ/მოლი·K. რომლებიც თანხვედრაშია ზემოთმოყვანილ ანალოგიურ მონაცემებთან.

ამრიგად, თუ მივიღებთ აირადი (SiO)-თვის, რომ მისი $\Delta H_{298} = -24700$ კალ/მოლი და $S_{298} = 50,54$ კალ/მოლი·K და ვისარგებლებთ თერმოდინამიკის პირველი მიახლოებით $\Delta G = T\Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ (ე.ი. რედაქციის $\Delta C_p = 0$), მაშინ შეგვიძლია დავწეროთ $\Delta G = f(T)$ განტოლება რეაქციისათვის



რომელსაც ექნება შემდეგი სახე:

$$\Delta G_{(9)} = -24700 - 21,54T, \tag{10}$$

ვინაიდან ამ რეაქციის $\Delta S_{298} = S_{298}((SiO)) - 1/2 S_{298}((O)) - S_{298}(\langle Si \rangle) = 50,54 - 4,5 - 1/2 \cdot 49,0 = 21,54$ კალ/მოლი·K

ე.ტურკდოგანის [11] მიერ შემოთავაზებულია (9)-ე რეაქციის ჯიბის ენერჯის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების შემდეგი განტოლება:

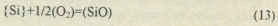
$$\Delta G_{(9)} = -24900 - 19,72T, \quad (298-1685 \text{ K}) \tag{11}$$



რომელიც მცირედ განსხვავდება ჩვენს მიერ პირველ მიახლოებულ განტოლებისაგან (10). მაგრამ უპირატესობა უნდა მიენიჭოს ე.ტურკლოვანის მიერ რეკომენდირებულ განტოლებას, რადგანაც ის, როგორც ჩანს ითვალისწინებს ამ რეაქციის ΔC_p -ს ცვლილებას ტემპერატურის მიხედვით. (11)-ე განტოლება საჭიროებს მხოლოდ კორექტირებას, რომელიც გაითვალისწინებს სილიციუმის დნობის ჯიბის ენერჯის დამოკიდებულებას ტემპერატურისაგან, რის შედეგადაც მივიღებთ გამოხატულებას:

$$\Delta G_{(13)} = -36980 - 12,55T, \quad (12)$$

რომელიც გამოხატავს ჯიბის ენერჯის ცვლილებას ტემპერატურის მიხედვით რეაქციისათვის:



შემდგომი თერმოდინამიკური განგარიშებისას ვისარგებლებთ (12)-ე განტოლებით.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 11.05.1998

Д.Ш.ЦАГАРЕИШВИЛИ, Р.С.МАЗМИШВИЛИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ

Резюме

Выполнен термодинамический анализ образования монооксида кремния и составлено уравнение зависимости энергии Гиббса от температуры, учитывающее температурную зависимость энергии Гиббса плавления кремния.

D.TSAGAREISHVILI, R.MAZMISHVILI

THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF THE FORMATION OF MONOOXIDE OF SILICA

Summary

Thermodynamical analysis of the formation of monooxide of silica and the equation of dependency of energy of Gibbs on the temperature is carried out. It foresees the temperature dependence of the energy of Gibbs of smelting of silicon.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Г.Реми. Курс неорганической химии, т.1, м., 1963, 528с.
2. О.Кубашевский, С.Б.Олкик. Металлургическая термохимия, М.: Металлургия, 1982.
3. N.C.Tombs, A.J.E. J. Iron Steel Inst., v. 172, 69, 1952.
4. G.Grube, H.Speidel. Z. Elektrochem., 53, 339, 541, 1949.
5. H.F.Ramstad, F.D.Richardson. Trans. Met. Soc. AIME, v. 221, 1021, 1961.
6. H.Schafer, R.Hornle. Z. anorg. allg. Chem., 263, 261, 1950.
7. П.В.Гальц, М.И.Кочнев. Жур. прикл. химии, т. 21, с. 2149, 1948.



8. *Х.Карапетьянци, М.Л.Карапетьянци.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
9. *О.Кубасчевски, Т.Г.Чарт.* J. Chem. Thermodyn., v. 6, p. 467, 1974.
10. Термодинамические константы веществ (под ред. В.П.Глушко), вып. 4, М.: ВИНТИ, 1970.
11. *Е.Т.Туркдоган.* Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985.



UDC 536.63:546.783

N.LEZHAVA

THE IMPROVEMENT OF O'NEEL AND NAVROTSKY'S MODEL FOR CALCULATION OF CATION DISTRIBUTION AMONG SPINELS INTERSITES OF BINARY SOLID SOLUTIONS

Urusov (1) and O'Neel and Navrotsky (2) despite different approaches (the formality of regular solutions and parameters of internal energy), almost simultaneously in 1983 have found the square type equation of disorder energies dependence on degree of inversion of spinels:

$$\Delta H_D = \alpha x + \beta x^2 \quad (1)$$

where ΔH_D - energy of disorder, x - degree of inversion of spinel AB_2O_4 .

The majority of available experimental data about cations distribution in dependence on temperature, in simple spinels are in a good agreement with the suggested model. α and β were found by method of regressive analyses. They are numerically equal (≈ 20) but with opposite signes. From here authors created opinion that in process of disordering inside of simple spinels the oscillatory (nonconfigurational) entropy may be ignored.

Nonlinear character of equation (1) means that ions "preference energy" depends on structure of spinels in which the process of disorder occurs. Being based on this precondition O'Neel and Navrotsky have created the new model for description of correlation: energy/cation distribution in simple spinels with formula AB_2O_4 , where A and B have 2^+ and 3^+ or 4^+ and 2^+ charges.

Hereinafter they have distributed model (2) to binary solid solutions (3) and have checked up its predicting ability by reproduction and explanation accessible literary data.

The relationship deduced by them between ΔG_D - nonconfigurational ordering energy and cation distribution inside the spinel among tetrahedral and octahedral positions for $MgAl_2O_4$ - $NiAl_2O_4$ solid solution is following:

$$-RT \ln \left[\frac{x(x+y)}{(N-x)} (2-x-y) \right] = \frac{\partial \Delta G_D}{\partial x}$$

$$-RT \ln \left[\frac{y(x+y)}{1-N-y} (2-x-y) \right] = \frac{\partial \Delta G_D}{\partial y}$$

where N - the mole share of one of final composition, x - y - z lattice parameters.

For different groups of solid solutions the expression inside the square bracket varies (appropriate Boltzman transformation). At availability of values of ΔG_D it is possible to



solve the system of equations and to calculate the cation distribution for all compositions if solid solutions for given N. Having presented ΔG_D as a sum of two terms: the enthalpy member - ΔH_D and entropy member $T\Delta S_D$ and having defined the first one by expression

$$\Delta H_D = \alpha_{A-B}x + \beta x^2,$$

where α_{A-B} - the difference of "preference energy" of ions, the authors of model (3) have accepted the second member to equal zero.

Counting this compromise between the simplicity of model and the accuracy is inevitable, they thus have strongly simplified thermodynamics of cation distribution.

In the present work we have made attempt to take into account in model (3) the entropy member - $T\Delta S_D$ (ΔS_D - nonconfigurational oscillatory entropy). For determination of ΔS_D we have used the work (4) where was offered the semiyempirical method of calculation of entropy on the ground of calorimetrically measured $C_p = f(T)$ near the room temperature.

$$\Delta S_D = -3KN(\Delta\Theta_D/\Theta_D)$$

$$\Theta_D = \frac{8.5 \cdot 298}{S^{at}} \quad \text{where} \quad S^{at} = \frac{S_{298}}{n}$$

n - number of atoms in molecule, S^{at} - defined by expression:

$$S_{298}^{at} = \frac{2.3 \cdot \tilde{C}_{P298}^{at}}{(7.25 - \tilde{C}_{P298}^{at})^{1/3}} \quad \tilde{C}_{P298}^{at} = \frac{(C_{P298}^{at})^2}{C_{P298}^{at} + 298(\alpha_P / \rho)^{at}_{298}}$$

For illustration the effect of using $T\Delta S_D$ in model (3) we have had the system of solid solution - $NiFe_2O_4 - NiAl_2O_4$ with known cation distribution (5). By model (3) the system $NiFe_2O_4 - NiAl_2O_4$ must be related to group of solid solutions (group 2) with similar type of both mixing spinels (inverse) and with substitution in both sublattices. The parameters of arrangement in this solution is following:

	tetr.	oct.	sum
Ni^{2+}	$1 - x - y$	$x - y$	1
Al^{3+}	x	$2N - x$	2N
Fe^{3+}	y	$2 - 2N - y$	$2 - 2N$
	1	2	3

As a result we have by model (3) the system of equations:

$$-RT \ln \frac{x(x+y)}{(1-x-y)(2N-x)} = \alpha_{Ni-Fe} - [T\Delta S_D] + 2\beta(x+y)$$

$$-RT \ln \frac{y(x+y)}{(1-x-y)(2-2N-y)} = \alpha_{Ni-Al} - [T\Delta S_D] + 2\beta(x+y)$$

1. By model (3) almost 1/3 of nickel cations are concentrated in tetrahedral sites, that is not probable enough. The reason can be discrepancy of used values of "preference energy" of ions (6) α_{Ni-Fe} and α_{Ni-Al} .

2. In variant with $T\Delta S_D$ is precisely displayed the same tendency of Al^{3+} ions and Fe^{3+} ions redistribution as in the case of experimental data (5). Here we observe the same picture of compelled transition of the part of aluminium ions from octahedral sites, and almost complete concentration of ferrum ions there.

3. The variant accounting $T\Delta S_D$ displays better distribution of Fe^{3+} and Al^{3+} ions and approaches to experimental. However, the arrangement of Ni^{2+} does not differ from model (3). It is possible to assume that changing the significance of β in model (3) we can improve the calculated results about cation distribution in binary solid solutions with spinel structure. Finally we should suppose that the submitted work can be useful for study of structural properties of complex oxide compositions and prognosticate the materials with given properties.

Institute of inorganic chemistry and electrochemistry
of the Georgian Academy of Sciences

Received 05.02.1998

ნ. ლეჟავა

ო'ნილისა და ნავროტსკის ბინარულ მყარ ხსნართა შპინელის სტრუქტურის კვამეხერებზ შორის კათიონთა გადანაწილების საანგარიშო მოდელის გაუმჯობესება მასში რხვეითი ენთროპიის ფილის შებანით

რეზიუმე

წარმოდგენილია შპინელის სტრუქტურის მქონე ოქსიდურ მყარ ხსნართა შერევის რხვეითი ენთროპიის გამოთვლის და მისი ონილისა და ნავროტსკის მოდელში შებანის მეთოდი.

ნიკელის ფეროალუმინატის მყარ ხსნართა სისტემის მაგალითზე ნაჩვენებია რხვეითი ენთროპიის გათვალისწინებით საანგარიშო კათიონთა ტეტრაედრულ და ოქტაედრულ ქვემესერებს შორის განაწილების უკეთესი შესაბამისობა ექსპერიმენტულთან.

Н.Г.ЛЕЖАВА

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МОДЕЛИ О'НИЛА И НАВРОТСКОЙ ДЛЯ РАСЧЕТА КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПО МЕЖДУОУЗЛИЯМ ШПИНЕЛИ, УЧИТЫВАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНУЮ ЭНТРОПИЮ СМЕШЕНИЯ

Резюме

Представлен метод определения колебательного вклада в энтропию смешения и учета последнего в модели О'Нила и Навротской, предназначенной для расчета катионного распределения в бинарных твердых растворах по тетраэдрическим и октаэдрическим междуузлиям шпинели.

На примере системы твердых растворов фероалюминатов никеля показана лучшая совместимость с экспериментальными данными при учете колебательной энтропии смешения.



საზოგადოებრივი-ლიტერატურა-REFERENCES

1. *Urusov U.S.* Phys. chem. minerals, 1983, 9, p.1-5.
2. *O'Neel H., Navrotsky A.* Am. mineralogist, 1983, 68, p.181-194.
3. *O'Neel H., Navrotsky A.* Am. mineralogist, 1984, 69, p.733-753.
4. *Лежава Н.Г., Дзагидзе Н.Ш., Чачанидзе Г.Д.* Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1989, т.6, с.1050-1052.
5. *Maxwell L.R., Pickard St.* Physical Review, 1953, v. 92, 5, p. 1120.
6. *Резницкий Л.А.* Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1984, 5, с.855-857.



შპპ 536.63.546.783

ნ. ლუშავა

შპინელის ტიპის ზოგადი მონიშნული მყარი ხსნარის სტრუქტურული თვისებების გავლენა მათი შემადგენელი ენთროპიაზე

ენერჯის ნამატი (პოტენციალის ვარდნა, ენთროპიის ზრდა), როგორც ცნობილია, წარმოადგენს ერთადერთ მიზეზს, რომელიც განაპირობებს მყარი ხსნარის წარმოქმნას მარტივი საწყისებისაგან.

$$\Delta G_{\text{მ(ილ)}} = -T\Delta S_{\text{მ(ილ)}} = RT \sum N_i \ln N_i$$

$$\text{რეალური ხსნარისათვის } \Delta G_{\text{რ}} = \Delta H_{\text{რ}} - T\Delta S_{\text{რ}}$$

შერევის ენთროპია წარმოადგენს მყარი ხსნარისა და საწყის კომპონენტების მექანიკური ენთროპიების სხვაობას

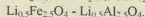
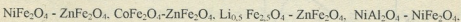
$$\Delta S (x_1x_2) = S_{\text{რ}} - (S_{x_1} - S_{x_2}) \quad (1)$$

ჩვენს მიერ ოქსიდური შპინელებისათვის გამოყენებულ იქნა სტანდარტული ენთროპიის განსაზღვრის ნახევრადემპირირული მეთოდი, სადაც ამოსავალ სიდიდეებს წარმოადგენენ სტანდარტული თბოტევადობა და თბოტევადობის ცვლილების სიჩქარე ოთახის ტემპერატურასთან ახლოს: $C_{p,298}$ და $(\partial C_p / \partial T)_{298}$ [1].

ამ მეთოდის არჩევა განაპირობა ნავროტსკის და კლეპას [2] მიერ ექსპერიმენტულად დადგენილმა მეტად მნიშვნელოვანმა დასკვნამ იმის თაობაზე, რომ შებრუნებული და შერეული შპინელების შესაბამისი ოქსიდებიდან წარმოქმნის ენთროპია - $\Delta S_{\text{რ}}$, გამოთვლილი ოქსიდურ-ნალღობური კალორიმეტრით განსაზღვრული წარმოქმნის ენთალპიისა - $\Delta H_{\text{რ}}$ და ე.მ.დ. მეთოდის საშუალებით განსაზღვრული გიბსის ენერჯის - $\Delta G_{\text{რ}}$ საფუძველზე, მნიშვნელოვნად მაღალია, ვიდრე შესაბამისი სიდიდეები ნანაგარიშები T° კანონით დაბალტემპერატურული თბოტევადობიდან. ავტორები ამას ხსნიან იმით, რომ პირველი მათგანი ასახავს კონფიგურაციულ უწყისრიგობას, რომელიც როგორც წესი, დაბალ ტემპერატურაზე გაყინულია. მეთოდის სიზუსტე არის 1,5 ე.ე.

შერევის ენთროპიის განსაზღვრის დროს მეთოდის სისტემატური ცდომილება მნიშვნელოვნად ბათილდება სხვაობით გამოსახულებაში (1).

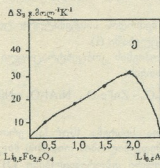
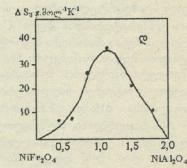
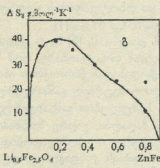
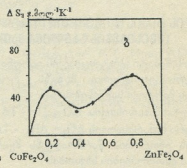
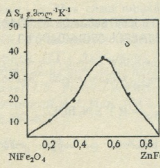
სურათზე წარმოდგენილია შერევის ენთროპიების კონცენტრაციული დამოკიდებულებები შემდეგ მყარ ხსნართა სისტემებისათვის:



ნიკელ-თუთიის ფერიტების მყარ ხსნართა სისტემა (სურ.1ა) ერთადერთია, რომლისთვისაც საწყის ფერიტებთან ერთად შედგენილობის თითქმის მთელი სპექტრისათვის შესწავლილია დაბალტემპერატურული თბოტევადობები [3]. საინტერესო იყო ჩვენს მიერ მიღებული შედეგების შედარება T° კანონის მიხედვით გათვლილ შერევის ენთროპიებთან. გადახრა ადიტიურობიდან დაბალტემპერატურულ თბოტევადობებიდან გათვლილ ენთროპიებისათვის მნიშვნელოვნად (თითქმის მთელი რიგით) დაბალია, ვიდრე ჩვენს მიერ მიღებული შერევის ენთროპიები. ამრიგად, ნავროტსკის და კლეპას [2] მიერ შემჩნეული განსხვავება ოქსიდებიდან შპინელ-



წარმოქმნის ენთროპიის მაღალ და დაბალ ტემპერატურულ მონაცემებს შორის მჭიდროდ
 ხსნარების შერევის პროცესებზედაც ვრცელდება.



სურ.1. ნიკელ-თუთიის კობალტ-თუთიის, ლითიუმ-თუთიის ფერატებისა და ნიკელისა და ლითიუმის ფეროალუმინატების მყარ ხსნართა შერევის ენთროპიის კონცენტრაციული დამოკიდებულება. ა - $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ბ - $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, გ - $\text{Li}_{0.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$, დ - $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, ე - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$



შერევის ენთროპიის კონცენტრაციული დამოკიდებულება კობალტ-ფერიტის ფერიტთა მყარი ხსნარებისათვის (სურ.1 ბ) გაცილებით უფრო რთულია და ძნელად ექვემდებარება. ექვიმოლარულ შედგენილობასთან ახლოს ($x = 0,4$) შეიმჩნევა ენთროპიის მინიმუმი, რომელიც ასოცირდება ამ შედგენილობისათვის დამახასიათებელ ანიზოტროპიის კონსტანტის - K არაბუნებრივად მაღალ, დადებით მნიშვნელობასთან. როგორც წესი, ყველა ცნობილი ფერიტისათვის ეს კონსტანტა უარყოფითია. სწორედ ამ მნიშვნელობასთან ($x = 0,4$) ანიზოტროპიის კონსტანტა იცვლის ნიშანს და აქვე მისი მაგნიტური შეღწევადობა აღწევს მაქსიმუმს [4].

დადგენილია, რომ კობალტ-მეცველი შპინელების კრისტალური ანიზოტროპია განპირობებულია ატომშიგა სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედებით, რაც დამახასიათებელია შპინელის ოქტაედრულ პოზიციაში ჟანგბადის გარემოცვაში მყოფ კობალტის იონისათვის. ზემოხსენებულ ანომალიებს ავტორები [4,5] ხსნიან კობალტის იონების მიგრაციით ოქტაედრული პოზიციებიდან ტეტრაედრულში და პირიქით.

შერევის ენთროპიის კონცენტრაციული მრუდის ანომალური სვლის ახსნისათვის ერთ-ერთ შესაძლებელ ვარაუდად შეიძლება ჩაითვალოს ვაკანსიათა განაწილების არათანაზომიერება კობალტ-თუთიის მყარი ხსნარების კონცენტრაციულ მანძილზე. არ არის გამორიცხული ელექტრონული წილის გავლენა სავარაუდო ელექტრონულ მოწესრიგება-განწესრიგების წონასწორობასთან $Co_{B}^{2+} + Fe_{A}^{3+} \rightleftharpoons Co_{A}^{3+} + Fe_{B}^{2+}$ დაკავშირებით.

ლითიუმ-თუთიის ფერიტთა მყარი ხსნარების შერევის ენთროპიის კონცენტრაციული დამოკიდებულების მრუდზე (სურ.1გ) შედგენილობისათვის $x = 0,9$ ნაჩვენებია შერევის ენთროპიის მნიშვნელობები, როგორც გამომწვარი, ისე ნაწრთობი ნიმუშისათვის. გამომწვარ ნიმუშს ნაკლები დადებითი მნიშვნელობა აქვს, ნაწრთობთან (მოუწესრიგებულთან) შედარებით, რაც სავსებით კანონზომიერია. შერევის ენთროპიის კონცენტრაციული მრუდის ასიმეტრულობა შეიძლება აიხსნას ზესტრუქტურული მოწესრიგების თანდათანობითი დარღვევით, რაც დამახასიათებელია საწყისი ლითიუმის ფერიტისათვის და რომელიც თანდათანობით ქრება შედგენილობისათვის $x = 0,15$, ხოლო $x = 0,2$ -თან ვხედავთ შერევის ენთროპიის მკვეთრ ვარდნას. ეს გარემოება კავშირშია [6] ელემენტარულ უჯრედის პარამეტრის ანომალურ ნახტომთან, რომელიც გამომწვეულია $NaCl$ ტიპის სტრუქტურის მქონე ახალი ფაზის წარმოქმნით სწორედ ამ შედგენილობასთან ახლოს. ზესტრუქტურული მოწესრიგება, რომელიც დამახასიათებელია ლითიუმ-თუთიის ფერიტთა მყარი ხსნარებისათვის, შეიძლება განვიხილოთ როგორც მათი რეგულარობიდან გადახრის კიდევ ერთი დამატებითი ფაქტორი და შერევის ენთროპიების შედარებით გაზრდილი მნიშვნელობის მიზეზი შედგენილობისათვის $x = 0,3$.

შედარებით დაბალი შერევის ენთროპიები ლითიუმის ფეროშპინელებისათვის $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ (სურ.1ე) გარკვეულ წილად განპირობებულია შიდამესერულ მოწესრიგება-განწესრიგების გარდაქმნასთან, რაც დამახასიათებელია ამ სისტემის ორივე სუფთა (საწყის) კომპონენტისათვის.

შერევის ენთროპიის მნიშვნელობა ნიკელის ფეროალუმინატის (სურ.1დ) $x = 1,25$ შედგენილობისათვის ამკარად ამოვარდნილია კონცენტრაციული მრუდიდან. ცნობილია, რომ $NiFe_{0,25}Al_{1,25}O_4$ 360K -ზე გააჩნია ფერომაგნიტული გარდაქმნა, რაც გავლენას ახდენს $C_{p,298}$ და $(\partial C_p / \partial T)_{298}$ ექსპერიმენტული მონაცემების სიზუსტეზე.

ზემოთმოყვანილი მონაცემებისა და მსჯელობიდან ნათლად ჩანს, რომ მყარ ხსნართა შერევის ენთროპიების კონცენტრაციული დამოკიდებულებები პირდაპირ კავშირშია მათ სტრუქტურულ თავისებურებებთან, როგორცაა შპინელის შებრუნების ხარისხი, სტრუქტურული ანიზოტროპია. წესრიგი-უწესრიგობის გარდაქმნისადმი

მიმართება. შერევის თეორიის ძირითადი მიახლოებების თანახმად, ფერომაგნიტული მყარი ხსნარებისათვის $\Delta S_{\Sigma} = \Delta S_{\text{კონფ}} + \Delta S_{\text{საჭ.}}$

თეორიულად და ექსპერიმენტულად კარგად შესწავლილ ტუტე-ჰალოიდების მყარ ხსნართა სისტემებთან ანალოგიით, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ოქსიდურ, შპინელის ტიპის მყარ ხსნართა შერევის ენთროპია ΔS_{Σ} შეიცავს რხვეითი ენთროპიის საკმაოდ დიდ წილს. შესასწავლი ობიექტების სტრუქტურული და მაგნიტური თავისებურებანი გვაძლევს უფლებას ვივარაუდოთ, რომ მათთვის $\Delta S_{\Sigma} = \Delta S_{\text{კონფ}}^{\text{W}} + \Delta S_{\text{საჭ.}} + \Delta S_{\text{რ.გ.}}$ მხოლოდ სპეციალური კრისტალოგრაფიული კვლევის შედეგების მიხედვით ექსპერიმენტალურ თერმოდინამურ შედეგებთან არის შესაძლებელი შეფასდეს შერევის ენთროპიის რხვეითი წილი $\Delta S_{\text{კონფ}}^{\text{W}}$ [7], სადაც W - კათიონთა და ვაკანსიათა განაწილების სტატისტიკური კოეფიციენტი ანუ ე.წ. მდგომარეობათა ჯამი.

რაც შეეხება შერევის ენთროპიის არაკონფიგურაციულ წილს $\Delta S_{\text{საჭ.}} + \Delta S_{\text{რ.გ.}}$ ჩვენს მიერ [8] შემოთავაზებულია $\Delta S_{\text{საჭ.}}$ გათვლის ორიგინალური მეთოდი და იქვე წარმოდგენილია ნიკელ-თუთიის, კობალტ-თუთიის და ლითიუმ-თუთიის სისტემებისათვის შესაბამისი შედეგები, რაც შეეხება ნიკელისა და ლითიუმის ფეროალუმინატებს, სადაც შეგვიძლია უგულვებელვყოთ $\Delta S_{\text{რ.გ.}}$ (ფერომაგნიტული გარდაქმნის სიბოძის სიმცირის გამო) მათთვის მიღებული შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1

ნიკელისა და ლითიუმის ფეროალუმინატების შერევის ენთროპიის რხვეითი წილის მნიშვნელობები

$\text{NiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$				$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$			
x	θ	ΔS_{Σ}	$\Delta S_{\text{საჭ.}}$	x	θ	ΔS_{Σ}	$\Delta S_{\text{საჭ.}}$
0,25	496	6	3,3	0,5	481	14	3,0
0,50	508	6	3,1	1,0	435	17	3,86
0,75	459	26	6,6	1,5	397	22	4,32
1,00	437	37	8,8	2,0	354	33	5,33
1,25	589	7	-	0	576		
1,50	519	18	4,5	2,5	393		
1,75	517	12	5,0				
0	551						
2	633						

ცხრილში 1 და [8] მოცემული შედეგების ერთობლივი განხილვის შედეგად შეიძლება დავასკვნათ:

ა) $\Delta S_{\text{საჭ.}}$ წილი შერევის ენთროპიაში მერყეობს 13-20% შორის. მისი როლი შერევის ენთროპიაში უნდა შეფასდეს კრისტალური მესერის სიხისტესა და დეფექტების (ვაკანსიების) რიცხვთან კავშირში.

ბ) შერევის ენთროპიის არაკონფიგურაციული წილის გათვალისწინება დააზუსტებს ონილისა და ნავროტსკის მიერ შემოთავაზებულ თეორიული მოდელის მიხედვით გათვლილ შპინელის ტიპის მყარ ხსნარებში კათიონთა განაწილების შედეგებს.

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

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА ШПИНЕЛИ НА ИХ ЭНТРОПИЮ СМЕШЕНИЯ

Резюме

В работе представлены энтропии смешения, рассчитанные полуэмпирическим расчетным методом с использованием экспериментальных величин $C_{p\ 298}$ и $(\partial C_p / \partial T)_{298}$ для исходных и промежуточных компонентов твердых растворов Ni-Zn, Co-Zn, Li-Zn ферритов и ферроалюминатов Ni и Li.

Обсуждено влияние структурных свойств на величины энтропий смешения $\Delta S_{см}$. Доказаны значительность колебательного вклада $\Delta S_{кол}$ в энтропию смешения (13-20%) и необходимость учета последнего в теоретической модели О'Нила и Навротской для расчета катионного распределения по междоузлиям подрешеток шпинели при образовании твердых растворов.

N.LEZHAVA

THE INFLUENCE OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME SPINEL-TYPE OXIDE SOLID SOLUTIONS ON THE VALUES OF MIXING ENTROPIES

Summary

The values of mixing entropy obtained by means of semiempirical calculation method, using experimental $C_p\ 298$ and $(\partial C_p / \partial T)_{298}$ for the initial and intermediate components of Ni-Zn, Co-Zn, Li-Zn ferrites and ferroaluminates of Ni and Li solid solutions are presented.

The structural properties influence on the value of mixing entropy are discussed. The significance of the ΔS_{rot} share in ΔS_{mix} (13-20%) and necessity of the taking into consideration of the ΔS_{rot} using of O'Neel and Navrotsky's theoretical model for cation distribution between sublattices of spinel structure in solid solutions are proved.

ლიტერატურა-REFERENCES

1. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1970
2. Navrotsky A., Kleppa O.J. Inorganic and nuclear Chemistry, 1968, v.30, p.479-498.
3. Westrum E.F., Grimes D.M. J.Phys. chem., 1957, 61, p.761.
4. Полтинников С.А. Высокочастотные магнитные свойства ферритов. Минск: Наука и техника, 1975, с.210-214.
5. Полтинников С.А. ФТТ, 1966, т.8, с.2772.
6. Давидов Л.А. Полтинников С.А. Ф Т Т, 1965, т.7, 3, с.746
7. Wasatjerna J.A. Soc.Sci. Fenn. Comment. Phys.math., 1948, v.14, 3.
8. Лежава Н.Г., Дзагидзе Н.Ш., Чачанидзе Г.Д. Неорганические материалы АН СССР, 1989, т.6, с.1050-52.

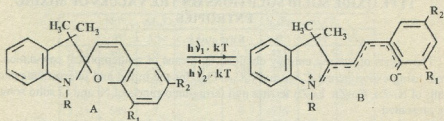
УДК 532.783;543.42

К.Г.ДЖАПАРИДZE, Л.В.ДЕВАДZE, ДЖ.П.МАЙСУРАДZE, М.С.МЕТОНИДZE,
 Н.О.СЕПАШВИЛИ

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ СПИРОХРОМЕНОВ

В рамках исследований влияния электрического поля на системы, обладающие одновременно фотохромными и жидкокристаллическими свойствами, были изучены смеси нематических жидких кристаллов (НЖК) и фотохромных спирохроменов. Ожидалось, что структурирование ЖК матрицы в электрическом поле повлияет на кинетические характеристики спонтанного обесцвечивания фотоиндуцированных фотохромов, что могло бы привести к пониманию одного из механизмов влияния полей на протекание химических процессов (в том числе и биохимических).

Исследовались смеси НЖК с фотохромными веществами. Фотохромные превращения в исследуемых веществах под воздействием ультрафиолетового облучения описываются схемой:



I R = C₅H₁₁, R₁ = H, R₂ = NO₂

II R = C₈H₁₇, R₁ = R₂ = NO₂

A – бесцветная форма. B – окрашенная форма (рис.1.)

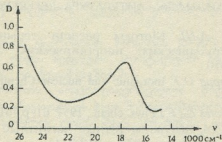


Рис.1. Электронный спектр поглощения системы спирохромен I в НЖК. Концентрация раствора $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Толщина слоя 100 мкм.



Известно, что фотоиндуцированный окрашенный фотохром претерпевает темновое обесцвечивание с определенной скоростью. Константа скорости данного спирохромена зависит от растворителя и температуры [1].

Оказалось, что в спирохроменах, растворенных в НЖК, константа скорости обесцвечивания зависит и от величины приложенного электростатического поля. С приложением поля константа скорости возрастает (рис. 2, табл. 2).

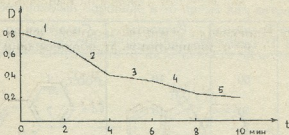


Рис.2. Кинетика обесцвечивания фотоиндуцированной формы системы спирохромен I в НЖК.

1,3,5-разность потенциалов на электродах равна нулю,

2,4-разность потенциалов на электродах равна 15 вольтам.

Концентрация раствора $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

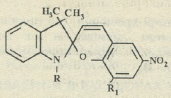
НЖК обладают высоким электрическим сопротивлением. Введение спирохроменов в НЖК не влияет на сопротивление, а фотоиндуцирование УФ лучами увеличивает проводимость. Величина тока, при прочих равных условиях, зависит от концентрации окрашенных молекул. В смесях НЖК с динитропроизводными спирохроменами (в этих соединениях термодинамическое равновесие сминуто в сторону окрашенной формы) обесцвечивание видимыми лучами, уменьшая концентрацию окрашенной формы, повышает сопротивление, т.е. уменьшает количество носителей тока.

Нужно отметить, что локальный нагрев при прохождении тока, а также электрохимическая деструкция молекул, которые могли бы способствовать увеличению константы скорости обесцвечивания, в условиях проведенных экспериментов исключены.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являются фотохромные спирохромены индолинового ряда, матрицей НЖК-807 (смесь цианбифенилов). Раствор помещался в ячейку, которая представляла собой сэндвич из плоско-параллельных стекол, покрытых токопроводящими прозрачными электродами. Толщина слоя раствора задавалась тефлоновой прокладкой 10-100мкм, разность потенциалов менялась от 0,5V до 30V. Полученные результаты приведены в таблицах (1,2).

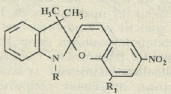
Зависимость тока от разности потенциалов и концентрации фотоиндуцированных молекул спирохромена I в НЖК-807



Вещество	Толщина, мкм	Разность потенциалов, V	Сила тока до облучения, мА	Сила тока после облучения, мА
R=C ₅ H ₁₁ R ₁ =H	80	10	1	(λ=365нм) 2,5
	40	10	2	5
R=C ₈ H ₁₇ R ₁ =NO ₂	100	3	25	(λ=546нм) 17

Таблица 2

Зависимость константы скорости темновой реакции от разности потенциалов спирохромена I в НЖК-807

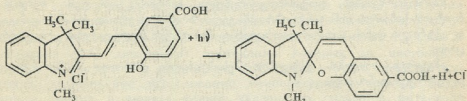


Вещество	Температура, °С	Разность потенциалов, V	Константа скорости B→A, 10 ³ сек ⁻¹	Энергия активации, ккал/моль
R=C ₅ H ₁₁ R ₁ =H	20	0	2,29	21,9
		15	3,94	
	25	0	3,37	
		15	4,73	
	29	0	7,66	
		15	9,24	
33,9	0	11,0		
	15	18,9		

Из таблиц видно, что фотоиндуцирование растворов сопровождается увеличением электропроводности. Возрастает также константа скорости темнового обесцвечивания.

В работе [2] изучалось влияние электрического поля (десятки кВ) на растворы индолиновых спирохромонов. На основании экспериментальных данных, авторы делают заключение, что при фотоиндуцировании УФ-лучами в растворах образуются димеры, или агломераты. Приложением электрического поля происходит выпадение A^+ или B^- иона из агломерата. Более вероятным оказалось выпадение A^+ иона, так как на аноде осаждается окрашенный порошок, в то время как катод остается бесцветным.

В работе [3] изучалась электропроводность окрашенных растворов солей спирохромна и ее зависимость от интенсивности видимых лучей



Возрастание электропроводности при обесцвечивании растворов видимым светом авторы связывают с образованием подвижного H^+ иона, вместо менее подвижного катиона спирохромена. Следовательно, электропроводность бесцветной формы выше, чем окрашенной.

Окрашенная форма спирохромена представляет собой цвиттерион. При переходе в ионную (окрашенную) форму в отличие от обыкновенных ионогенов, образуется система с противоположными зарядами. Этот "ион" с положительным и отрицательными зарядами по бокам объединен химической связью. Такая система, из-за компенсированного заряда, в электрическом поле не может передвигаться. Если в системе при захвате или отдаче электрона из цвиттериона образуется ионрадикал, то, естественно, возрастает электропроводность. Можно предположить, что при разряде на электроде полученный избыток энергии молекул способствует закрытию цикла ($B \rightarrow A$) и увеличению значения константы скорости.

Не исключен и следующий механизм: окрашенная форма цвиттерионной молекулы в электрическом поле будет передвигаться, если на одном конце будет избыток заряда, обусловленный различной степенью ионизации обеих частей молекулы. Экспериментальные данные подтверждают это предположение. Из-за высокой полярности динитропроизводных спирохромонов (II), электропроводность их растворов больше, чем нитропроизводных (I).

Таким образом, изменение скорости обесцвечивания спирохромонов не связано со структурными изменениями в НЖК матрице при приложении электрического поля, т.е. увеличение константы скорости не связано с полевым эффектом, а является результатом воздействия на систему проходящего тока.



Исученные смеси НЖК и спирохроменов ведут себя как проводники: УФ и видимыми лучами удается регулировать силу тока, проходящего через систему.

Институт кибернетики АН Грузии

Поступило 18.05.1998

კ.ჯაპარიძე, ლ.დევაძე, ჯ.მაისურაძე, მ.მეტონიძე, ნ.სეფაშვილი

ფოტოელექტრული მოვლენები სპიროქრომენების ხსნარებში

რეზიუმე

შეისწავლებოდა ელექტრული ველის გავლენა ფოტოქრომული სპიროქრომენების ნემატური თხევადკრისტალური სისტემების ხსნარებში მიმდინარე თავისთავადი რეაქციების სიჩქარეზე.

სპიროქრომენების ფოტოინდუცირებული ფორმის სიბნელეში მიმდინარე რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა იზრდება ველის ზრდასთან ერთად. ხსნარში გამავალი ელექტრული დენის ძალა პროპორციულია შეფერილი მოლეკულების კონცენტრაციისა.

ამგვარად, სისტემის გასხივებით შესაძლებელია ვმართოთ მასში გამავალი ელექტრული დენის ძალა.

K.JAPARIDZE, L.DEVADZE, D.MAISURADZE, M.METONIDZE, N.SEPASHVILI

PHOTOELECTRICAL PHENOMENA IN THE SOLUTION OF SPIROCHROMENS

Summary

The influence of electrical field on the speed of spontaneous reaction of the photochromic spirochromens solved in the nematic liquid crystal matrix has been studied.

The constant of speed of the photoinduced (colour) forms increases with the rise of the field. The electrical current is proportional to the concentration of the colour molecules.

Therefore, it is possible to operate the electrical current with the light irradiation.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *К.Г.Джапаридзе*. Спирохромены. Тбилиси, 1979.
2. *V.A.Krongauz, A.A.Parshutkin*. Photochemistry and Photobiology, 1972, 15, 503.
3. *Takao Nakayama, Isamu Shimizu, Hirochi Kokado, Eiichi Inoue*. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1970, 43, 7.



УДК 541.1

Э.Р.КУТЕЛИЯ, Т.Г.КУКАВА, Т.А.ДЗИГРАШВИЛИ, М.Г.ХУНДАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОЦК И ГЦК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ СПЛАВА Cu - 40 АТ. % Pd

Согласно диаграмме состояния сплав Cu-Pd с содержанием палладия 40 ат.% ниже 600⁰С упорядочен и имеет кристаллическую решетку типа CsCl (β-фаза). Выше 600⁰С сплав имеет разупорядоченную гранецентрированную кубическую решетку (α-фаза) [1]. Вместе с тем, сплав Cu-40 ат.% Pd среди упорядочивающихся металлических систем замещения представляет особый интрес, благодаря богатому спектру процессов атомного упорядочения [2,3], формирования ближнего порядка и расслоения [4,5], механизмы протекания которых до настоящего времени не раскрыты в полной мере. В связи с этим, представляло интерес комплексное исследование температурного спектра внутреннего трения и модуля сдвига указанного сплава в интервале температур существования как β-фазы, так и α-фазы с охватом области β ↔ α превращения в сочетании с калориметрическими измерениями температуры, теплоты и энтропии превращений.

Температурный спектр внутреннего трения Q⁻¹(t) и модуля сдвига Ĝ²(t) получили с помощью низкочастотной автоматизированной системы измерения внутреннего трения с ЭВМ-управлением экспериментом и обработкой данных (ВТ-2А разработка РЦСИ ГТУ). Вакуум в системе составлял 2·10⁻⁶ мм.рт.с. Относительная деформация образца при крутильных колебаниях не превышала 10⁻⁶. Измерения производили в диапазоне частот 5-15 Гц. Скорость нагрева и охлаждения образца в процессе измерения в заданном интервале 20-700⁰С составляла 3⁰С/мин. Исходным состоянием сплава служили резко закаленные с 850⁰С образцы, которым специальная форма придавалась до термообработки.

Калориметрические измерения проводили на калориметре НТ 1500 (фирмы "Setaram", Франция). В качестве реперных веществ были использованы In, Sn, Pb, Al, Ag, Cu. Постоянная калориметра рассчитывалась по нескольким измерениям для каждого вещества. Опыты с исследуемыми веществами проводились аналогично опытам с реперными веществами. Теплоты фазовых превращений в точках переходов рассчитывались по формуле:

$$\Delta H = K \cdot A \cdot M / G, \text{ кал/моль} \quad (1),$$

где: K - постоянная калориметра; A - вес бумаги, соответствующий площади пика (г); M - молекулярный вес вещества; G - вес навески вещества (г).

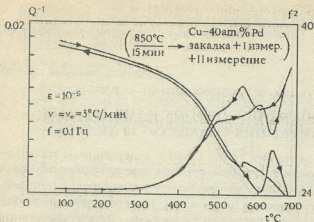


Рис. 1. Температурный спектр внутреннего трения и модуля сдвига $\text{Cu}_{0,4}\text{Pd}_{0,6}$.

(процесс разупорядочения). При этом точно в тех же температурных интервалах выявляется резкое изменение в температурном ходе модуля сдвига $f^2(t)$. Из полученных особенностей кривых $Q^{-1}(t)$ и $f^2(t)$ и из кривой калориметрических измерений можно установить, что процессы перехода ОЦК \rightarrow ГЦК ($\beta \rightarrow \alpha$) при нагреве и обратное превращение ГЦК \rightarrow ОЦК ($\alpha \rightarrow \beta$) при охлаждении протекают при разных температурных интервалах, смещенных относительно друг друга на 80°C .

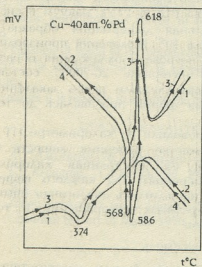


Рис. 2. Калориметрические измерения интерметаллического сплава $\text{Cu}_{0,4}\text{Pd}_{0,6}$.

На рис.1 приведены кривые непосредственной записи спектра внутреннего трения и модуля сдвига сплава Cu-40 at\% Pd , полученных при нагреве и охлаждении с одинаковой скоростью 3°C/мин . Как видно, резкое отклонение от экспоненциального хода фона внутреннего трения $Q^{-1}(t)$ при температуре 600°C совпадает с температурой $\beta \rightarrow \alpha$ перехода

На рис.2 зарегистрированы два превращения 374°C и 618°C соответственно. При 374°C происходит пререход метастабильной α в α' фазу-сверхструктуру в виде микродоменов. Энтальпия ΔH этого перехода при нагреве $\Delta H = 490$ кал/моль, энтропия $\Delta S = 0,76$ кал/моль.град, а при охлаждении $\Delta H = 507$ кал/моль и $\Delta S = 0,78$.

Второй эффект - при 618°C соответствует переходу $\beta \rightarrow \alpha$. Максимальная величина энтальпии этого превращения $\Delta H = 834$ кал/моль, энтропия $\Delta S = 0,94$ кал/моль.град. (рис.2, кривая 1). Однако в закаленных образцах скорость сканирования 3°C/мин при калориметрическом опыте недоста-

точно для реализации полного перехода $\alpha \rightarrow \alpha'$ (374°C), и частичное сохранение α' фазы является причиной уменьшения превращения $\beta \rightarrow \alpha'$, энтальпия этого превращения $\Delta H = 609$ кал/моль, энтропия $\Delta S = 0,68$ кал/моль.град (рис.2, кривая 3).

Электронномикроскопическим исследованием подтверждается, что при низких температурах ($250-400^{\circ}\text{C}$) в объеме α -фазы (ГЦК) закаленного (с высоких температур) сплава Cu-40 ат% Pd формируется микродоменная ($20-50\text{E}$) структура с длиннопериодной сверхструктурой дальнего порядка (α' -фаза).

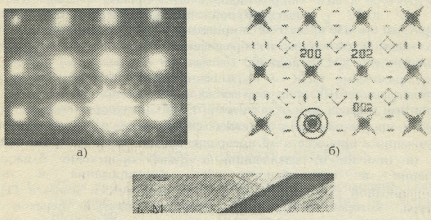


Рис. 3. Сплав Cu-40 ат%Pd,
 а) Электронномикроскопическое изображение $\times 100.000$
 б) Микродифракция ось зоны $[001]_{\alpha}$
 в) Схема расшифровки микродифракции.

На рис.3а приведено электронномикроскопическое изображение закаленного образца, который нагревался со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 400°C , видны двойники отжига и микродоменная структура (след, рассеяния). Наличие длиннопериодной сверхструктуры в микродоменах подтверждается микродифракционной картиной (рис.3б), схема расшифровки этой дифракции (рис.3в) показывает, что в дополнение к диффузным эффектам на матричных узлах появляются сверхструктурные рефлексы на позициях $1/2(220)^*$ - расщепленные на четыре, и на позициях $1/2(220)^*$ - расщепленные на два. Интересно отметить, что диффузные эффекты на матричных узлах ГЦК твердого раствора наблюдались еще до начала появления указанных сверхструктурных рефлексов и были слабо

выражены на электрограммах образцов непосредственно после закалки.

Таким образом, методами измерения температурного спектра внутреннего трения и модуля сдвига, дифракционной электронной микроскопии и калориметрии установлено, что в закаленном ГЦК - α твердом растворе сплава Cu -40 ат% Pd при нагреве развивается многостадийный процесс, начинающийся с образования концентрированных волн, как следствие ближнего расслоения ГЦК-твердого раствора, в дальнейшем в микрообъемах, обогащенных атомами палладия с размерами 20-50Å, образуется длиннопериодная сверхструктура в виде микродоменов. Этот процесс развивается от 300⁰С до 400⁰С с максимальной интенсивностью. Повышение температуры от 450⁰С до 600⁰С приводит к разрушению указанной микродоменной структуры и образованию ОЦК - β фазы с упорядоченной по типу CsCl решеткой.

Разупорядочение ОЦК - β фазы с переходом в ГЦК - α фазу происходит выше 618⁰С и полностью заканчивается при 700⁰С.

Обратный процесс при охлаждении от 700⁰С разупорядоченной ГЦК - α фазы происходит по следующей схеме: ниже 618⁰С начинается упорядочение в процессе $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, при этом в α фазе выше 618⁰С (в отличие от закаленной α фазы) происходит ближнее расслоение в микрообластях без формирования в них длиннопериодной сверхструктуры α' -фазы, фактически имеется ГЦК структура, которая ниже 618⁰С начинает прямой переход в упорядоченную по типу CsCl ОЦК решетку β фазы в интервале температур 618-400⁰С, и уже при комнатной температуре мы имеем β фазу во всем объеме образца.

Институт неорганической химии и
электрохимии им. Р.И.Агладзе АН Грузии,
Республиканский центр
структурного анализа ГТУ

Поступило 14.03.1998

ე.ჭუბუკიძე, თ.კუჭავაძე, თ.ძიბრაშვილი, მ.ხუნდაძე

მყარი ხსნარის Cu 40 ატ% Pd-ის წ.ც.ბ. და მ.ც.ბ. გარდაქმნის კვლევა

რეზიუმე

შინაგანი ხახუნის და ძვრის მოდულის განსაზღვრის მეთოდების გამოყენებით, შესაძლებელია მაღალი სიზუსტის მყარი სხეულების კონცენტრაციული და ფაზური გარდაქმნების მცირე ცვლილებების კვლევა, სხვადასხვა სიხშირისა და ტემპერატურის დროს.

Cu 40 ატ% Pd-ის მყარი ხსნარის რელაქსაციური მოვლენების და აგრეთვე ფაზური გარდაქმნების ენთალპიის შესასწავლად გამოიყენება შინაგანი ხახუნის და ძვრის მოდულის განსაზღვრავი ავტომატიზირებული დანადგარი (BT-2A) და აგრეთვე მაღალტემპერატურული სკანირების კალორიმეტრი (HT-1500 Setaram).

შინაგანი ხახუნის და ძვრის მოდულის ტემპერატურული დამოკიდებულების მრუდების ანომალია და აგრეთვე კალორიმეტრული გაზომვები ერთიანად მიგვიჩვენებენ შენადნობ Cu 40 ატ% Pd-ში მიმდინარე პროცესების

E.KUTELIA, T.KUKAVA, T.DZIGRASHVILI, M.KHUNDADZE

RESEARCHING OF Cu 40 AT% Pd ALLOY ORDER-DISORDER TRANSFORMATION

Summary

By using the method of internal friction and modulus defects measurement it is possible to search small concentration and phase transformation of solids and alloys with high sensitivity of different frequencies and temperature.

To study relaxation in solids and also for the enthalpy of phase transformations of alloy - Cu 40 at% Pd the automatized installation for internal friction and shear modulus measurement of the materials (BT-2A) and high temperature scanning calorimeter (HT-1500 Seteram) is used.

All the anomalies of internal friction from temperature shear modulus and also calorimetric measurements reflect to variety of current processes and correlate the electron diffraction pictures of studied alloys with evident effects.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Шанк Ф.А. Структура двойных сплавов. Справочник. Пер. с англ. (Под ред. И.И.Новикова и И.Л. Рогельберга), М.: Металлургия, 1973, с.760
2. Кутелия Э.Р., Санадзе В.В., Джибути М.В. Сб. материалов IV Всесоюзного совещания по упорядочению атомов и свойства сплавов. Томск: Наука, 1974, т.1, с.227-231.
3. Дзиграшвили Т.А., Джибути М.В., Кокорин В.В., Санадзе В.В. Известия вузов СССР, Физика, 1976, 1, с. 1949-1951.
4. Ridder R., Van Tendello G., Amelinkx S. Acta Cryst., 1976, A32, pp. 216-225.
5. Tanaka T., Ohshima K. Phys. Status Solidi, 1984, A81, 1, pp. 129-138.



УДК 543.544

შ.დ.САБЕЛАШВИლი, კ.კ.ХАЧАТУРЯН, Т.Н.БЕГИАШВИლი

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ – МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕННОГО НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ АСКАНКОЛА

Проведенными нами исследованиями было показано, что сорбционная способность органопроданных бентонитов относительно полярных веществ существенно изменяется по сравнению с их исходной формой. Кроме того, из литературы, а также согласно нашим данным [1], известно, что хроматографические свойства таких модифицированных адсорбентов значительно улучшаются в связи с образованием на их поверхности однородных активных центров.

Целью проведенного исследования являлось изучение разделительной способности бентонитовой глины, модифицированной малахитовым зеленым (МЗ), относительно отдельных смесей компонентов n-парафиновых углеводородов $C_3 - C_4$ и $C_6 - C_{10}$ состава, бинарных смесей воздух - CO_2 и бензол - толуол, а также - смесей m-, o-, п-изомеров ксилола.

В качестве исходного материала была использована заводская (г. Озургети) проба обогащенного аскангеля - асканкол.

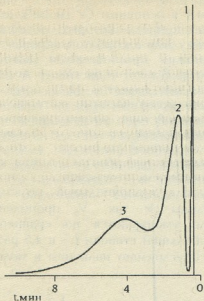
Эксперименты проводились на хроматографе ЛХМ- 8МД (модель 5) с детектором по теплопроводности; длина колонки составляла 600 мм; температура нагрева колонки изменялась в интервале $25 - 170^{\circ}C$; в качестве газа-носителя использовался гелий.

На основании хроматографического исследования было установлено, что на исходной форме асканкола при комнатной температуре ($25^{\circ}C$) происходит разделение смеси, состоящей из следующих компонентов: воздух - CO_2 - C_3H_8 (рис.1). Другие компоненты, в частности, C_3H_6 , n- C_4H_{10} и изо - C_4H_{10} сильно адсорбируются на этом сорбенте и не вымываются из колонки при продолжительности эксперимента ~ 30 мин. Примечательно, что эти компоненты сильно удерживаются и не вымываются из колонки также и при температуре $40^{\circ}C$.

При повышении температуры хроматографической колонки до $60^{\circ}C$ на асканколе оказалось возможным разделение смеси газов: воздух - CO_2 - C_3H_6 - n - C_4H_{10} , однако разделение неполное.

Следует отметить, что последовательность элюирования исследованных нами компонентов углеводородных газов из хроматографической колонки лимитируется температурой их кипения. Это указывает на то, что взаимодействие в системах адсорбент - адсорбат носит неспецифический характер и в основном обусловлено дисперсионными силами взаимодействия.

Было установлено, что при $80^{\circ}C$ на асканколе не разделяется смесь C_3H_6 - n- C_4H_{10} - изо- C_4H_{10} . Углеводороды C_3H_6 и n- C_4H_{10} одновременно



вымываются из хроматографической колонки в виде одного общего пика, хотя по времени удерживания эти компоненты значительно отличаются друг от друга. Вместе с ними вымывается также и изо-бутан, несмотря на то, что он выходит намного раньше н-бутана. Сильная размытость пиков этих трех компонентов, приведшая к их неразделению, вызвана наличием на поверхности асканокла неоднородных активных центров, которые существенно отличаются друг от друга по своей силе и природе.

При комнатной температуре наблюдается полное разделение смеси воздух - CO_2 , причем пик CO_2 очень сильно размытый (т.е. он характеризуется высокой асимметричностью). С увеличением температуры нагрева хроматографической

Рис.1. Хроматограмма разделения смеси газов:

воздух - 1, CO_2 - 2, C_3H_8 - 3 на асканке при температуре $T = 25^\circ\text{C}$; скорость газа-носителя $v = 30$ мл/мин.

колонки происходит частичное ухудшение разделительной способности асканокла, хотя при этом заметно уменьшается время для анализа указанной смеси.

Хроматографическое изучение асканокла, модифицированного малахитовым зеленым, показало, что удерживающая способность этого адсорбента относительно исследуемых нами компонентов сильно уменьшается по сравнению с исходным образцом.

В таблице 1 приведены удельные удерживаемые объемы компонентов: C_3H_8 , C_3H_6 , н- C_4H_{10} и изо- C_4H_{10} на исходной и модифицированной МЗ формах асканокла при температурах хроматографической колонки $T = 25$ и 60°C .

Таблица 1

Удельные удерживаемые объемы (V_R , мл/г) C_3 - C_4 углеводородов на асканке в исходной и модифицированной малахитовым зеленым формам; температура колонки 25 и 60°C

Компоненты	Асканокл - исходный образец		Асканокл, обр. малахитовым зеленым	
	25°C	60°C	25°C	60°C
C_3H_8	27,6	10,7	6,8	5,4
C_3H_6	-	42,1	10,2	9,3
н- C_4H_{10}	-	84,8	17,3	10,3
изо- C_4H_{10}	-	52,5	14,1	7,9



Полученные результаты вполне закономерны, т.к. при обработке глины МЗ неорганические катионы (в основном Ca^{2+} и Na^+), которые являются активными центрами, и природа которых, в основном, определяется взаимодействием с молекулами адсорбатов, замещаются по ионообменному механизму крупными органическими катионами, проявляющими гидрофобный характер. В результате такого замещения поверхность глинистых минералов, как известно [2,3], покрывается гидрофобными участками, занятыми органическими катионами, что приводит к уменьшению силы взаимодействия активных центров. Это уменьшение проявляется в неодинаковой степени и зависит от симметричности распределения электронной плотности в молекулах адсорбатов. На этих модифицированных адсорбентах должна сильно уменьшаться удерживающая способность относительно молекул, имеющих постоянный дипольный или квадрупольный момент, что хорошо видно из данных таблицы 1: так, V_g пропилена на модифицированном МЗ асканколе уменьшается по сравнению с исходным образцом в значительно большей степени (\sim в 4,5 раз), чем V_g пропана (почти в 2 раза), что обусловлено наличием в молекулах C_3H_6 π -электронов.

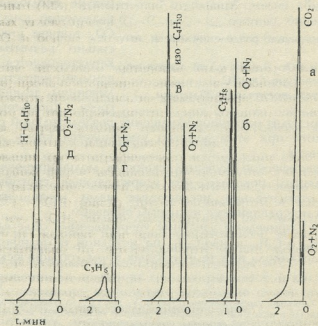


Рис.2. Хроматограмма разделения бинарных смесей газов:

- а) воздух - CO_2 ; б) воздух - C_3H_6 ;
- в) воздух - $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$; г) воздух - C_3H_6 ;
- д) воздух - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ на асканколе, модифицированном малахитовым зеленым; температура $T = 25^\circ\text{C}$; скорость газа-носителя $v = 15$ мл/мин.

На рассматриваемом адсорбенте наблюдаются очень симметричные пики разделяемых компонентов, хотя однозначно нельзя утверждать,



что параллельно происходит и существенное улучшение разделительной способности.

При комнатной температуре на асканколе, модифицированном МЗ, из-за сильного уменьшения его удерживающей способности, компоненты (даже *n*-бутан и изо-бутан) свободно вымываются из колонки в следующей последовательности: CO_2 - C_3H_8 - C_3H_6 -изо- C_4H_{10} -*n*- C_4H_{10} , что является характерным для гидрофобных адсорбентов. Компоненты элюируются из колонки, так же, как и на исходном образце асканкола, по мере увеличения температуры их кипения. Это указывает на то, что взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбентом, модифицированным МЗ, обусловлено, в основном, дисперсионными силами взаимодействия.

На этом адсорбенте при комнатной температуре возможно почти полное разделение бинарных смесей воздуха со следующими

компонентами: CO_2 , C_3H_8 , *n*- C_4H_{10} , изо- C_4H_{10} (рис.2). Кроме того, на данном образце без ухудшения разделения значительно сокращается время, необходимое для анализа смеси: воздух - CO_2 + C_3H_8 - C_3H_6 + изо- C_4H_{10} - *n*- C_4H_{10} .

На рассматриваемом адсорбенте было исследовано также разделение C_6 - C_{10} *n*-парафиновых углеводородов, бензола и толуола при разных температурах хроматографической колонки. Оптимальной оказалась температура 170°C , при которой наблюдается заметное сокращение времени анализа (почти в 10 раз), уменьшение асимметричности пиков и улучшение качества разделения (рис.3). Все это делает вполне возможным использование асканкола после его модифицирования МЗ для анализа смесей указанных выше компонентов.

Как известно, одной из трудноразделяемых смесей является смесь изомеров *o*-, *m*- и *p*-ксилолов, температуры кипения которых равны соответственно $144,4$; 139 и $148,4^\circ\text{C}$. Известно также, что для разделения этой смеси

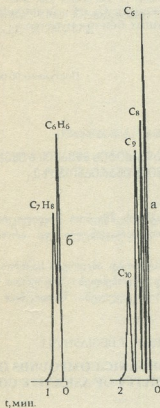


Рис.3. Хроматограммы разделения:
а) смеси *n*-парафиновых углеводородов: C_6H_{14} - C_8H_{18} - C_9H_{20} - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ и
б) бинарной смеси: C_6H_6 - C_7H_8 на асканколе, модифицированном малахитовым зеленым; температура $T = 170^\circ\text{C}$; скорость газаносителя $v = 15$ мл/мин.



компонентов могут быть успешно использованы различные органические производные глинистых минералов [4-7].

В нашем исследовании разделение изомеров ксилола на асканколе, обработанном МЗ, не было получено, т.к. все три изомера элюировались из колонки одновременно в виде одного общего пика.

Причиной того, что нами не были получены положительные результаты при разделении указанных смесей является, очевидно, различие в технологии приготовления модифицированных МЗ образцов.

Таким образом, на основании проведенного хроматографического исследования показано, что модифицирование асканкола малахитовым зеленым приводит к существенному уменьшению времени анализа изученных смесей газов, а также к улучшению качества хроматограмм (снижению их асимметричности).

Установлено, что модифицированный МЗ асканкол может быть использован для анализа смесей, содержащих $C_6 - C_{10}$ n-парафиновые углеводороды, а также – смесей, содержащих бензол и толуол.

Кавказский институт
минерального сырья (КИМС)
им. А.А.Твалчрелидзе

Поступило 06.06.1997

შ.საბელაშვილი, კ.ხაჩატურიანი, თ.ბეგიაშვილი

ორგანული კათიონური ნაერთის – მალაქიტის მწვანის ბუნების გავლენა ასკანკოლის დაყოფით უნარიანობაზე

რეზიუმე

შესწავლილია ასკანკოლის საწყისი და მალაქიტის მწვანით მოდიფიცირებული ნიმუშების დყოფითი უნარიანობა ზოგიერთი პარაფინული და არომატული ნახშირწყალბადების ნარეგების მიმართ.

ნაჩვენებია, რომ ამ გზით მოდიფიცირება არსებითად ამცირებს საკირო დროის ხანგრძლივობას, პარალელურად მნიშვნელოვნად უმჯობესდება ზოგიერთი ნარეგის დაყოფის ხარისხი და ამავე დროს დაყოფა ხორციელდება შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე.

SH.SABELASHVILI, K.KHACHATURIAN, T.BEGIASHVILI

EFFECT OF NATURE OF CATIONIC ORGANIC COMPOUNDS OF MALACHITE GREEN ON DIVISION ABILITY OF ASKANITE COL

Summary

Division ability of askanite col in primary and modified forms with malachite green, relative to mixtures of some paraffine and aromatic hydrocarbons is investigated.

It is shown, that the modification results in a considerable increasing of time of analysis; simultaneously, the quality of division is considerably improved and at the same time division is carried on at the relative low temperatures.

1. *ციციშვილი გ.ვ., დოღაძე ლ.შ., საბელაშვილი შ.დ.* Сообщ. АН ГССР, 1972, 65, 2.
2. *Грим Р.Э.* Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1976, 512.
3. *Шаркина Э.В.* Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: Наукова думка, 1976, 92.
4. *Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И., Никуличев Ю.Г.* Тезисы докл. Всес. совещ. по сорбентам для хроматографии, М., 1986.
5. *Бондаренко С.В., Жукова А.И., Тарасевич Ю.И.* Укр. хим. ж., 1980, 46, 4, 370-377.
6. *Тарасевич Ю.И., Жукова А.И., Бондаренко С.В., Назаренко А.В.* Укр. хим. ж., 1989, 55, 7, 686-691.
7. *Жукова А.И., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И.* Нефтехимия, 1981, 21, 5, 765-772.



G.LEKISHVILI, Ts.DEKANOSIDZE, L.ASATIANI, A.NEBULISHVILI

PREDICTION OF THE PROPERTIES OF THE IMPORTANT OIL COMPONENTS: 1. THE GIBBS ENERGIES OF THE SATURATED HYDROCARBONS

Contemporary chemical graph theory offers novel possibilities for the modeling of various technological processes [1]. Its applications are connected with the ascertaining of the QSP (quantitative structure property) and QSA (quantitative structure activity) relationship.

Pursuant to the graph theory, a graph can be assigned to a molecule. The graphs are discrete algebraic objects $G = \{V, E\}$ comprising the finite countable sets of vertices (V), and of edges (E). Each graph can be presented with the adjacency matrix $A = \{a_{kl}\}$. Here

$$a_{kl} = \begin{cases} 1, & \text{if } \{k, l\} \in E, \text{ i.e. if } k\text{th and } l\text{th vertices are connected,} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

This matrix is the most important source of graph invariants. The letter is the number having the identical meanings for every graph isomorphic of the given one. The invariants or topological indices are used as the molecular structure descriptors in the structure-property-activity studies [2]. One of the most principal advantages of the chemical graph theory is the possibility of predicting the features of compounds (including the technologically important ones) considering only the mathematical characteristics of their structures.

Any graph can be uniquely presented with the set of its subgraphs. Consequently, the topological indices can be calculated using different descriptors of the subgraphs [3].

Evaluation of the chemical reactivity and ascertaining of its dependence on the structure of molecules seem to be very important. In the present paper dealing with these problems we tried to introduce a method of the Gibbs energy computations, as it is one of the most significant indexes of the organic compounds reactivity [4].

The outlined approach which can be considered as the simplified Tatevsky method [4] is based on the multiple regression analyses applying the numbers of the C-C bonds types as the variables and the Gibbs energies of the saturated hydrocarbons as the property. The bonds are labeled taking into account the numbers of the hydrogen atoms bonded with the corresponding carbon atoms [5]. Therefore, in the case of the saturated hydrocarbons, one can enumerate the nine type C-C bonds: $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}$,... $\text{C}(\text{quat.})\text{-C}(\text{quat.})$. The empirical equation has the following form:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_i b_i n_i + b_0.$$



Here n_i is the number of the C-C bonds of the i th type in a compound and b_i is the regression coefficient. Evidently, the problem is reduced to ascertain the share of each bond into the total Gibbs energy. The model is constructed so as $b_0 = 0$ (Table 1).

Table 1

The Gibbs energies, p and n_i numbers of the octane isomers

N	Hydrocar-bons	CH ₃ -CH ₂	CH ₃ -CH	CH ₃ -C	CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CH	CH ₂ -C	CH-CH	CH-C	C-C	p	ΔG_{29}^0
1	n-octane	2	0	0	5	0	0	0	0	0	0	3.95
2	2Me-heptane	1	2	0	3	1	0	0	0	0	0	3.06
3	3Me-heptane	2	1	0	2	2	0	0	0	0	0	3.29
4	3Et-hexane	3	0	0	1	3	0	0	0	0	1	3.95
5	2,2diMe-hexane	1	0	3	2	0	1	0	0	0	0	2.56
6	Me-heptane	2	1	0	2	2	0	0	0	0	0	4.00
7	2,3diMe-hexane	1	3	0	1	1	0	1	0	0	1	4.23
8	2,4diMe-hexane	1	3	0	0	3	0	0	0	0	0	2.80
9	2,5diMe-hexane	0	0	4	0	1	2	0	0	0	0	2.50
10	3,3diMe-hexane	0	2	2	1	0	2	0	0	0	0	3.17
11	3,4diMe-hexane	2	2	0	0	2	0	1	0	0	1	4.14
12	2Me3Et-pentane	2	2	0	0	2	0	1	0	0	2	5.08
13	3Me3Et-pentane	3	0	1	0	0	3	0	0	0	1	4.76
14	2,2,3triMe-pentane	1	1	3	0	1	1	0	1	0	1	4.09
15	2,2,4triMe-pentane	0	2	3	0	1	1	0	0	0	0	3.27
16	2,3,3triMe-pentane	2	2	0	0	2	0	1	0	0	1	4.52
17	2,3,4triMe-pentane	0	5	0	0	0	0	2	0	0	2	4.52
18	2,2,3,3tet.Me-butane	0	0	6	0	0	0	0	0	1	2	5.27
19	∅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

We selected the eighteen octane isomers for the testing of the model based on eq. 1. The b_i coefficients were determined with the help of the MATHCAD package. The results are given in Table 2 and Table 3. The correlation is high according to the Randić criterion: $r = 0.9672$, the standard deviation is $s = 0.4310$.

The obtained results seem to be useful, however they can be made better by considering the steric factor. Now the empirical equation has been changed as

$$\Delta G_{298}^0 = q_0 p + \sum_i q_i n_i. \quad (2)$$

Here p is the number of the pairs of the atoms being in the nearest vicinity (see Table 2 and Figure).

The b_i and q_i coefficients

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
b_i	0	0.6953	0.2916	0.2542	0.4592	0.4886	0.8066	1.5833	1.8489	3.7447
q_i	0.4520	0.5734	0.2894	0.2685	0.5107	0.5097	0.7737	1.1689	1.4659	2.7667

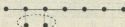


Figure. The pairs considered to be in "the nearest vicinity"

The letter approach enables one to achieve higher correlation and reliability: $r = 0.9715$; $s = 0.4265$. The model based on eq.2 seems to be one of the best among the already existed ones [6].

Table 3

The experimental and calculated Gibbs energies

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
exp	3.95	3.06	3.29	3.95	2.56	4.00	4.23	2.80	2.50	3.17	4.14	5.08	4.76	4.09	3.27	4.52	4.52	5.27
eq.2	3.7	3.19	3.48	4.21	3.17	3.48	4.08	2.97	2.68	3.17	4.37	4.82	4.76	4.10	2.69	4.37	4.69	5.28
eq.1	3.7	3.15	3.58	4.01	3.18	3.58	4.10	3.04	2.6	3.16	4.53	4.53	4.76	4.09	2.64	4.53	4.62	5.27

The b_i and q_i coefficients are useful in the individual applications of the model for various classes of compounds as the method implies that the magnitudes of these coefficients are independent on the type of a compound which contains the bond, i.e., in $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ $b_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ and $b = 0.6953$. Furthermore, one can include the free parameters v_i in the model, e.g., like the following:

$$b_i \leftarrow b_i \exp(v_i). \quad (3)$$

Varying v_i we can optimize the model and thus, acquire the desirable reliability [7,8].

The use of the backpropagation or counterpropagation neural networks (BNN and CNN) methods often enables one to obtain better results [9].

The introduced model can be used in different fields of theoretical chemistry (e.g., in the empirical molecular mechanics methods (MMP)). Thus the modification and the applications of the method appear promising [10].

მნიშვნელოვანი ნავთობკომპონენტების თვისებების მოდელირება
1. ნაწიური ნახშირწყალბადების გიბსის ენერგია

რეზიუმე

შემოთავაზებულია გიბსის ენერგიის გამოთვლის გამარტივებული თვისება. მიღებულია კარგი კორელაცია $r = 0.9672$, $s = 0.4310$, რომლის შემდგომი გაუმჯობესება შესაძლებელია სტერიული ფაქტორის გათვალისწინებით. $r = 0.9715$, $s = 0.4265$.

Г. ЛЕКИШВИЛИ, Ц. ДЕКАНОСИДЗЕ, Л. АСАТИАНИ, А. НЕБУЛИШВИЛИ

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ВАЖНЫХ НЕФТЕКОМПОНЕНТОВ: 1.
ЭНЕРГИИ ГИББСА НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Резюме

Предложен упрощенный метод расчета энергии Гиббса, который использован для моделирования свойств 18 изомеров октана. Статистические параметры свидетельствуют о высокой надежности модели: $r = 0.9672$, $s = 0.4310$. Учет стерического фактора повышает корреляцию $r = 0.9715$, $s = 0.4265$.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Stankevich M.I., Stankevich I.V., Zefirov N.S. Topological Indexes in Organic Chemistry. Russ. Chem. Rev., 1988, 57, 191-208.
2. Harary F. Graph Theory. Add.-Wes. Publ. Co., California etc. 1969. 178-179.
3. Mnukhin V.B. Basis of Algebra of Graph Invariants. In: Mathematical Analysis and its Applications. Rostov-na-Donu. 1983. 55-60 (Russia).
4. Kireev V.A. The Methods of Practical Calculations in the Thermodynamics of Chemical Reactions. Moscow. Khimia. 1970. 462-463 (Russia).
5. Randić M. On Characterization of Molecular Branching. J. Amer. Chem. Soc. 1975. 97, 6609.
6. Randić M. Croatia Chemica Acta. 1993. 66(2). 289-312.
7. Randić M. Linear Combinations of Path Numbers as Molecular Descriptors. New J. Chem. 1997 (submitted for publication).
8. Lekishvili G. On the Characterization of Molecular Stereostructure. I. Cis-Trans Isomerism. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1995. 37. 4.
9. Peterson K.L. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1995. 35. 896-904.
10. Clark T. A Handbook of Computational Chemistry. A Wiley Interscience Publication. J. Wiley and Sons, New York etc. 1985. 33.

ტექნოლოგია

შპს 665 66:547.912

ლ.თოფუჩიძე, ბ.ხიტირი, ნ.ხეცურია ნი, ი.ელიაშვილი

ოქუმის საბადოს ნავთობის ჰიმიური ზუნებისა და სასაქონლო
თვისებების შესწავლა

ახალი საბადოს ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური და ნივთიერი შედგენილობის შესწავლას დიდი მნიშვნელობა აქვს მათი მიზანშეწონილი გადამუშავების გზების დასახვის მიზნით. ამ თვალსაზრისით შესწავლილი იყო ოქუმის საბადოს ნავთობი, რომელიც განლაგებულია ძირძველ ქართულ მიწაზე აფხაზეთის ავტონომიური რესპუბლიკის ტერიტორიაზე. ნავთობი მიღებულია ზედა იურული ასაკის მარილების წყების პირში მდებარე ნავთობშემცველი ობიექტიდან, ქაბურღილი №1, პერფორაციის ინტერვალით 1517-1540 მ.

ვინაიდან ოქუმის ნავთობი მცირე დებიტანია მისი შესწავლა მიმდინარეობდა ნავთობების კლევის შემოკლებული უნიფიცირებული პროგრამით [1].

ოქუმის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება მოცემულია ცხრილში 1.

ფრაქციებისა და ნარჩენის პოტენციური შემცველობა ისაზღვრებოდა ნავთობის გამოხდით აპარატ АРН-2-ზე. გამოხდის შედეგად მიღებული სტანდარტული ფრაქციების დახასიათება მოყვანილია მეორე ცხრილში.

200°C-მდე ატმოსფერულ წნევაზე გამოხდილი ფრაქციების ჭგუფური შედგენილობა ისაზღვრებოდა ანილინში ხსნადობის კრიტიკული ტემპერატურის დადგენით დეარომატიზაციამდე და დეარომატიზაციის შემდეგ. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 3.

200°C-ზე ზემოთ ვაკუუმში გამოხდილი ფრაქციების ჭგუფური შედგენილობა, განსაზღვრული აღსორბეტიული დაყოფით АСК-მარკის სილიკაგელზე მოცემულია მეოთხე ცხრილში.

200°C-დან 350°C-მდე გამოხდილი 50°-იანი ფრაქციების სტრუქტურულ-ჭგუფური შედგენილობა ისაზღვრებოდა აგრეთვე ინფრაწითელი და ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიით (ცხრ.5).

შესწავლილი იყო ოქუმის ნავთობიდან სხვადასხვა სასაქონლო ნავთობ-პროდუქტების მიღების შესაძლებლობა. ცხრილში 6 მოყვანილია ნავთისა და დიზელის საწვავის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

ჩატარებული კვლევების შედეგად ნაჩვენებია, რომ ოქუმის საბადოს ნავთობი №1 ქაბურღილიდან თავისი ქიმიური ბუნებით განეკუთვნება მაღალპარაფინულ, მცირეგოგირდოვან, მცირეფოსფორან ნავთობს, მსუბუქი ფრაქციის (350°C-მდე იხდება 77,3%) მაღალი შემცველობით.

ოქუმის ნავთობიდან მიღებული ბენზინის ფრაქციები ხასიათდებიან მაღალი გამოსავლით (24,6%), გოგირდის დაბალი და პარაფინული ნახშირწყალბადების მაღალი შემცველობით, რის გამოც ისინი წარმოადგენენ ხელსაყრელ ნედლეულს კატალიზური რეფორმინგისათვის.



ოქუმის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ρ_4^{20}	v_{33}^{20}	ტემპერატურა, °C		პარაფინი, %	S, %	ფისები, %	ასფალტენი, %	მოლეკულური მასა	200°C-მდე ფრაქციების შემც., %	მთავური რიცხვი, მგKOH/გ ნავთობზე
		გაყინვის	აფეთქების							
0,7990	5,8	17,5	8,0	18,0	0,5	1,3	1,14	178	24,6	0,12

ცხრილი 2

ოქუმის ნავთობიდან გამოხდილი ფრაქციების დახასიათება

ფრაქცია, °C	გამოსავალი, მას.%	მოლეკულური მასა	ρ_4^{20}	n_D^{20}
35-62	1,1	-	0,7430	1,4092
62-100	4,4	-	0,7444	1,4142
100-120	4,0	-	0,7500	1,4202
120-150	4,7	-	0,7589	1,4266
150-200	10,4	-	0,7755	1,4326
200-250	10,2	178	0,7950	1,4446
250-300	18,6	192	0,7998	1,4482
300-350	23,9	250	0,8182	1,4509

ცხრილი 3

200°C-მდე გამოხდილი ფრაქციების ჯგუფური შედგენილობა

ფრაქცია, °C	ნახშირწყალბადების შემცველობა, %		
	არომატული	ნაფტენური	პარაფინული
62-100	18,28	26,96	54,78
100-120	20,16	21,56	58,28
120-150	12,3	7,89	79,81
150-200	7,53	4,61	87,64

ცხრილი 4

200°C-ზე ზემოთ გამოხდილი ფრაქციების ჯგუფური შედგენილობა, განსაზღვრული ადსორბციულ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით

ფრაქცია, °C	მეთანო-ნაფტენური ნახშირწყალბადები		I ჯგ. არომატული ნახშირწყალბადები		II ჯგ. არომატული ნახშირწყალბადები		III ჯგ. არომატული ნახშირწყალბადები		IV ჯგ. არომატული ნახშირწყალბადები		ფისები, %
	%	n_D^{20}	%	n_D^{20}	%	n_D^{20}	%	n_D^{20}	%	n_D^{20}	
200-250	93,0	1,4385	6,1	1,4915	-	-	-	-	-	-	0,9
250-300	92,2	1,4402	2,1	1,5092	3,1	1,5348	-	-	-	-	2,1
300-350	93,02	1,4447	1,16	1,5020	1,16	1,5370	1,74	1,5508	1,74	1,5112	1,16
ნარჩენი 350°C-ზე ზემოთ	88,7	1,4608	3,6	1,5090	1,3	1,5412	1,0	1,5591	1,55	1,5910	3,55



ინფრაწითელი და ულტრაიისფერი სპექტროსკოპით განსაზღვრული სტრუქტურული
 ჭრუჭური შედგენილობა

ფრაქცია, °C	ნახშირწყალბადების შემცველობა სტრუქტურულ ერთეულებში			არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობა, მას. %		
	არომატული	ნაფტენური	პარაფინული	ბენზოლის რიგის	ნაფტალინი რიგის	ფენანტრენის რიგის
200-250	10,2	12,5	77,42	7,03	2,13	1,33
250-300	9,04	13,54	77,12	6,43	2,92	1,56
300-350	4,53	16,3	79,16	4,26	1,2	0,65

ცხრილი 6

ნავთისა და დიზელის საწვავის ფრაქციების ფიზიკურ-ქიმიური დაბასიათება

ფრაქცია, °C	გამოსავლი, %	n_D^{20}	ρ_4^{20}	v_{20}^{20} მმ ² /ს	გაინვის ტემპერატურა, °C
120-230	18,7	1,4285	0,7639	-	-
150-280	28,1	1,4425	0,8008	-	-
140-320	53,1	1,4469	0,8016	4,27	2,1
140-350	64,6	1,4494	0,8560	5,25	11,0
180-350	57,6	1,4489	0,8074	4,72	5,1

ფრაქციები 120-230°C და 150-280°C აკმაყოფილებენ სტანდარტით
 გათვალისწინებულ მოთხოვნებს სანათ ნავთზე.

დიზელის საწვავის ფრაქციები ხასიათდებიან მაღალი დიზელის ინდექსით და
 გოგირდის დაბალი შემცველობით, რის გამოც ოქუმის ნავთობიდან შესაძლებელია
 ზაფხულის მარკის დიზელის საწვავის მიღება.

პარაფინული რიგის ნახშირწყალბადების მაღალი შემცველობის გამო
 შესაძლებელია ოქუმის ნავთობის ზეთის ფრაქციებიდან ნავთობ-პარაფინებისა და
 სხვადასხვა მარკის ვაზელინების მიღება საყოფაცხოვრებო მიზნებისათვის.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
 პეტლიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და
 ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 16.06.1997

А.Ф.ТОПУРИДЗЕ, Г.Ш.ХИТИРИ, Н.Т.ХЕЦУРИАНИ, И.А.ЭДИЛАШВИЛИ
**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И ТОВАРНЫХ СВОЙСТВ
 НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОКУМИ (ГРУЗИЯ)**

Резюме

Установлено, что нефть месторождения Окуми (скв.1) является
 малосернистой, малосмолистой, парафинистой нефтью с высоким
 содержанием фракций, выкипающих до 350°C (77%).

Бензиновые фракции, характеризующиеся низким содержанием
 серы и высоким содержанием парафиновых углеводородов, являются
 благоприятным сырьем для каталитического риформинга.

Дистилляты 120-230° и 150 - 280°C по высоте некоптящего пламени
 удовлетворяют требованиям стандарта на осветительный керосин, а

дистилляты 140-320, 140-350 и 180-350⁰С - на дизельное топливо марки "Л".



Ввиду высокого содержания парафиновых углеводородов из масляных фракций окумской нефти могут быть получены нефтяные парафины и вазелины различных марок для бытовых целей.

L.TOPURIDZE, G.KHITRI, N.KHETSURIANI, I.EDILASHVILI

STUDY OF CHEMICAL NATURE AND COMMODITY INDICES OF OKUMI OIL (GEORGIA)

Summary

It is established, that Okumi oil (Georgia) (well №1) is a low-sulphurous, low-resinous and paraffinaceous oil with high content of fractions boiling up to 350⁰С (77%).

Gasoline (Benzine) fractions with a low content of sulphur and a high content of paraffin hydrocarbons are favourable for catalytic reforming.

120-230⁰С and 150-280⁰С fractions, according to the height of soothless flame, satisfy the requirements for illuminating kerosene, and the 140-320, 140-350 and 180-350⁰С - for diesel fuel, mark "L".

Due to high content of paraffin hydrocarbons, oil paraffins and vaselines of different marks for everyday purposes can be obtained from the oily fractions of Okumi oil.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов, М.: ВНИИ НП, 1984.



УДК 6213.032.35, 665.61

М.К.ГАДЖИЕВ-ШЕНГЕЛИЯ, З.С.АМИРИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП УГЛЕВОДОРОДОВ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА ИХ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

В публикации [1] сообщалось о люминесценции узких фракций норийской нефти до и после каталитического превращения. В данной работе представлены результаты превращения нафтено-парафиновых (НПУ), моноциклических ароматических углеводородов (МЦАУ), бициклоароматических (БЦАУ) и полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ), выделенных из фракций нефти месторождения Норю с т.кип. 400-500⁰С адсорбционным методом, на их состав и люминесцентные свойства.

Для выяснения изменений в составе конденсированных ароматических углеводородов, ответственных за люминесценцию в исходных углеводородных группах и катализатах, произведен дополнительный количественный анализ по УФ-спектрам поглощения.

Углеводородные группы превращались в проточной системе при 420⁰С и объемной скорости 1,0 час⁻¹ в присутствии гумбина. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты превращения отдельных групп углеводородов (в масс.% на сырье)

Продукты превращения	Сырье, подвергаемое превращению			
	НПУ	МЦАУ	БЦАУ	ПЦАУ
Газ	3,6	3,8	4,6	5,9
Кокс	0,0	0,2	1,1	10,2
Сумма жидких	94,4	93,0	91,2	80,2
из них: до 200 ⁰ С	5,5	4,2	5,6	6,0
200 - 400 ⁰ С	1,3	2,1	2,0	1,0
>400 ⁰ С	87,6	86,7	83,6	73,0
Потери	2,0	2,0	3,1	3,9

Данные таблицы 1 показывают, что наибольший выход жидких продуктов наблюдается при превращении (НПУ) и (МЦАУ). Кокс в случае (НПУ) и (МЦАУ) практически не образуется, а при применении (БЦАУ) и (ПЦАУ) количество кокса достигает 1,1 и 10,2 масс%.

НПУ – характеристика исходного сырья и катализата представлена в таблице 2, где показано, что исходное сырье не обладает люминесцентными свойствами. Интенсивность свечения (И.С.) катализата составляла 182%, а фактор цветности (Ф.Ц.) – 0,13.



Характеристика (НПУ) и их катализата

Т.кип. сырья, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Люминесцентные свойства		
			И.С., %	Ф.Ц.	Цвет люминесценции
Исходное сырье					
—	0,8689	1,4910	—	—	—
Катализат					
>400	0,8857	1,4940	182	0,13	фиолетовый

Чистота (НПУ) составляла 95,1% (таб.3). Содержание ароматических углеводородов по сравнению с исходным сырьем повышалось на 14,6%, при этом увеличение ароматических углеводородов произошло за счет нафтеновых структур и частично-парафиновых.

Т а б л и ц а 3

Группа (НПУ) до и после каталитического превращения
(в масс.% на углеводородную группу)

Наименование углеводородов	Групповой состав		Разность
	исходный	превращенный	
Нафтено-парафиновые	95,1	78,9	-16,2
Моноциклоароматические	4,5	16,9	+12,4
Бидициклоароматические	0,0	2,2	+2,2
Полициклоароматические	0,0	0,0	0,0
Смолистые вещества	0,5	0,0	0,0
Кокс	0,0	0,0	0,0

В работе [2] утверждается, что гумбрин больше способствует реакции циклизации нормальных алканов, нежели оксид алюминия.

Образование ароматических структур возможно за счет реакций дегидроциклизации, дегидрирования нафтеновых углеводородов при последующей конденсации.

МЦАУ — характеристика исходного сырья и катализата представлена в таблице 4. И.С. исходного сырья равна 180%, а катализата 255%. Ф.Ц. изменился от 0,18 до 0,76 соответственно.

Т а б л и ц а 4

Характеристика МЦАУ и их катализата

Т.кип. сырья, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Люминесцентные свойства		
			И.С., %	Ф.Ц.	цвет свечения
Исходное сырье					
—	0,9125	1,5300	180	0,18	фиолетовый
Катализат					
>400	0,9269	1,537	255	0,76	желто-зеленый

Чистота (МЦАУ) составляет 94,1% (таб.5). Основной примесью к ним являются (БЦАУ) — 4,0%. В этом случае в значительной степени

превращению подвергались как легкие, так и средние ароматические углеводороды.



Т а б л и ц а 6

Группа (МЦАУ) до и после каталитического превращения (в масс.% на углеводородную группу)

Наименование углеводородов	Групповой состав		Разность
	исходный	превращенный	
Нафтено-парафиновые	0,0	36,0	+36,0
Моноциклоароматические	94,1	40,1	-54,0
Бициклоароматические	4,0	11,9	+7,9
Полициклоароматические	0,0	9,8	+9,8
Смолистые вещества	1,9	1,7	-0,2
Кокс	0,0	0,2	+0,2

Повышение содержания (БЦАУ) и (ПЦАУ) в катализате относительно исходного сырья соответственно составляло 7,9 и 9,8%. Это, по всей вероятности, и способствовало повышению И.С. в катализате до 255%, а Ф.Ц. – до 0,76. При этом цвет люминесценции изменился от фиолетового до желто-зеленого.

Наряду с образованием в катализате ароматических структур имеет место и повышение (НПУ) до 36%, по всей вероятности, за счет отщепления боковых цепей, находящихся, в основном, в молекуле (МЦАУ).

В пользу обогащения катализата (МЦАУ) свидетельствуют данные таблицы 6.

Т а б л и ц а 6

Содержание ароматических углеводородов в образце (МЦАУ)

Сырье	Ароматические углеводороды	Масс. %
Исходные	Бензольные	33,1
	Нафталиновые	22,7
	Фенантроновые	2,3
Катализат	Нафталиновые	26,1
	Фенантроновые	5,6
	Хризеновые	1,1
	1,2-бензантраценовые и 3,4-бензфенантроновые	1,7
	Пиреновые	1,1

БЦАУ – характеристика исходного сырья и катализата представлена в таблице 7, где показано, что И.С. относительно исходного сырья (235%) в катализате повысилась до 320%, а Ф.Ц. соответственно не изменился (1,0 и 1,3). Цвет люминесценции катализата желто-зеленый.

Чистота (БЦАУ) составляла 98,5%. Основной примесью в них являлись смолистые вещества – 1,5% (табл.8). Как видно из таблицы, в этом случае более резко, чем в случае (МЦАУ), протекает образование конденсированных полициклических ароматических структур (44,6%), подчиненным направлением является образование (НПУ) – 24% и (МЦАУ) – 12%



Характеристика (БЦАУ) и их катализата

Т.кип. сырья, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Люминесцентные свойства		
			И.С., %	Ф.Ц.	цвет свечения
Исходное сырье					
–	0,9904	1,5630	235	1,0	желтый
Катализат					
>400	0,9996	1,5695	320	1,3	желто-зеленый

Т а б л и ц а 8

Группа (БЦАУ) до и после каталитического превращения
(в масс.% на углеводородную группу)

Наименование углеводородов	Групповой состав		Разность
	исходный	превращенный	
Нафтено-парафиновые	0,0	24,0	+24,0
Моноциклоароматические	0,0	12,0	+12,0
Бициклоароматические	98,5	16,3	-82,2
Полициклоароматические	0,0	44,6	+44,6
Смолистые вещества	1,5	2,0	+0,5
Кокс	0,0	1,1	+1,1

Образование первых групп углеводородов, по-видимому, связано с отщеплением боковых цепей, находящихся в молекуле (БЦАУ), прирост же (МЦАУ) указывает на то, что при этом имеет место расщепление углеводородов типа дифенила, а также их конденсация. В пользу изложенного говорят данные таблицы 9.

Т а б л и ц а 9

Содержание ароматических углеводородов в образце (БЦАУ)

Сырье	Ароматические углеводороды	Масс. %
Исходные	Бензольные	9,7
	Нафталиновые	13,8
	Фенантропеновые	5,8
Катализат	Нафталиновые	50,7
	Фенантропеновые	0,7
	Хризеновые	6,0
	1,2-бензантраценовые и 3,4-бензфенантропеновые	5,8
	Пиреновые	1,1

ПЦАУ – характеристика исходного сырья и катализата представлена в таблице 10. И.С. исходного сырья составляла 295%, а катализата 490%. Цвет люминесценции изменялся от желтого до ярко-желтого.



Характеристика ПЦАУ и их катализата

Т.кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Люминесцентные свойства		
			И.С., %	Ф.Ц.	Цвет свечения
Исходное сырье					
–	1,0286	1,6190	295	1,2	желтый
Катализат					
>400	1,0324	1,6390	490	1,6	ярко-желтый

В этом случае (табл.11) также имеет место прирост (НПУ), что еще раз свидетельствует об отщеплении боковых цепей парафиновых углеводородов, а также нефтяного кольца от молекулы (ПЦАУ). Прирост (МЦАУ) – 3,5% и (БЦАУ) – 2,2% позволяет считать, что идет также распад конденсированных углеводородов типа динафтила. Понижение общего количества (ПЦАУ) связано с вышеуказанными реакциями и с образованием конденсированных структур.

Т а б л и ц а 11

Группа (ПЦАУ) до и после каталитического превращения (в масс.% на углеводородную группу)

Наименование группы	Состав группы		Разность
	исходный	превращенный	
Метано-нафтеновые	0,0	25,0	+25,0
Моноциклоароматические	1,0	4,5	+3,5
Бициклоароматические	3,3	5,5	+2,2
Полициклоароматические	85,0	50,0	-35,0
Смолистые вещества	10,7	5,0	-5,7
Кокс	0,0	10,0	+10,0

Т а б л и ц а 12

Содержание ароматических углеводородов в образце (ПЦАУ)

Сырье	Ароматические углеводороды	Масс. %
Исходные	Бензольные	–
	Нафталиновые	18,0
	Фенантроновые	47,0
	Хризеновые	2,4
	1,2-бензантраценовые и 3,4-бензфенантроновые	0,8
Катализат	Бензольные	–
	Нафталиновые	27,0
	Фенантроновые	58,5
	Хризеновые	4,8
	1,2-бензантраценовые и 3,4-бензфенантроновые	5,1
	Пиреновые	1,6



В пользу этого говорят данные таблицы 12, где показано, что в основном образуются двух- и трехкольчатые структуры.

Проведенное исследование показало, что в повышении И.С. катализатора принимают участие все группы углеводородов. Особенно большой вклад приходится на БЦАУ и ПЦАУ. При контакте с гумбрином входящие в состав исходного сырья углеводороды претерпевают реакции крекинга, дегидроциклизации и, особенно, конденсации.

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

Поступило 02.06.1997

მ.გაჯიევი-შენგელია, ჯ.ამირიძე

**კატალიზური გარდაქმნის გავლენა ნავთობის ფრაქციის
ნახშირწყალბადების ცალკეულ ჯგუფებზე და მათ ლუმინესცენტურ
თვისებებზე**

რეზიუმე

შესწავლილია ნაფტენო-პარაფინული, მონოციკლურ არომატული, ბიციკლურ არომატული და პოლიციკლურ არომატული ნახშირწყალბადების გარდაქმნა 400-500°C-ზე ბუნებრივ ალუმოსილიკატის-გუმბრინის თანაობისას.

აგრეთვე შესწავლილია გარდაქმნის გავლენა მათ შემადგენლობაზე და ლუმინესცენტურ თვისებებზე.

M.GAJIEV-SHENGELIA, Z.AMIRIDZE

**THE INFLUENCE OF THE CATALYTIC TRANSFORMATION ON THE
HYDROCARBON GROUPS OF OIL FRACTION AND ON THEIR
LUMINESCENCE PROPERTIES**

Summary

Naphtenic-paraffinic, monocyclic-aromatic, bicyclic-aromatic and polycyclic-aromatic transformations of hydrocarbons at 400-500°C in the presence of natural aluminosilicate-gumbrine is studied.

The influence of the transformation on their content and luminescence properties is also studied.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. Гаджиев М.К. Сообщения АН Грузии, 1995, т.152, 1, с. 224-228
2. Бекаури Н.К. Автореф. дисс. докт. хим. наук, Тбилиси, 1962, 49 с.



УДК 541.15

Н.А.РАЗМАДЗЕ, Р.Г.ТУШУРАШВИЛИ

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА

Сообщение I

Исследование влияния некоторых технологических параметров на процесс озонолитического окисления цианид-ионов

В работе изучена зависимость озонолитического окисления заводских стоков, содержащих растворимый цианид натрия, от скорости потока озон-кислородной смеси (ОКС), высоты столба (h) и объема (V) исследуемого раствора, диаметра (\varnothing) сосуда и др. Рассчитан расход озона на 1 моль цианид-ионов.

Полученные экспериментальные данные указывают на эффективность процесса озонолитического окисления цианид-ионов, на основании чего сделан вывод о целесообразности применения данного метода при очистке заводских сточных вод, содержащих растворимые простые цианиды.

Из всех существующих способов очистки сточных вод (СВ) – реагентного, сорбционного, электрохимического, радиационно-химического и др., наиболее распространенным является реагентный метод.

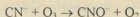
Процессы окисления являются одной из важнейших стадий при обезвреживании сточных вод, содержащих токсичные примеси как органических, так и неорганических соединений.

В качестве реагентов-окислителей на практике широкое применение получили хлор, гипохлорит, пероксид водорода, перманганат, озон и др. [1-5]. Преимущество озона, как реагента, очевидно: исключается расход дополнительных реагентов, отсутствует вторичное загрязнение воды солями и другими соединениями, минимальная потребность в рабочей силе и др. Затраты электроэнергии, которые принято считать недостатком озонолитического способа очистки, окупаются экономическим эффектом в целом при использовании данного метода.

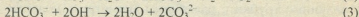
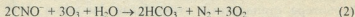
Настоящее сообщение посвящено озонолитической очистке промышленных сточных вод, содержащих растворимые простые цианиды.

Первый этап работы включает исследование влияния некоторых технологических параметров – барботажное устройство, скорость потока ОКС, (h) и (V) исследуемого раствора, (\varnothing) сосуда, на окисление цианид-ионов с использованием озона в качестве окислителя.

Известно [1], что в щелочной среде цианид-ионы быстро окисляются по реакции:



с образованием цианат-ионов, окисляющихся значительно медленнее [1, 6, 7]



С учетом других возможных реакций при озонолитическом окислении цианидов – как взаимодействие озона с примесями, присутствующими в воде, процесс саморазложения озона и др., простая схема окисления цианидов приобретает более сложный вид. По-видимому, с этим и связан разброс в литературных данных по зависимости стехиометрии реакций (1) и (2) от концентрации цианид-ионов, pH среды, температуры, скорости потока озона, наличия катализатора и др. Как следствие, значения расхода озона на 1 моль цианид-ионов также противоречивы – от 0,5 до 1,3 молей озона на один моль цианид-ионов [6,8-10].

Следует также заметить, что по имеющимся литературным данным, все исследования по окислению цианидов озоном проводились в пределах концентраций цианид-ионов 25-110 мг/л. Для более концентрированных растворов сведений не имеется.

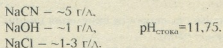
Методика эксперимента

Работа выполнена с использованием озонатора с производительностью 2 г/час. Скорость подачи озono-кислородной смеси (ОКС) – 0,1-1,5 л/мин. Концентрация озона в ОКС в течение экспериментов поддерживалась постоянной, порядка 0,05 г/л.

Опыты проводили в специальных стеклянных ампулах с газоотводными трубками различного диаметра: 16, 22, 32 и 49 мм.

В качестве барботера использовались стеклянные фильтры №№ 1,2,3,4.

Объектом исследования являлись сточные воды ПО "Азот" г.Рустави, содержащие цианид натрия. Состав промышленного стока:



Концентрация озона в ОКС определялась стандартным иодометрическим методом.

Концентрация цианид-ионов определялась аргентометрически, с применением ацетонового раствора р-диметиламинобензилдигидроанида в качестве индикатора. Конец титрования определялся четким переходом окраски раствора из оранжево-желтой в розовую.

Все исследования проводились при комнатной температуре.

Во избежание "пост"-озонолитического эффекта исследуемые растворы до анализа продувались гелием. "Пост"-эффекта не наблюдалось.

Предварительные исследования, проведенные в лабораторных условиях по влиянию размера пузырьков озона на его потребление и эффективность процесса окисления с использованием в качестве барботера стандартных стеклянных фильтров (№№ 1-4), впаянных в стеклянные трубки с различным диаметром, позволили установить, что наиболее эффективно процесс протекает при использовании в качестве барботажного устройства стеклянного фильтра № 4. Во всех дальнейших исследованиях в качестве барботера используется стеклянный фильтр № 4.

Подбор оптимального значения скорости потока ОКС при прочих одинаковых условиях позволяет вести процесс окисления при наименьшем расходе озона, что имеет немаловажное значение для внедрения данного метода в производство.

Зависимость влияния скорости потока ОКС на окисление цианидов исследовалась в пределах скоростей 0,1-1,5 л/мин. По полученным экспериментальным данным при значениях скорости потока 0,8-1,0 л/мин процесс окисления практически заканчивается за ~10 мин. Увеличение скорости потока ОКС выше приведенных значений не влияет на эффективность процесса окисления, тогда как её уменьшение до 0,1 л/мин приводит к увеличению времени озонирования (рис. 1а,б).

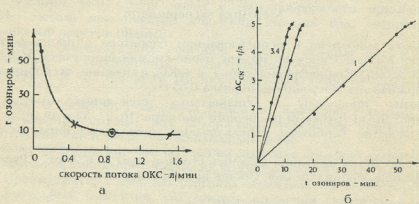


Рис.1. Зависимость скорости окисления цианид-ионов от скорости потока ОКС. ($C_{CN^-} \sim 5 \text{ г/л}$)

а) — t (время количественного превращения) — скорость потока ОКС

б) — ΔC_{CN^-} — t (время озонирования) скорость потока ОКС — л/мин
(1) • — 0,12; (2) × — 0,43; (3) ⊙ — 0,88; (4) φ — 1,50.

Необходимо отметить, что с увеличением скорости потока ОКС наблюдается "проскок" озона, который фиксируется с помощью раствора иодистого калия, находящегося в двух ампулах, последовательно соединенных между собой.

Исследование зависимости концентрации озона в ОКС от скорости потока показало, что чем меньше скорость, тем больше концентрация озона в ОКС (рис.2).

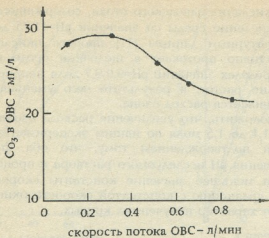


Рис.2. Зависимость концентрации озона в ОВС от скорости потока.

Учитывая вышеизложенное, с целью уменьшения расхода озона исследования в дальнейшем проводились при скорости потока ОКС - 0,1 л/мин.

Кинетическая кривая изменения концентрации цианид-ионов в процессе их окисления озоном на большем своем участке имеет линейный характер. Однако, в конце процесса окисления линейность кривой нарушается, что можно объяснить накоплением в растворе цианат-ионов, константа скорости окисления которых значительно ниже константы скорости окисления цианид-ионов (рис.16,3) [6,7].

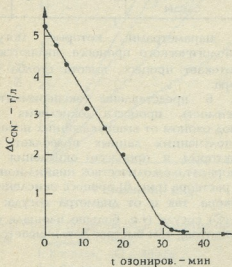


Рис.3. Зависимость изменения концентрации цианид-ионов от времени озонирования. ($C_{0CN^-} \sim 5$ г/л, $V_{p-pa} - 15$ мл).

В процессе окисления заводского стока, содержащего цианид-ионы, происходит подкисление среды со значения $pH=11,75$ до $pH=8$ и даже ниже. По литературным данным [11] процесс окисления цианидов наиболее эффективно протекает в щелочной среде при значениях $pH=10,0-11,5$. В пределах значений $pH=9,0-9,7$ доля непрореагировавшего озона значительно растет, в результате чего уменьшается скорость реакции и увеличивается расход озона.

Можно предположить, что увеличение расхода озона на один моль цианид-ионов с 1,1 до 1,5 моля по нашим экспериментальным данным (табл.1) является подтверждением тому, что оба фактора – как уменьшение значения pH исследуемого раствора в процессе окисления до $pH=8,0$, так и меньшее значение константы скорости окисления цианат-ионов по сравнению с константой скорости окисления цианид-ионов, объясняют характер полученных кривых.

Т а б л и ц а 1

Данные зависимости окисления циансодержащего производственного стока озоном от времени

Время озонирования, мин	Концентрация CN^- , г/л	ΔC_{CN^-} , г/л	Расход озона, моль/1 моль CN^-
0	5,32	—	—
5	4,32	1,00	1,12
10	3,19	2,12	1,05
15	2,69	2,63	1,10
20	2,03	3,29	1,20
30	0,22	5,10	1,22
35	следы	—	1,52

Немаловажными параметрами, которые могут влиять на эффективность технологического процесса, являются диаметр сосуда (\emptyset), в котором протекает процесс, высота столба (h) и объем (V) исследуемого раствора.

На рис. 4, 5, 6 представлены экспериментальные данные, отражающие зависимость процесса окисления циансодержащих заводских сточных вод озоном от вышеуказанных параметров.

Сопоставление полученных данных позволяет утверждать, что лимитирующим фактором в процессе окисления является объем исследуемого раствора, т.е. количество цианид-ионов в нем. При постоянном объеме раствора (рис. 6) процесс окисления зависит как от высоты столба раствора, так и от диаметра сосуда: чем меньше (h) раствора и больше (\emptyset) сосуда (т.е. больше площадь соприкосновения реагирующих компонентов), тем быстрее заканчивается процесс.

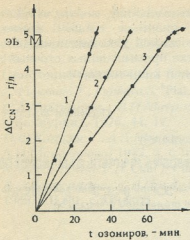


Рис.4. Влияние высоты столба (h) раствора на процесс окисления цианид-ионов ($\varnothing = 22$ мм).
 1. h = 5 см, ($V_{D-Da} - 20$ мл);
 2. h = 10 см, ($V_{D-Da} - 40$ мл);
 3. h = 15 см, ($V_{D-Da} - 58,5$ мл).

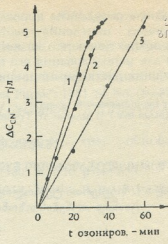


Рис.5. Влияние диаметра сосуда (\varnothing) на скорость окисления цианид-ионов (h = 5 см).
 1. $\varnothing = 16$ мм, ($V_{D-Da} - 17,5$ мл);
 2. $\varnothing = 22$ мм, ($V_{D-Da} - 20$ мл);
 3. $\varnothing = 36$ мм, ($V_{D-Da} - 50$ мл).

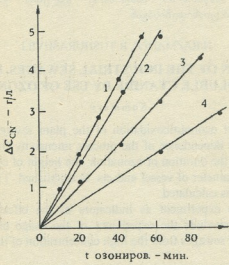


Рис.6. Влияние высоты столба (h) раствора и диаметра (\varnothing) сосуда на окисление цианид-ионов ($V_{\text{раствора}} - 50$ мл).
 1. h = 3 см, $\varnothing - 49$ мм;
 2. h = 5 см, $\varnothing - 36$ мм;
 3. h = 13 см, $\varnothing - 22$ мм;
 4. h = 21 см, $\varnothing - 16$ мм.



Обобщая результаты проведенных исследований, можно заключить, что процесс окисления растворимых цианидов озоном протекает весьма эффективно, что является предпосылкой рекомендации данного метода для использования его при очистке промышленных сточных вод, содержащих растворимые цианиды высокой концентрации.

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

Поступило 20.11.1997

ნ.რაზმაძე, რ.თუშურაშვილი

ციანურმცველი საწარმოო წყლების გაწმენდა ოზონის გამოყენებით

წერილი 1. ზოგიერთი ტექნოლოგიური პარამეტრის გავლენის გამოკვლევა ციანიდ-იონების ოზონოლიტური დაჟანგვის პროცესზე

რეზიუმე

შესწავლილია ნატრიუმის ციანიდის შემცველი საწარმოო ჩამდინარე წყლების ოზონოლიტური დაჟანგვა. დადგენილია პროცესის სიჩქარის დამოკიდებულება ოზონ-ჟანგბადის ნარევის ნაკადის სიჩქარეზე, საკვლევი ხსნარის სვეტის სიმაღლეზე და მის მოცულობაზე, ჭურჭლის დიამეტრზე და სხვა. გამოთვლილია ოზონის ხარჯი ერთ მოლ ციანიდზე.

მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემები მიუთითებენ ოზონოლიტური დაჟანგვის ეფექტურობაზე, რის საფუძველზეც გაკეთებულია დასკვნა ამ მეთოდის გამოყენების მიზანშეწონილობაზე საწარმოო ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად მაღალი კონცენტრაციის ხსნადი ციანიდებისაგან.

N.RAZMADZE, R.TUSHURASHVILI

THE PURIFICATION OF THE INDUSTRIAL SEWAGES, CONTAINING THE SOLUBLE CYANIDE BY USE OF OZONE

Summary

The investigation of ozonoliticoxidation of the plant sewages containing sodium cyanide is studied. The dependence of the process intensivity from the rate of flux of ozone-oxygen mixture, the duration of ozonation, the height of column and the volume of solution, from the diameter of vessel and ets. is established. The ozone consumption on per mole of cyanide is calculated.

The data from the experiment as indicators of the effectiveness of ozonolitic oxidation prompts to conclude the expediency of the usage of this method for the purification of the plant sewages from the high concentration of the soluble cyanide.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *М.А.Шевченко, П.В.Марченко, П.Н.Таран, В.В.Лизунов.* Окислители в технологии водообработки, Киев: Наукова думка, 1979, 177с.
2. *Wang Quighua,* Coal. Int., 1987, 6, N3, P.12.
3. *Cyanidentyiftung mit Wasserstoff - peroxid bewährt sich.* Galvanotechnik, 1988, B.79, N4.
4. *С.Н.Бурсова, Р.Ф.Моисеева.* Химия и технология воды, 1988, 10, 1.



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
ҒЫЛЫМ АПИТЕКАСЫ

5. *Н.Б.Сократова, Н.О.Лебедева, В.Н.Бринза, В.Н.Дружинин.* Химия. 1988, 6.
6. *Г.В.Балянский, М.Е.Селин, В.Б.Кольчев.* Ж. приклад. химии, 1972, 10.
7. Окисление цианат-иона озоном в щелочной среде. *Matsuda J., Takasu J., Fujisawa T., Fujikawa S.* "Plat. and Surface Finisk", 1981, 68, №6, (86-88).
8. *С.А.Каштанова, В.И.Матрозов, А.М.Степанов, Б.А.Трегубов.* Укр. хим. журнал, 1976, 44, 12.
9. *П.Ф.Кандзас, А.А.Мокина.* Ж. Всесоюзн. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева, 1972, 2, с.169-177.
10. *Rowley W.L., Otto F.D.* Can. J. Chem. Eng., 1980, 58, N10, p.646-653.
11. *Е.Э.Вересинина, С.В.Прейс, Э.К.Сийрде.* Химия и технология воды, 1989, т. II, 11, с.979-982.



УДК 541.15

Р.Г.ТУШУРАШВИЛИ, Н.А.РАЗМАДЗЕ, Н.В.АБРАМИШВИЛИ, И.Н.КАРЦИВАДЗЕ

**К ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОЗОНИРОВАННОЙ ВОДЫ
 ДЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ СТОКОВ ИНФЕКЦИОННЫХ БОЛЬНИЦ**

Учитывая универсальность воздействия озона на загрязнения, его преимущества, как мощного и быстродействующего окислителя, поставщика кислорода и эффективного дезинфектанта, озонирование, как метод очистки и обеззараживания, можно использовать на различных стадиях обработки бытовых, производственных и сточных вод инфекционных больниц. По аналогии с водоподготовкой озон может быть применен для обесцвечивания стоков, удаления взвешенных веществ и коллоидов, окисления органо-минеральных комплексов, токсичных ионов, органических микрозагрязнителей и как средство для дезинфекции.

Одна из первых попыток выявления возможностей озонирования бытовых сточных вод для их дезинфекции была предпринята на установках экспериментальной станции Коломб, недалеко от Парижа. Озонированию подвергались воды, прошедшие механическую и биологическую очистку. Основные показатели качества воды перед озонированием были следующими: коли-формы $6 \cdot 10^6$ - $1,1 \cdot 10^8$ кол/ма; БПК₅= $37+54$ мг/л; ХПК= $57+100$ мг/л. Пилотная установка состояла из песчаного фильтра (высота слоя 1,2 м, скорость фильтрации 15 м/ч) и камеры озонирования, выполненной в виде четырех цилиндрических емкостей высотой 4 л и диаметром 0,2 м. Максимальная продолжительность контакта озона с водой составляла 15 мин. Параллельно для сравнения проводились эксперименты по хлорированию. Для достижения удовлетворяющих санитарные нормы показателей по обеззараживанию бытовых вод продолжительность контакта с озоном составила около 9 мин. При такой продолжительности обработки и дозе озона 6,5-10,8 мг/л число коли-форм снижалось в среднем в $1,9 \cdot 10^4$ раз.

Необходимо отметить, что для достижения идентичных показателей при хлорировании с продолжительностью контакта 13 мин требовалось 10-25 мг/л хлора, т.е. почти в два раза больше, чем озона. Цветность воды при озонировании снижалась в среднем на 69% (при хлорировании - на 19%).

Проведенные нами исследования касаются обеззараживания сточных вод тубдиспансеров [1,2]. Как известно, в процессе распространения туберкулёза основное место отводится непосредственному контакту с больным. Однако, немаловажное значение отводится загрязнению окружающей среды выделениями инфицированных больных.

Поскольку, на сегодняшний день сточные воды всех туборганизаций (больниц, санаториев и др.) без всякой обработки сбрасывают в реки и моря, поэтому одной из неотложных задач в борьбе с распрос-



транением туберкулёза является поиск мер с целью обеззараживания сточных вод указанных объектов.

Следует отметить, что в отличие от хлора, который пассивен по отношению к некоторым типам бактерий, озону отводится роль универсального окислителя, осуществляющего почти мгновенную инактивацию.

Нами был изготовлен генератор озона трубчатого типа и проведена оценка его технических показателей.

Как видно из рис.1, максимальная концентрация озона в озono-воздушной смеси составляет 29 мг/л при скорости потока воздуха 0,32 л/мин, а максимальная производительность составляет 1,1 г/час при скорости потока 0,86 л/мин (рис.2).

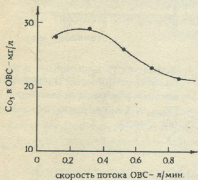


Рис.1. Зависимость концентрации озона в озono-воздушной смеси от скорости потока.

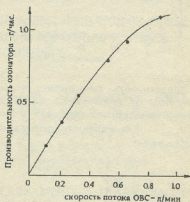


Рис.1. Зависимость концентрации озона в озono-воздушной смеси от скорости потока.

В работе [1] проведено исследование воздействия озона на дезинтерийные, туберкулёзные и кишечные палочки, палочки сальмонеллы, бактерии тифа и протейуса, золотистые стафилококки и сине-зеленые бактерии.

Необходимо отметить, что применение барботажного метода требует разделения общего стока на жидкую и твердую фракции, что вызывает дополнительные затруднения для обеззараживания твердой фракции. Поэтому нами предпринята попытка обеззараживания стоков без их предварительного разделения на твердую и жидкую фракции.

С этой целью изучено влияние озонированной воды на модельные системы, содержащие золотистые стафилококки, кишечные палочки и чистые культуры микобактерий туберкулеза. Исходное количество бактерий в исследованных образцах составляло $1 \cdot 10^9$ мл [2]. Насыщение воды озонном проводилось путем барботирования как озono-воздушной (ОВС), так и озono-кислородной смесями (ОКС).

Как видно из рис.3,4, использование кислорода повышает концентрацию озона в воде примерно в три раза. Применение кислорода предпочтительнее, так как при этом увеличивается производительность генераторов озона, а также снижается стоимость поста озонирования и потребление электроэнергии. Для установления времени жизни



озона была изучена кинетика гибели озона в насыщенной озонном воде (рис.5).

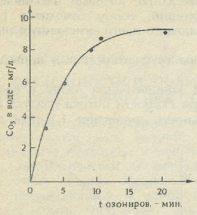


Рис.3. Зависимость насыщения воды озонном от времени насыщения озонно-воздушной смесью ($V_{\text{воды}} - 1$ л, скорость потока - $0,2$ л/мин).

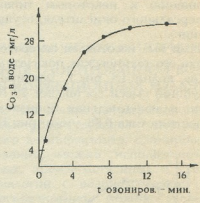


Рис.4. Зависимость насыщения воды озонном от времени насыщения озонно-кислородной смесью ($V_{\text{воды}} - 1$ л, скорость потока - $0,2$ л/мин).

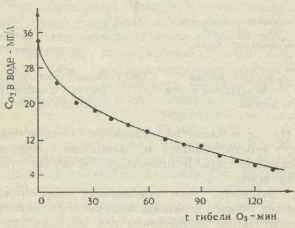


Рис.5. Кинетика гибели озона в воде, насыщенной озонном.

Как видно из рис.5, вначале наблюдается резкое уменьшение концентрации растворенного озона в воде, однако, даже при двухчасовом выдерживании его концентрация составляет 6 мг/л. Учитывая, что озон инактивирует бактерии и вирусы в течение 4 мин при остаточной дозе озона в воде $0,4$ мг/л (для сравнения отметим, что для достижения подобного эффекта при обеззараживании воды хлором требуется доза $0,5$ мг/л и продолжительность контакта 30 мин), можно утверждать, что насыщенная озонном вода может быть использована для обеззараживания инфицированных вод.



Учитывая то обстоятельство, что загрязнения распределены неравномерно по глубине резервуара (бактериальное загрязнение поверхности воды в 2-3 раза выше, чем на глубине 50 см), при разработке технологических схем очистки с использованием озонированной воды следует уделить внимание созданию конструкций интенсивного перемешивания инфицированных отходов.

Работа выполнена согласно договору между Институтом и ГДНТ на 1997 год.

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

Поступило 20.11.1997

რ.თუშურაშვილი, ნ.რაზმაძე, ნ.აბრამიშვილი, ი.კარცივაძე

ოზონირებული წყლის გამოყენების შესაძლებლობის დადგენა ინფექციური საავადმყოფოების ჩამდინარე წყლის გაუსნებოვნებისთვის

რეზიუმე

დადგენილია ჩვენს მიერ ლაბორატორიაში დამზადებული ოზონატორის ტექნიკური პარამეტრები ჰაერის და ჟანგბადის შემთხვევაში. შესწავლილია წყლის ოზონით გაჭერების და მასში გახსნილი ოზონის დაღუპვის კინეტიკა.

გამოთქმულია მოსაზრება ოზონირებული წყლის გამოყენების შესაძლებლობაზე ინფექციური საავადმყოფოების ჩამდინარე წყლის გაუსნებოვნებისთვის.

R.TUSHURASHVILI, N.RAZMADZE, N.ABRAMISHVILI, I.KARTSIVADZE

THE ESTABLISHMENT OF THE POSSIBILITY USAGE OF THE OZONIZED WATER FOR THE RENDERING OF THE SEWAGE OF THE INFECTIOUS HOSPITALS

Summary

The technical parameters of ozonator, made by us in the case of air and oxygen is established.

The kinetics of the water saturation by ozone and the decay of the dissolved ozone is studied.

The possibility usage of the ozonized water for the rendering of the sewage of the infectious hospitals is suggested.

ლიტერატურა-ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

1. *Р.Г.Тушурашвили, Е.М.Шилакадзе, Ц.М.Басиладзе, И.Р.Тушурашвили, Н.И.Нагайшвили.* Изв. АН Грузии, сер. химич. 1994/95, т.20/21, №1-4.
2. *Р.Г.Тушурашвили, Е.М.Шилакадзе, Ц.М.Басиладзе, И.Р.Тушурашвили, В.И.Карцивадзе.* Изв. АН Грузии, сер. химич. (в печати).

Э.М.ХУНЦАРИЯ, Э.И.ГОЗАЛИШВИЛИ

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ХЛОРИДНО-НАТРИЕВЫХ И СУЛЬФИДНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ

Целесообразность изучения коррозионного поведения титановых сплавов в условиях высокоагрессивной минеральной воды и в ее парах основывается на том, что выявленные ресурсы титана примерно в четыре раза превышают мировые запасы металлического никеля в рудах, а высокая коррозионная стойкость делает титановые сплавы незаменимыми во многих высокоагрессивных средах.

Для коррозионных испытаний в минеральных водах и их парах были выбраны титановые сплавы марок АТ-3, ОТ-4, ВТИ-0 и вторичные титановые сплавы марок ТВ-4К и ВТИ-1. Механические и технологические свойства титановых сплавов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Механические и технологические свойства титановых сплавов

Марка сплава	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относит. удлинение, %	Сужение попереч. сечения, %	Ударная вязкость КС, МДж/см ²	Угол загиба, градус
ТВ-4К	650-850	600-950	11	20	0,7	120
ВТИ-1	927-1010	820-900	22	-	-	60-130
ВТИ-0	292-539	400-500	20	55	0,98	80-130
АТ-3	588-735	538	15	40	0,7	-
ОТ-4	700-850	600	15	-	-	-

Таким образом, вторичные сплавы обладают механическими и технологическими свойствами, в основном близкими к свойствам серийных титановых сплавов, а более низкая стоимость (при условии хорошей коррозионной стойкости) создает перспективу для их широкого применения.

Коррозионные испытания проводились в течение 18 месяцев в следующих средах:

1. Хлоридно-натриевые воды скважины № 1/67, расположенной во дворе ЦНИИКиФ в г. Москва с общей минерализацией 119 г/л, температурой 20⁰С и рН=7.

2. Термальные хлоридно-натриевые воды скважины №3-Р в г. Нальчике с общей минерализацией 76,8 г/л, температурой 72⁰С и рН=6,05.

3. Сульфидные (H₂S=0,39 г/л) воды скважины № 2-Т-2 в г. Сочи-Мацеста с общей минерализацией 26,87 г/л, температурой 38⁰С, рН=6,55.

Сравнительные коррозионные испытания проводили в минеральной воде и её парах. Для проведения испытаний были сделаны ёмкости из винилпласта со съёмной крышкой для создания насыщенной парами

атмосферы, с подводящим и отводящим воду патрубком и сливным вентилем. В ёмкости поддерживался постоянный уровень воды. Размер ёмкости 1040 x 830 x 790 мм.

Натурные испытания показали высокую коррозионную стойкость группы титановых сплавов. Скорость коррозии этих сплавов не превышала $0,0002 \text{ г/м}^2\text{час}$ во всех исследованных средах (рис.1-3). Во всех трех месторождениях в парах титановые сплавы марок BT1-0, BT1-1 и OT-4 после испытаний не изменили внешнего вида, образцы остались чистыми.

Образцы вторичных титановых сплавов при испытании в парах воды месторождения Сочи-Мацеста потемнели, а на торцах, при сохранении блеска, появилась радужность. В воде образцы покрылись легко смывающимися сернистыми отложениями, после удаления которых на образцах образовалась плотная пленка типа воронения.

Результаты электрохимического исследования титанового сплава BT1-0 показали, что его электродный потенциал начинает облагораживаться через 10 минут после погружения в минеральную воду и устанавливается через 15 минут (рис. 4).

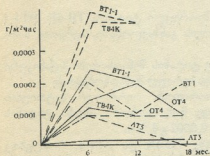


Рис. 1. Кинетика скорости коррозии титановых сплавов в минеральной воде (----) и ее парах (—) месторождения Сочи-Мацеста

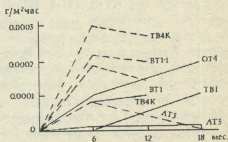


Рис 2. Кинетика скорости коррозии титановых сплавов в минеральной воде (----) и ее парах (—) месторождения г. Нальчик

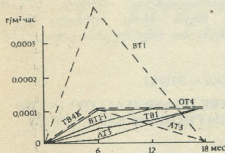


Рис. 3 Кинетика скорости коррозии титановых сплавов в минеральной воде (----) и ее парах (—) месторождения г. Москва

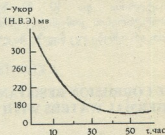


Рис. 4. Изменение во времени значения потенциала сплава BT-1 в минеральной воде месторождения г. Сочи-Мацеста при 60°C



Таким образом, титановые сплавы в обследованных минеральных водах и их парах обладают высокой коррозионной стойкостью, и арматура и трубопроводы (ОСТ 1.90050-72) из них могут рекомендованы для использования в коммуникациях, транспортирующих воду с температурой более 60°C и давлении 10 МПа, а также в приборах и оборудовании (разделители, уровнемеры, глубинные датчики давления, корпуса датчиков температуры и др.) По расчетам срок службы этих труб и приборов составит не менее 20 лет.

Из числа титановых сплавов наиболее экономичными являются титановые сплавы марок ВТ1-1 и ТВ-4К.

Институт металлургии
им. Ф.Н.Тавадзе АН Грузии

Поступило 10.01.1998

ე.ხუნთსარია, ე.გოზალიშვილი

ტიტანის შენადნობების კოროზიული მდებარეობა ნატრიუმის ქლორიდან და სულფიდურ თერმალურ წყლებში

რეზიუმე

შესწავლილი იყო AT-3, OT-4, BT1-0 და მეორეული ტიტანის TB-4K BT1-1 შენადნობების კოროზიული ქცევა თერამეტი თვის განმავლობაში, აგრეთვე მათი მექანიკური და ტექნოლოგიური თვისებები.

კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ მეორეული ტიტანის შენადნობები მექანიკური და ტექნოლოგიური თვისებებით ახლოსაა ტიტანის სერიულ შენადნობებთან.

კოროზიულმა გამოცდებმა ნატრიუმის ქლორიდიან, თერმალურ ნატრიუმის ქლორიდიან და სულფიდურ წყლებში, აგრეთვე მათ ოთქლში, აჩვენა ტიტანის შენადნობების მაღალი კოროზიული მდებარეობა - 0,0002 გ·მ⁻²·სთ⁻¹.

მეორეული ტიტანის შენადნობების ნიმუშებზე TB-4K და BT1-1, რომლებიც შედარებით ეკონომიურია, ბზინვარების შენარჩუნებასთან ერთად წარმოიქმნა ცისარტყელის ფერთა მთელი სპექტრი, ხოლო სულფიდურ წყლებში მკვრივი მოსევადების მსგავსი ფურჩი.

ამგვარად ტიტანის შენადნობები შეიძლება რეკომენდირებული იყოს ხელსაწყოებსა და მოწყობილობებში გამოსაყენებლად, აგრეთვე 60°C-ის ტემპერატურისა და 10 მპა-ზე მეტი წნევის მქონე თერმული წყლის ტრანსპორტირების კომუნიკაციებში. მათი მუშაობის ხანგრძლივობა გამოთვლების მიხედვით არ იქნება ოც წელზე ნაკლები.

E.KHUNTSARIA, E.GOZALISHVILI

THE CORROSION RESISTANCE OF THE TITANIUM ALLOYS IN THE THERMAL WATERS WITH NATRIUM CHLORIDE AND SULPHIDE

Summary

The corrosion behaviour of the titanium alloys AT-3, OT-4, BT1-0 and secondary titanium alloys TB-4K and BT1-1, also their mechanical and technology features was studied during eighteen months.

It has been established that the mechanical and technology features of the secondary titanium alloys are near to serial titanium alloys by the result of investigation.



It was discovered that the corrosion investigation in the waters with sodium chloride and the thermal waters with sodium chloride and sulphide, and in their steam showed high corrosion resistance of the titanium alloys - $0,0002 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hours}^{-1}$.

On the surface of models from the secondary titanium alloys TB-4K and BT1-1, which are relatively economical, the quite spectrum colors of rainbow were produced with remained shining. As to the thermal waters springly dark films were seen.

Thus, the titanium alloys may be recommended for use in the tools and equipments, for under 60°C temperature and more 10 MPa pressure transporting communications of thermal waters. The duration of their work according to calculation will be about twenty years.

Д.Р.РАМАЗАШВИЛИ, А.Ф.ТАВАДЗЕ, Г.В.МИКАБЕРИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ПИТТИНГООУСТОЙЧИВОСТЬ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ И ХРОМОНИКЕЛЬМОЛИБДЕНОВЫХ СТАЛЕЙ

В качестве исследуемых материалов использовали стандартные стали марок 12X18H10T, 10X17H13M2T (ЭИ448) и 10X17H13M3T (ЭИ432). Стали испытывали с различным видом обработки поверхности:

1. в состоянии поставки,
2. после шлифовки на наждачной бумаге до V8 чистоты,
3. с наличием оксидной пленки, созданной выдержкой стальных образцов в нагретых до 800°C печах в течение 1 и 2 минут,
4. после травления оксидированных по п.3 образцов в разбавленной 1:1 соляной кислоте при 50° С в течение 30 минут,
5. после пескоструйной обработки белым корундом и дробеструйной - стальной дробью,
6. с обработкой в 20%-ной азотной кислоте при 25 и 50° С в течение 30 минут поверхностью,
7. с обработанной в смеси азотной и фтористоводородной кислот поверхностью.

В качестве методов исследования, наряду с общепринятым (в 6%-ном хлорном железе), был использован новый, т.н. хромопотенциометрический. При этом методе склонность к питтинговой коррозии определяется с одной стороны появлением голубого оттенка на поверхности стали в результате образования турбулевого сини, с другой – понижением ее электродного потенциала на 20 мВ. Такая величина потенциала выбирается в качестве оптимальной, как достаточно чувствительная к зарождению питтингов с одной стороны, и как исключающая влияние случайного колебания значения потенциала - с другой. Используются три электролита с различной концентрацией хлористого натрия, ферри- и ферроцианида калия, ацетата натрия, уксусной кислоты и нитрата натрия. Агрессивность электролитов увеличивается от №1 к №3. Если в растворе №1 в течение 15 минут значение электродного потенциала стали не меняется, она переносится в более агрессивный раствор №2. Если и в этом растворе потенциал в течение 15 минут не меняется, образец переносится в раствор №3 и ведется отсчет потенциала. Если в растворах №1 и №2 к концу 15 минут начинается падение потенциала и предполагается, что оно достигнет 20 мВ, измерение продолжается еще 15 минут.

Хромопотенциометрический метод оказался весьма чувствительным для исследования склонности сталей к питтингообразованию. Потенциал стали 12X18H10T после шлифовки в растворе №1 в течение 15 минут держался равным 270 мВ, в растворе №2 - 255 мВ, в растворе №3 в течение 1 минуты он упал от 250 до 150 мВ. То, что потенциал

стали в первых двух растворах не меняется, свидетельствует о ее достаточно высокой питтингостойкости.

В таблице 1 сведены результаты испытания сталей с различным видом состояния поверхности в 6%-ном хлорном железе в течение 5 часов. Из таблицы 1 ясно видно благоприятное влияние молибдена на коррозионную стойкость сталей. Питтинги преимущественно расположены на боковых стенках образцов и у выбитых номеров. Глубина питтингов на стали 12X18H10T колеблется в пределах 0,34-0,49 мм. На сталях ЭИ448 и ЭИ432 глубина питтингов колеблется в пределах 0,33 - 0,40 мм, хотя в отдельных случаях она может достигнуть 0,78 - 1,35 мм соответственно. Увеличение времени формирования окисной пленки на воздухе приводит к незначительному повышению питтингостойкости сталей. Обработка поверхности 20%-ной азотной кислотой при 250°С в течение 40 минут способствует значительному повышению питтингостойкости хромоникелевой стали, являющееся результатом образования сплошной пассивирующей пленки. На молибденовых сталях аналогичная картина не наблюдается. Повышение температуры азотной кислоты неблагоприятно влияет на склонность к питтингообразованию хромоникелевой стали и стали с 2% молибдена.

Таблица 1
Коррозионная стойкость сталей в 6%-ном хлорном железе

Марка стали	Вид обработки поверхности	K, г/м ² ·ч.
12X18H10T	Шлифовка перед испытанием	14,16
ЭИ448	—"	5,12
ЭИ432	—"	4,44
12X18H10T	Шлифовка, выдержка на воздухе 3 мес.	12,06
ЭИ448	—"	5,06
ЭИ432	—"	3,29
12X18H10T	Пескостр., 20% HNO ₃ , 25°С, 40 мин	4,32
ЭИ448	—"	5,09
ЭИ432	—"	4,32
12X18H10T	Пескостр., 20% HNO ₃ , 50°С, 30 мин	17,99
ЭИ448	—"	13,41
ЭИ432	—"	4,05
12X18H10T	Оксидирование	24,59
ЭИ448	—"	7,26
ЭИ432	—"	7,06
12X18H10T	Оксидирование, травл. в HCl	62,37
ЭИ448	—"	57,68
ЭИ432	—"	22,24
12X18H10T	Оксидир., пескостр., 20% HNO ₃ , 25°С, 40 мин	19,44
ЭИ448	—"	5,71
ЭИ432	—"	5,01

Оксидная пленка, имитирующая заводскую окалину, провоцирует усиленную питтинговую коррозию. Поверхность образцов из стали 12X18H10T покрывается питтингами глубиной 0,5 мм. Глубина питтингов на стали ЭИ448 колеблется в пределах 0,14 - 0,30 мм, редко достигая 0,4 мм. На стали ЭИ432 их количество мало, но глубина может достигать 0,6 мм.



Травление в соляной кислоте недостаточно для удаления обедненного хромом слоя и в результате травливания лишь тонкого окисленного слоя скорость разрушения сталей возрастает в несколько раз. Поверхность стали 12Х18Н10Т покрыта сетью питтингов глубиной 0,37-0,48 мм. На стали ЭИ432 питтинги преимущественно расположены на боковых стенках и торцах. Их глубина колеблется в пределах 0,22 - 0,85 мм. На стали ЭИ448 питтинги перерастают в язвы, глубина которых в пределах одной язвы колеблется в пределах 0,2 - 0,85 мм.

Наиболее оптимальным способом повышения питтингоустойчивости хромопикелевой стали 12Х18Н10Т оказалась пескоструйная обработка с последующей выдержкой в течение 40 минут в 20%-ной азотной кислоте при комнатной температуре. Молибденовые стали наиболее устойчивы с природной оксидной пленкой.

В таблице 2 сведены результаты исследования хромопотенциометрическим методом влияния способа обработки поверхности образцов стали 12Х18Н10Т на ее питтингоустойчивость. Из таблицы следует, что сталь с отполированной поверхностью более устойчива, чем

Таблица 2

Время до зарождения питтингов на стали 12Х18Н10Т с различной обработкой поверхности, минуты

Вид обработки поверхности	Наименование раствора		
	№1	№2	№3
Состояние поставки	15	12	-
Шлифовка, V8	15	15	0
Оксидирование (1 мин)	0	-	-
Оксидир. 25%ННО ₃ , 25°С, 30 мин	15	0	-
Оксидир. 25%ННО ₃ + 1%HF, 25°С, 30 мин	15	15	1,1 - 1,5
Оксидир. 25%ННО ₃ + 5%HF, 25°С, 30 мин	15	15	2 - 3,5
Оксидир. 25%ННО ₃ + 1%HF, 25°С, 30 мин, 25%ННО ₃ , 25°С, 20 мин	15	15	0,5 - 2
Оксидир., пескостр. обраб. стальной дробью		-	-
Оксидир., пескостр. обраб. белым корундом	15	1 - 1,5	-
Оксидир., пескостр. обраб. белым корундом, 20%ННО ₃ + 1%HF, 25°С, 5 мин	15	14 - 14,5	-
Оксидир., пескостр. обраб. стальной дробью, 20%ННО ₃ + 1%HF, 25°С, 5 мин	15	15	22 - 30

в состоянии поставки. Потенциал стали с окисленной поверхностью разлагается уже в первом растворе сразу после ее погружения в электролит. Обработка 25%-ной азотной кислотой не устраняет обедненную хромом зону. Устойчивость стали к питтинговой коррозии повышается при добавлении к азотной фтористоводородной кислоты. Стальная дробь, используемая для обработки поверхности, приводит к значительному понижению питтингоустойчивости стали вследствие ее



загрязнения железом. Несколько лучше пескоструйная обработка белым корундом с последующей обработкой смесью азотной и фтористоводородной кислот. Наилучшим способом обработки поверхности стали с целью повышения ее питтингостойкости является пескоструйная обработка стальной дробью с последующей выдержкой в смеси азотной и фтористоводородной кислот. При такой комбинации достигается лучшая устойчивость к питтинговой коррозии по сравнению с первоначальной устойчивостью поверхности стали, протравленной на металлургическом заводе.

Институт металлургии
им. Ф.Н.Тавадзе АН Грузии

Поступило 10.01.1998

დ. რამაზაშვილი, ლ. თავაძე, გ. მიკაბერიძე

ზედაპირის მდგომარეობის გავლენა ქრომნიკელიანი და ქრომნიკალმოლიზდენიანი ფოლადების პიტინგური კოროზიისადმი მდგომარეობა

რეზიუმე

შესწავლილია 12X18H10T, 10X17H13M2T (ЭИ448) და 10X17H13M3T (ЭИ432) მარკის ფოლადების ზედაპირის დამუშავების ზოგიერთი ქიმიური და მექანიკური სახეების გავლენა მათ პიტინგური კოროზიისადმი მდგომარეობაზე. ესენია ქარბნიდან გამოშვების ზედაპირით, სხვადასხვა კლასის სისუფთავით გახეხვა, დამუშავება აზოტმჟავით სხვადასხვა რეჟიმებით, ოქსიდირება, ოქსიდური ფურჩის მოხსნა აზოტმჟავის, ფტორწყალბადმჟავის, მარილმჟავის ხსნარებით და მათი ნარეგებით სხვადასხვა ტემპერატურებზე, კორუნდის სილაქავლური და რკინის სილაქავლური გაწმენდა შემდგომი მოწამლვით მჟავებში.

სტანდარტულ მეთოდთან ერთად 6% რკინის ქლორიდში გამოიყენებოდა კვლევის ახალი, ქრომოპოტენციომეტრული მეთოდი. ამ მეთოდით პიტინგური კოროზიისადმი მიდრეკილება განისაზღვრება ერთის მხრივ ფოლადის ზედაპირის ცისფრად შეფერვით ტურნბულის ლურჯის წარმოქმნის გამო, მეორეს მხრივ - მისი ელემენტროდული პოტენციალის ვარდნით.

დადგენილია, რომ ქრომნიკელიანი ფოლადების პიტინგური კოროზიისადმი მდგომარეობის გავლენის ოპტიმალურ მეთოდს წარმოადგენს მათი ზედაპირის რკინის საფანტქავლური გაწმენდა შემდგომი მოწამლვით აზოტმჟავის და ფტორწყალბადმჟავის ნარეგში.

D.RAMAZASHVILI, L.TAVADZE, G.MIKABERIDZE

INFLUENCE OF SURFACE CONDITION ON THE PITTING STABILITY OF Cr-Ni AND Cr-Ni-Mo STEELS

Summary

There was researched the influence of some kinds of chemical and mechanical processing of surface of steels marked 12X18H10T, 10X17H13M2T (ЭИ448) and 10X17H13M3T (ЭИ432) in order to increase their stability to the pitting corrosion. These are - conditions of delivery, different kinds of grinding, passivation, oxidizing, corroding of oxide film with HCl, HNO₃, HF acids and their mixtures in different



regimes, sand-stream processing with steel shot, white Al_2O_3 , processing with acids after sand-streaming.

A new method, so-called "chromopotentiometrical", together with generally accepted method of researching in solution of $FeCl_3$, was used. By these method inclination to pitting corrosion was determined, from one side, by appearance of blue thaw on surface of steel as result of formation of sediment of $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, and from another side, by reduction of it's electrode potential.

From 18 researched methods the optimum method of steels stability rizing to pitting corrosion is sand-stream processing with steel shot, with following quotation in mixture of HF and HNO_3 acids.



УДК 669.14.616-72

М.П.МИКАБЕРИДЗЕ, И.Н.ЛОРДКИПАНИДЗЕ, А.А.АХВЛЕДИА И

НОВАЯ МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩАЯ СТАЛЬ ДЛЯ МИКРОХИРУРГИЧЕСКИХ ИНСТРУМЕНТОВ

Быстрое развитие современной медтехники предъявляет высокие требования к разрабатываемым материалам. Для обеспечения новейших методов операций в сосудистой хирургии, нейрохирургии, офтальмологии и др. областях хирургии создаются новые инструменты и современные наборы микрохирургических инструментов

Наиболее важным вопросом в создании хирургических инструментов является не только их конструктивное решение, но и подбор таких материалов, которые значительно повысили бы их качество, надежность, срок службы и функциональные свойства.

Используемые в настоящее время для изготовления хирургических инструментов стали и сплавы не полностью удовлетворяют предъявляемым требованиям. Например, микрохирургические иглы, изготовленные из углеродистых сталей с покрытием характеризовались низкой коррозионной стойкостью в моющих, дезинфицирующих и стерилизующих средах, низкой износостойкостью острия из-за снижения его твердости при подточке и стерилизации, а также затуплением по причине его электрохимического растворения. Микрохирургические иглы, изготовленные из стали ЗИ90-ВИ, недостаточно тверды и гнутся во время операций.

На основании анализа литературных данных к числу наиболее перспективных для разработки коррозионностойких сталей с повышенной твердостью можно отнести мартенситно-стареющие стали [1].

Целью настоящей работы являлась разработка новых коррозионностойких хромоникельмолибденовых сталей с повышенной твердостью для микрохирургических инструментов.

Исследованиям подвергалась разработанная в ИМЕТ им. Ф.Н.Тавадзе АН Грузии мартенситно-стареющая сталь 03X13H6M2ДЮТ, а также стали ЗИ90-ВИ, 20X13, 30X13 и 40X13, которые в настоящее время применяются для изготовления микрохирургических инструментов [2,3].

Сталь 03X13H6M2ДЮТ выплавлялась в магнетитовом тигле в высокочастотной индуктивной электропечи. В качестве шихтовых материалов использовались технически чистое железо электролитические никель, алюминий, йодидный титан; металлические хром, кобальт и молибден. В интервале температур 1050-1100⁰С слитки проковывали на прутки Ø15мм, затем получали горячекатаный лист толщиной 2 мм. После нормализации с 1050⁰С (охлаждением на воздухе) образцы подвергались термической обработке по режимам: 1. Закалка от 1050⁰С в воде и 2. Закалка + холодная обработка при -70⁰С (2ч). После



Рис.1. Микроструктура стали 03X13H6M2ДЮТ после закалки от 1050°C; x1000

указанных режимов термообработки проводили старение при температурах 400, 450 и 500°C с выдержкой 2, 4, 6 и 8 ч.

Получена холоднотянутая проволока Ø2 и 0,2 мм с суммарной деформацией 70%. Катанку в виде круглых штанг шлифовали для удаления поверхностных дефектов. Термическая обработка шлифованной катанки и проволоки на промежуточных размерах включала нагрев до 650-700°C, выдержку при этой температуре в течение 2 часов и закалку. Далее проволока подвергалась старению при 500°C 2 часа.

Исследования микроструктуры, микротвердости и рентгенофазовый анализ стали 03X3H6M2ДЮТ показали, что сталь после закалки от 1050°C состоит из безуглеродистого мартенсита и феррита (рис.1).

Старение после закалки вызвало увеличение твердости, что обусловлено процессами выделения мелкодисперсных интерметаллидных фаз. Рентгеноспектральный микроанализ показал неравномерное рас-

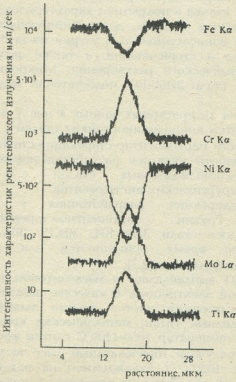


Рис.2. Распределение легирующих элементов в структуре стали 03X13H6M2ДЮТ после закалки



пределение легирующих элементов в структуре стали: δ -феррит, обогащенный хромом, молибденом и титаном и обеднен никелем и железом по сравнению с мартенситом (рис.2).

Изучена кинетика старения стали при температурах 400, 450 и 500⁰С. Максимальная твердость 52 HRC достигается после старения при 500⁰С за 2 часа. Старением при 450⁰С максимальная твердость 50 HRC достигается за 4 часа, а при 400⁰С - после выдержки 6 часов.

Проведенная холодная обработка стали при -70⁰С в течение 2 часов непосредственно после закалки и последующее старение не вызывают увеличения твердости стали. Поэтому оптимальным режимом термообработки для обеспечения максимальной твердости - 52 HRC и прочности 1550 МПа при достаточной пластичности δ -10%, Ψ -50% приняли закалку 1050⁰С и старение при 500⁰С 2 часа.

Механические свойства проволоки из стали 03ХЗН6М2ДЮТ различных плавок и стали ЗИ90-ВИ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства проволок сталей

№№ сплава	Ø проволоки	В состоянии поставки			После старения t=5000С, τ=2часа			Количество перегибов или σ _В с узлом
		σ _В , МПа	Ψ, %	HRC	σ _В , МПа	Ψ, %	HRC	
1	0,2	1100	-	47	1700	-	58	1300 с узлом
	2,0	1100	55	44	1280	50	50	14 (перегиб)
2	0,2	1200	-	50	1890	-	60	1400 с узлом
	2,0	1100	55	47	1450	48	54	12 (перегиб)
3	0,2	1200	-	43	1300	-	52	1100 с узлом
	2,0	1050	58	40	1300	58	50	16 (перегиб)
ЗИ90-ВИ	0,2	1330	-	41	2000	-	49	1450 с узлом
	2,0	1110	67	35	1890	48	48	9 (перегиб)

Испытание стали на склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) проводилось после закалки с 1050⁰С и старения при 500⁰С 2ч. При содержании в стали углерода 0,03% и титана 1% можно предположить, что практически углерод связан с титаном, образуя карбиды TiC и в стали уже не остается свободного углерода для карбидов хрома, образование которых обедняет границы зерен хромом, что, в свою очередь, является причиной МКК в стали. Поэтому склонность стали к такому виду коррозионного разрушения не наблюдается.

Отсутствие МКК на образце из проволоки вызвано тем, что выделение карбидов хрома происходит по линиям скольжения двойников и других искажений, образовавшихся во время волочения по всему объему, а не по границам зерен.



Склонность стали к питтинговой коррозии исследовалась в 0,9% пи
растворе хлористого натрия при температуре 25°C электрохимическим
методом.

Как известно, стойкость сталей к питтинговой коррозии повышается с введением в сталь молибдена в количестве 2-5%. Это подтверждается и нашими исследованиями; в пассивной области значение потенциала питтингообразования $E_{пт}$ приближается к потенциалу репассивации $E_{рп} \cdot E_{пт} - E_{рп} = 0,1$ В, что указывает на стойкость стали к такому виду коррозии.

Исследования в тонких фазовых слоях электролита (25-50мкм) показали, что толщина пленки электролита не оказывает заметного влияния на электрохимические характеристики стали.

Исследования коррозионной стойкости стали 03Х3Н6М2ДЮТ показали, что коррозионные потери в растворах хлористого натрия, тканевой жидкости и консервированной крови не превышали 0,001 г/м²ч, а в 1% HCl - 0,02г/м²ч (за 100 ч).

В 5% растворе "Биолот" исследовались образцы из стали после различных режимов старения (400, 450 и 500°C с выдержкой 2 часа). Установлено, что с увеличением температуры старения коррозионные потери увеличивались, что вызвано упрочнением стали в результате выделения мелкодисперсных интерметаллидных фаз. Скорость коррозии образцов стали после старения при 500°C в течение 2 часов составляла 0,0015 г/м² ч.

В агрессивном моющем растворе "Новость" с перекисью водорода и при стерилизации различных видов сталь изучалась в сравнении со сталями мартенситного класса 20Х13, 30Х13, 40Х13.

После двадцатикратной мойки проволока из стали выявила высокую коррозионную стойкость ($\Delta m/S = 0,01$ г/м²) без изменения поверхности, тогда как образцы из стали 20Х13, 30Х13 и 40Х13 после 10 циклов интенсивно покрывались питтингами, язвами, отдельные фрагменты поверхности выглядели губчатыми. Поврежденная поверхность сталей 20Х13, 30Х13 и 40Х13 составляла ~90,60 и 50% соответственно, а коррозионные потери после циклов достигали ~32, 50 и 70 г/м².

В результате электрохимических исследований в растворах перекиси водорода установлено, что с увеличением концентрации H₂O₂ от 0,5 до 6% растут катодные и анодные токи всех сталей. Максимальные значения анодных токов получены при температуре 500°C. При установлении потенциала коррозии за 120 мин наблюдалась зависимость $E_{кор} = a + b \lg t$, где $b \approx 0,43$.

Электрохимические исследования в моющем растворе "Биолот" показали хорошую коррозионную стойкость стали в этой среде. $E_{кор} \approx 0,2$ В и находится в пассивной 0-0,9 В области (рис. 3); с увеличением температуры старения от 400° до 500°C при одинаковой выдержке 2 часа наблюдается рост анодных токов в результате упрочнения стали.

В результате проведенных исследований установлено, что сталь 03Х3Н6М2ДЮТ по технологичности, коррозионной стойкости и механическим свойствам полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для хирургических инструментов, и рекомендована для изготовления микрохирургических инструментов. Состав стали защищен авторским свидетельством №142181, 8.05.88.

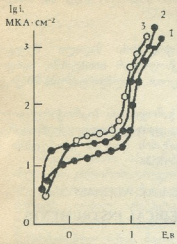


Fig.3. Анодные потенциодинамические кривые стали 03X13H6M2DЮТ в моющем растворе "Биолот" после старения при температурах: 1. 400⁰, 2. 450⁰ и 3. 500⁰C (время выдержки 2 ч.)

никеля в ней снижено на 2% по сравнению со сталью 3И90-ВИ. Микроиглы из новой стали успешно прошли испытания в Республиканской глазной клинической больнице г.Тбилиси. Испытания показали, что иглы обладают повышенными функциональными качествами - колющая способность выше, чем у игл из стали 3И90-ВИ. При многократной мойке и стерилизации не наблюдается коррозия, и иглы отвечают всем требованиям, предъявляемым к микрохирургическим иглам.

В НПО "Мединструмент" г.Казань изготовлена опытных образцов микрохирургических игл (для офтальмологии) из стали 03X3H6M2DЮТ.

Новая сталь по технологичности и коррозионной стойкости не уступает используемой в настоящее время стали мартенситного класса 3И90-ВИ (03X12H8K5M2TЮ), а преимуществом является то, что микроиглы из новой стали имеют твердость выше (60 HRC), чем из стали 3И90-ВИ (50 HRC). Повышенная твердость обеспечивает высокую колющую способность микрохирургических игл, что является особо важным при сшивании роговичной, склеральной и конъюнктивной тканей. При этом новая сталь является более дешевым материалом, т.к. не содержит дефицитного кобальта, а содержание

Институт металлургии
им. Ф.И.Тавадзе АН Грузии

Поступило 10.01.1998

გ.მიტაბერიძე, ი.ლორთქიფანიძე, ლ.ახვლედიანი

ახალი მარტენსიტულად დაბერგადი ფოლადი მიკროქირურგიული ინსტრუმენტებისათვის

რეზიუმე

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფ.თავაძის სახ. მეტალურგიის ინსტიტუტში შემუშავებულია ახალი ქრომონიკელიოლიბდენიანი მარტენსიტულად დაბერგადი ფოლადი (შედგენილობა C - 0,030%, Cr - 13%, Ni - 6,3%, Mo - 2%, Al - 1%, Cu - 1%, Ti - 0,8%). საავტორო მოწმობა №1421801, 8.05.88. 1050⁰C-დან წრთობის შემდეგ ფოლადი შეიცავს უნახშირბადო მარტენსიტს და მცირე რაოდენობით δ-ფერიტს. მაქსიმალური მექანიკური თვისებები მიიღწევა 500⁰C-ზე 2

სტ დაბერების შემდეგ მიღებულია ცივად ნაგლინი მავთული $\varnothing 0,2$ მმ, რომლის თვისებებია:

$\sigma_B = 1890$ МПа, სისალე 60 HRC.

კოროზიული გამოცდებით დადგენილია ფოლადის მაღალი მდებარეობა კონსერვირებულ სისხლში, ფიზიოლოგიურ და ქსოვილურ სითხეებში, აგრეთვე აგრესიულ არეებში დეზინფექციით და სტერილიზაციით. ფოლადი უძლებს 20 ციკლს რეცხვის, დეზინფექციის და სტერილიზაციის.

ფოლადი რეკომენდირებულია მრავალჯერადი გამოყენების მიკროქირურგიული ინსტრუმენტებისათვის. ახალი ფოლადისაგან დამზადებული მიკრონემსები გამოყენებული იქნა ქ.თბილისის, ოდესისა და ყაზანის თვალის კლინიკებში და გამოვლენილია მათი მაღალი ფუნქციონალური თვისებები.

M.MIKABERIDZE, L.LORDKIPANIDZE, L.AKHVLEDIANI

THE NEW MARAGINED STEEL FOR MEDICAL INSTRUMENTS

Summary

At the Institute of Metallurgy of the Georgian Academy of Sciences the new chromium-nickel-molibdenum maragined steel (composition: C - 0.030%, Cr - 13%, Ni - 6.3%, Mo - 2%, Al - 1%, Cu - 1%, Ti - 0.8%) (A.C. N 1421801 from 8.05.88) has been developed. After hardening at 1050°C the steel contains noncarbonic martensite and a small amount of β -ferrite. Maximum mechanical properties are attained after maragine at 500°C for two hours. Cold-rolled wire of $\varnothing 0.2$ mm. $\delta - 1890$ mpa. strength 60 HRC hardness is achieved after the above mentioned heat treatment.

The investigations on corrosion resistance revealed high resistance of the steel in banked blood, physiological and tissue solutions, and during disinfection and sterilization in aggressive media. The steel wire can withstand 20 cycles of disinfection, washing and sterilizing.

The steel is recommended for producing microsurgery instruments of multiple usage. Microneedles of the new steel have successfully stood the testing in the eye clinics of Tbilisi, Kazan and Odessa, and their high functional properties are proved.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Анцис Н.Х.* Информ. лист Татарского межотраслевого ЦНТИ, Медпром, Казань, 1981, серия 59, №10, 4с.
2. *Копалейшвили Н.Д., Ратишвили М.А.* Сб. Металловедение и коррозия металлов. Тбилиси, Мецниереба, 1984, с.80-88.
3. Отчет НИР по теме 338 "Влияние легирования на физико-химические и механические свойства экономнолегированных сталей" ИМЕТ АН ГССР, Тбилиси, 1979, 181 с.



მოკლე წერილები

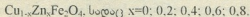
№ 538.245:539.261

თ. მაჩალაძე, ი. სამგალაშვილი

სპილენძ-ზინკო-სპილენძის ფერიტიზაციის სინთეზი და ფიზიკო-ქიმიური კვლევა

ორვალენტური სპილენძის ფერიტი CuFe_2O_4 წარმოადგენს განსაკუთრებულ ინტერესს კალორიმეტრული კვლევებისათვის იმის გამო, რომ მასში ადგილი აქვს სტრუქტურული და მაგნიტური გარდაქმნების უბანთა გადაფარვას. სპილენძის ფერიტს დაბალ ტემპერატურაზე აქვს ტეტრაგონალური, ხოლო მაღალ ტემპერატურაზე - კუბური აღნაგობა [1]. წრთობის შედეგად შესაძლებელია შენარჩუნებულ იქნას მაღალტემპერატურული მოდიფიკაცია. CuFe_2O_4 -ის ორივე ტიპის სინგონიის მისაღებად ერთი ნიმუში 1150°C -ზე საბოლოო შეცხოების შემდეგ გაეაცივებ ნელა, ღუმელთან ერთად, მეორე გამოვარდით 1150°C -დან ყინულიან წყალში ჩაგდებით. აღსანიშნავია, რომ სპილენძის ფერიტში თუთიის ფერიტის მცირე რაოდენობით ჩართვა იწვევს ტეტრაგონალური სტრუქტურის რღვევას და სპილენძის თუთიაფერიტები უკვე შპინელის სტრუქტურისა არიან [1].

სპილენძ-თუთიის ფერიტები დამზადებულ იქნა კერამიკული მეთოდით. საწყისი ნივთიერებებია CuO , Fe_2O_3 , ZnO და CuO . მიღებული ნიმუშების ზოგადი ფორმულაა



შპინელის სტრუქტურის პოლიკრისტალური თუთიაფერიტის მისაღებად სინთეზი შედგებისდაგვარად მაღალ ტემპერატურაზე უნდა ჩატარდეს, რათა მიღწეული იყოს სინთეზის „ეფექტური“ ტემპერატურა [2]. ამავე დროს, გასათვალისწინებელია მაღალ ტემპერატურაზე Zn -ის აქროლადობა (970°C) და Cu(II) -ის გადასვლა Cu(I) -ში (1026°C) [3]. შეცხოების ოპტიმალური ტემპერატურის შესარჩევად ნიმუში $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ -ის საბოლოო გამოწვა ჩავატარეთ როგორც 950°C -ზე, ასევე 1150°C -ზე. თუთიაფერიტის რენტგენოგრაფულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ 950°C -დან ნელი გაცივებით მიღებული ნიმუში უფრო პომოგენურია ვიდრე 1150°C -ზე შემცხვარი, ამის გამო ფერიტების საბოლოო გამოწვა განხორციელდა 950°C -ზე ენგბადის არეში. ნიმუშები მაქსიმალური ტემპერატურიდან 500°C -მდე ცივდებოდა 5 სთ-ის განმავლობაში. ამ პერიოდში ხდება იონების საბოლოო გადანაწილება კრისტალურ მესერში.

ნიმუშების სისუფთავე და ფერიტიზაციის პროცესის სისრულე შემოწმდა ქიმიური, რენტგენოგრაფული და თერმოგრაფიკული ანალიზით.

რენტგენოგრაფული ანალიზის საშუალებით მოხდა ფერიტების მონოფაზურობისა და მესერის პარამეტრების განსაზღვრა. რენტგენოგრაფები გადაღებული იყო DRON - 3M რენტგენულ აპარატზე, Cu ფაფულტრული გამოსხივებით, $U - 25 \text{ eV}$, $J - 25 \text{ mV}$ რეჟიმში.

CuFe_2O_4 -ის რენტგენოგრაფებმა გვიჩვენა, რომ ნელი გაცივებით მიღებული ნიმუში ტეტრაგონალურია და $c/a = 1.06$, რაც კარგად ეთანხმება ლიტერატურულ მონაცემებს [4], ხოლო ნაწრთობი კი კუბური სტრუქტურისაა და $a = 8.314 \text{ \AA}$ -ს.



სპილენძის იონების განაწილება შპინელის მესერში ოქტაედრულ და ტეტრაედრულ მდგომარეობებში დამოკიდებულია გამოწვის შემდეგ ფაზების გაცივების სიჩქარეზე. 950°C-დან ნელი გაცივებით მიღებული ფერიტის მესერში სპილენძის იონები უპირატესად იკავებენ ოქტაედრულ მდგომარეობას მაშინ, როცა თუთიის იონები მთლიანად ლოკალიზდებიან ტეტრაედრულ ქვეგვისოსებში. მიიღება ნაწილობრივ შებზუნებული შპინელი [5]. რენტგენოგრაფებზე აღინიშნებოდა მხოლოდ შპინელის ფაზის ხაზები, საწყისი ოქსიდების კვალი აღმოჩენილი არ იყო.

ც ბ რ ი ი 1

ქიმიური და რენტგენოგრაფული ანალიზის შედეგები

შედგენილობა	Cu%		Fe%		Zn%		მესერის პარამეტრი, E
	ანალ.	თეორ.	ანალ.	თეორ.	ანალ.	თეორ.	
CuFe ₂ O ₄ ნელა გაცივ.	26,67	26,56	47,99	46,69	-	-	8,254
Cu _{0,9} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄	20,06	21,22	47,99	46,61	7,8	5,5	8,384
Cu _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄	16,25	15,89	46,98	46,54	11,33	10,90	8,396
Cu _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄	11,31	10,58	46,66	46,47	16,46	16,38	8,415
Cu _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	5,93	5,28	45,08	46,70	24,47	21,73	8,432

შერეული ფერიტების მესერის პარამეტრის განსაზღვრა შესაძლებელია შესაბამისი კიდურა ფერიტების მესერის პარამეტრების მნიშვნელობათა წრფივი ინტერპოლაციით (ვეგარდის ადიტიურობის წესი). ჩვენ შემთხვევაში ესენია CuFe₂O₄ და ZnFe₂O₄ (a - 8.43 E) [5]. რადგან სპილენძის ფერიტი ტეტრაგონალური სინგონიისაა, ხოლო თუთიაფერიტები - კუბურის, ამიტომ ინტერპოლაცია შესაძლებელია Cu_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ ნიმუშის მესერის პარამეტრის მნიშვნელობიდან (8.38E) [6], რასაც კარგად ეთანხმება ჩვენს მიერ მიღებული a-ს მნიშვნელობაც, ექსპერიმენტულად მიღებული a-ს მნიშვნელობები აკმაყოფილებს ვეგარდის ადიტიურობის წესს.

ფერიტების თერმოგრაფიკული კვლევა ჩატარეთ F.PAULIK, J.PAULIK, L. ERDEY-ის სისტემის დერივატოგრაფზე Q 1500D. გახურების ტემპერატურა 1000°C, ხოლო გახურების სიჩქარე-10°/წთ. ნიმუშები თავსდებოდა კერამიკულ ტიგელში. ეტალონი იყო კორუნდი, წონაკის მასა 600 მგ. თერმოგრაფებზე შემადგენელი ფერიტწარმომქმნელი ოქსიდებისათვის დამახასიათებელი ეფექტები არ აღინიშნება და მთელ ტემპერატურულ ინტერვალში მასის ცვლილებას ადგილი არა აქვს, რაც მიუთითებს, რომ საკვლევი ნიმუშები ერთგვაროვანი და სტაბილური ნაერთებია.

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

შემოსულია 04.03.1998

T.MACHALADZE, I.SAMADASHVILI
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРИТОВ

Резюме

Синтезированы феррит меди и твердые растворы медноцинковых ферритов. Химическим, рентгенографическим и термогравиметрическим анализами установлено их пригодность для дальнейших calorиметрических исследований.

SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL RESEARCH OF COPPER CONSISTING FERRITES

Summary

The synthesis of copper ferrite and solid solutions of copper-zinc ferrites was taken. Chemical, X-ray and thermogravimetric analysis has shown, that they are suitable for further calorimetric researches.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Смит Я., Вейн Ч.* Ферриты, М.: И.Л., 1962, 189.
2. *Третьяков Ю.Д.* Термодинамика ферритов, Л.: Химия, 1967, 235.
3. *Maxtain J.* Ann. Chim. (France), 1971, 6, 5, 297
4. *Гортер Е.В.* УФН, 1995, LVII, вып. 2, 279.
5. *Savant S.R., Patil R.N.* J.Mater. Sci., 1981, 16, 12, 3436
6. *Ильинова Г.Н., Богданович М.П., Воробьев Ю.П., Письменная Г.М., Мень А.Н., Попов Г.П., Чуфаров Г.И.* Химия и химическая технология, 1974, т.XVII, 6, 824.

UDC 545.127

E.GELASHVILI, M.GVERDTSITELI

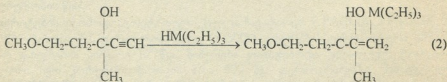
**ALGEBRAIC INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF
 HYDROSILYLATION AND HYDROGERMYLATION OF 3-METHYL-5-
 METHOXPENTINE-1-OL-3**

Contiguity matrices of molecular graphs and their various modifications are widely used for algebraic characterization of molecules and their transformations in mathematic chemistry [1-3]. One type of such matrices is ANB-matrix – its diagonal elements represent atomic numbers of chemical elements, whereas nondiagonal ones – the multiplicities of chemical bonds [4]. For arbitrary XYV molecule ANB -matrix has a form:

$$\begin{array}{ccc}
 1 & 2 & 3 \\
 X & Y & V
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 Z_X & \Delta_{XY} & \Delta_{XV} \\
 \Delta_{XY} & Z_Y & \Delta_{YV} \\
 \Delta_{XV} & \Delta_{YV} & Z_V
 \end{pmatrix}
 \quad (1)$$

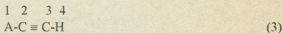
where: ZX, ZY, ZV are atomic numbers of X, Y, V chemical elements; (XY, (XV, (YV represent of multiplicities chemical bonds between X and Y, X and V, Y and V.

The main route of the reactions of hydrosilylation and hydrogermylation of 3-methyl-5-methoxypentine-1-ol-3 [5] has a form:



where: M=Si, Ge.

It must be mentioned that for large molecules calculations within the limits of ANB-matrix method are very labour-consuming. We have elaborated a simple model [6], which reproduces the specific character of system and at the same time is less labour-consuming. Carbinol from (2) can be represented as:



where: A- represents $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})$ fragment.

Corresponding modernized ANB-matrix (so-called quazi-ANB-matrix (A Ñ B)) has a form:



რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური - ქიმიური ბმების გერადობა. ურთიერთობა რომ შესწავლილ პროცესებს ახასიათებს რნბ-მატრიცების ლეტერშინანტების მნიშვნელობის ზრდა.

Е.С.ГЕЛАШВИЛИ, М.И.ГВЕРДЦИТЕЛИ

**АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ
ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ И ГИДРОГЕРМИЛИРОВАНИЯ 3-МЕТИЛ-5-
МЕТОКСИПЕНТИН-1-ОЛА-3**

Резюме

Проведено алгебраическое исследование реакций гидросилилирования и гидрогермилирования 3-метил-5-метоксипентин-1-ола-3 в рамках метода ПНС-матриц. Диагональными элементами ПНС-матриц являются порядковые номера химических элементов, недиагональными - кратности химических связей. Оказалось, что реакции сопровождаются увеличением значения детерминанта ПНС-матриц и это является их алгебраическим критерием (в рамках данного подхода).

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Rouvray P.R.* Chemical Application of Topology and Graph Theory (Ed.A.T.Balaban). Amsterdam, 1983.
2. *Gamziani G.* Mathematic Chemistry. Tbilisi, 1990.
3. *Gamziani G., Gverdtsiteli M.* Phenomenon of Isomery from Point of View of Mathematic Chemistry. Tbilisi, 1992.
4. *Gverdtsiteli M.* Principles of Nomenclature of Organic Compounds. Tbilisi, 1983.
5. *Gverdtsiteli I., Gelashvili E.* Journ.Gener.Chem., 1971, v.41, 9, p.2061.
6. *Kobakhidze N.B., Gverdtsiteli M.G., Tugushi D.S., Gverdtsiteli M.I.* Corrclation "Structure-properties" in Algebraic Chemistry. Tbilisi, 1997.

