

CHEMICAL SERIES

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე



PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

784/2
1999

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1999 № 3-4

ტომი
TOM
VOL.

25

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI



ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი

Vol. 25 № 3-4

Том

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

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

თბილისი

TBILISI

ТБИЛИСИ

"მეცნიერება"

"METSNIEREBA"

"МЕЦНИЕРЕБА"

1999

სარედაქციო კოლეგია

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ი. ბარათაშვილი, ფ. ბროუჩეკი (საზოგადოებრივი მეცნიერებების განყოფილება), გ. გვესიანი, კ. ჯაპარიძე, მ. სიდამონიძე, ე. ქემერტილიძე, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ციციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, გ. წყნარაძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ. ერისთავი

პასუხისმგებელი მდივანი გ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь **В.В. Шубладзе**

EDITORIAL BOARD

T. Andronikashvili (Editor), T. Agladze, 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), V. Eristavi

Excutive Secretary **V. Shubladze**

რედაქციის მისამართი:

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

Сдано в набор 27.09.1999. Подписано в печать 15.03.2000

Формат 70×100 1/16. Бумага №1. Печать офсетная.

Макет пригтовлен на компьютере.

14 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 7

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმო-საგამომცემლო გაერთიანება
"მეცნიერება"

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

Производственно-издательское объединение "Мецниереба"

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

ზინაარსი

784/2
1999
საქართველოს
საგარეო ურთიერთობების
სამსახური

არამორბანული და ანალიზური ძიების

- თ. დავითაია, გ. სუპატაშვილი, გ. მახარაძე, სპილენძის (III) სორბცია და ჰიდროლოგიური გამოლექვა წყალში უხსნად კარბონატებზე 181
- თ. ცინცაძე, ჟ. კრეესელიძე, თ. ხოშტარია, იზომერული დიოქსიდოჰიდრო-III-ბენზო [b] თიოფენინდოლების ქეანტურ-ქიმიური დახასიათება 183
- მ. ქაბუციანი, რ. გიგაური, გ. ხელაშვილი, თ. დადიანიძე, ლ. ქანტურია, ნატრიუმისა და მეორე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტთა მონოელენოარსენატების სინთეზი და გარდაქმნები 187
- ნ. შავგულიძე, ი. მესტიამელი, ვ. შავგულიძე, სისხლის შრატში რკინის პოლაროგრაფული განსაზღვრის ახალი მეთოდიცა 192

ორბანული ძიების

- თ. ცინცაძე, თ. ხოშტარია, ახალი პეტეროციკლური სისტემების - იზომერული 2,3-დიოქსო-2,3-დიჰიდრო-III-ბენზო [b] თიოფენ [3,2-f]- და 1,2-დიოქსო-1,2-დიჰიდრო-III-ბენზო [b] თიოფენ [2,3-c] ინდოლების სინთეზი 202
- გ. ჭირაქაძე, ზ. გელიაშვილი, მ. ლალოიშვილი, თიოფენ შემცველი აზოსალფურებისა და აზოპიგმენტების სინთეზი და თვისებები 208
- შ. პაპავა, ნ. დობტურაშვილი, ნ. მაისურაძე, გ. პაპავა, ზ. თაბუკაშვილი, ნ. კომაია, ამინოალასტის პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის შესწავლა 212
- შ. პაპავა, ნ. მაისურაძე, ნ. დობტურაშვილი, გ. პაპავა, მელამინო-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის შემცველი პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის ზოგადი კინეტიკური კანონზომიერების შესწავლა 214
- ჩ. ჩიციანი, შ. სამსონია, თ. ნარინდოიშვილი, 3-ფორმილ-(დიფენილმეთან-4-ილ)ინდოლის კონდენსაციის რეაქციები 222
- ნ. ხეცურიანი, ი. ედილაშვილი, გ. ზიტირი, საქართველოს ნავთობების მიზანშეწონილი ათვისების ზოგადი პერსპექტივები 223

ფიზიკური ძიების

- ფ. ბროუჩეტი, ი. ბროუჩეტი, ი. ბროუჩეტი, შეკავების და ქრომატოგრაფიული პიკების ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების ფუნქციონალური კავშირები სვეტებთან ქრომატოგრაფიაში 231
- ფ. ბროუჩეტი, ი. ბროუჩეტი, ი. ბროუჩეტი, სვეტების ეფექტურობის და დაცილების ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების ფუნქციონალური კავშირები სვეტებთან ქრომატოგრაფიაში 235
- ნ. წიმაბაშვილი, გ. მარნოვი, ქ. მათიაშვილი, ლ. მოსულაშვილი, ცილების განცალგება კაპილარული ელექტროფორეზის მეთოდით: ზოგიერთი მეთოდოლოგიური საკითხი 242
- თ. ანდრონიკაშვილი, გ. ციციშვილი, მ. ქარდავა, მ. გამოსონია, ორგანულ-ცეოლითოეანი სასუქის გავლენა ნიადაგის მიკრობულ პეიზაჟზე 251
- თ. ანდრონიკაშვილი, ქ. ამირზანაშვილი, ს. უროტაძე, ნ. ბურკიაშვილი, ნ. ოსიპოვა, მოძრავი ფაზის გავლენა ფენოლკარბონმჟავების დაყოფის ფიზიკურ-ქიმიურ მახასიათებლებზე 256
- ს. უროტაძე, თ. კერანაძე, ნ. ოსიპოვა, ქ. გობეჯიშვილი, ტუტე და ტუტეშიწათა მეტალების კათიონების იდენტიფიკაცია ბორჯომის მინერალურ წყალში იონური ქრომატოგრაფიის მეთოდით 259
- თ. კორძანია, მ. ბურჯანაძე, ნ. კახიძე, ლ. ეპრიკაშვილი, ზოგიერთი კათიონმოდულირებული კლინობტილოლით შემცველი ტუტეების აღსორბციული თვისებები ტენის მიმართ 261

21598

საქართველოს
მ რ ი მ ნ უ ლ ი
ს ა გ ა რ ე ბ ა

СОДЕРЖАНИЕ



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т. Н. Давитая, Г. Д. Супаташвили, Г. А. Махарадзе.* Сорбция и гидролитическое осаждение меди(II) на нерастворимых в воде карбонатах 177
- Т.Г. Цинцадзе, Дж.А. Кереселидзе, Т.Е. Хоштария.* Квантово-химическая характеристика изомерных диоксо-дигидро-1Н-бензо [b] тиофениндолов 185
- М. Т. Чабукиани, Г. К. Хелашивили, Т. М. Дадванидзе, Л. М. Чантуриа, Р. Д. Гигсури.* Синтез и превращения моноселеноарсенатов натрия и металлов главной подгруппы второй группы 190
- Н. Шавгулидзе, И. Местиашвили, В. Шавгулидзе.* Новая полярографическая методика определения железа в сыворотке крови 198

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т. Г. Цинцадзе, Т. Е. Хоштария.* Синтез новой гетероциклической системы - изомерных 2,3-диоксо-2,3-дигидро-1Н-бензо[b]тиофен[3,2-f]- и 1,2-диоксо-1,2-дигидро-1Н-бензо[b]тиофен[2,3-e]индолов 199
- Г. Г. Чиракадзе, З. Э. Гелиашвили, М. Ш. Гаголишвили.* Синтез и свойства тиофенсодержащих азокрасителей и азокпигментов 203
- Ш. Р. Папава, Н. С. Дохтуришвили, Н. А. Майсурадзе, Г. Ш. Папава, З. Ш. Табукашвили, Н. И. Цолая.* Изучение процесса отверждения полимерных композиций аминопласта 210
- Ш.Р. Папава, Н.А. Майсурадзе, Н.С. Дохтуришвили, Г.Ш. Папава.* Изучение некоторых кинетических закономерностей процесса отверждения полимерных композиций, содержащих меламиноформальдегидный олигомер 218
- И. Ш. Чиквадзе, Ш. А. Самсония, Т. Г. Нариндошвили.* Реакции конденсации 3-формил-(2-дифенил-метан-4-ил)индола 220
- Н.Т. Хенуриани, И.Л. Эдiliaшвили, Г.Ш. Хитири.* Некоторые перспективы рационального использования малолетних нефтей Грузии 226

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Ф. И. Броучек, Я. Ф. Броучек, И. Ф. Броучек.* Функциональные связи физико-химических параметров удерживания и хроматографических пиков в колоночной хроматографии 227
- Ф. И. Броучек, Я. Ф. Броучек, И. Ф. Броучек.* Функциональные связи физико-химических параметров эффективности колонок и разделения в колоночной хроматографии 233
- П. Я. Цибахашвили, В. А. Барнов, К. Н. Матиашвили, Л. М. Мосулишвили.* Разделение белков методом капиллярного электрофореза: некоторые методологические вопросы 242
- Т. Г. Андроникашвили, Г. В. Циришвили, М. А. Кардава, М. К. Гамисония.* Влияние органо-цеолитных удобрений на микробный пейзаж почвы 251
- Т. Андроникашвили, К. Амирханашвили, С. Уртадзе, Н. Буркиашвили, Н. Осипова.* Влияние подвижной фазы на физико-химические характеристики фенолкарбонатных кислот 255
- С. Л. Уртадзе, Т. К. Квернадзе, Н. А. Осипова, К. М. Гобеджшвили.* Идентификация катионов щелочных и щелочноземельных металлов в минеральной воде "Боржом" методом ионной хроматографии 257
- Т. Н. Кордзахия, М. Н. Бурджанадзе, Н. А. Кахидзе, Л. Г. Эприкашвили.* Адсорбционные свойства некоторых катионмодифицированных клиноптилолит-

содержащих туфов по отношению к влаге

С.А. Чиквиладзе, Н.Л. Эдлашвили, М.Ю. Баевский, В.Н. Сатунов, Г.Ш. Качухаишвили, Г.Ш. Бахтуридзе. Окисление циклотексена в присутствии бинарных каталитических систем 266

Г.А. Цагарели, Л.Н. Джгаридзе, Ш.М. Махатадзе, Д.В. Джикидзе. Поведение Pt/MnO_2 электрода в растворе сульфата натрия 271

Л. Н. Надаренишвили, И. С. Тотуридзе, Ш. Ш. Гватуа, К. Г. Джгаридзе, Н. Г. Лекишвили, Л. П. Асатиани, Л. К. Шарашидзе. Создание полимерных сред с заданным радиальным градиентом показателя преломления 284

Д.Ш. Цагаренишвили, Р.С. Магмишвили. Термодинамический анализ образования ортосиликата марганца 289

В. А. Чагелишвили, Дж. П. Джгаридзе, З. А. Хуцишвили. Влияние расположения ОН-групп на способность адсорбции изомерных двухатомных спиртов на ртутном электроде из водных растворов 298

Р. Г. Туишуррашвили, М. В. Панчидзе, С. Е. Нацелишвили, Ц. М. Басиладзе. Сравнительная характеристика радиопротекторных свойств алкантиолов и диалкилсульфидов 300

О. М. Мдиенцишвили, К. К. Хацатурян, Ш. Д. Сабелашвили, Т. Н. Беглашвили. Исследование в динамических условиях природных и органикопроизводных бентонитовых глин относительно паров воды 305

ТЕХНОЛОГИЯ

В. Ш. Бахтадзе, В. Н. Гаприндашвили, В. П. Мосидзе, Н. Д. Харабадзе, Л. В. Басатурия, Р. В. Джанджгава. Фазовый состав и каталитические свойства красных кеков производства литопона 313

Г. Гвелесиани, В. Гаприндашвили, Т. Мечурчлишвили, В. Шавгулидзе, Р. Чагелишвили, М. Мечурчлишвили, В. Гахария, Т. Адамия. Исследование тиокарбамидного процесса переработки золото- и серебродержащих кварцитов Маднеули (Грузия) 326

Г. Г. Гвелесиани, Д. Н. Багдавадзе, Н. Б. Бараташвили, Р. С. Размадзе, А. А. Надирадзе, З. Н. Цикаридзе, М. В. Джлаптиашвили. Получение сульфида сурьмы из руд рачинского (Зофхито) месторождения 333

М. А. Кардава, А. М. Кардава, М. К. Гамисония, Т. Г. Андроникашвили. Разработка нового пролонгирующего удобрения для мелкокрестьянских и фермерских хозяйств 335

И. Б. Касхиашвили, Г. Р. Агладзе, Г. С. Цурцумия. Механизм работы халькопиритного суспензионного электрода при анодном растворении 342

Н. А. Размадзе, Р. Г. Туишуррашвили. Озонная очистка цианосодержащих сточных вод п/б "Азот" (г. Рустави). Исследование влияния концентрации цианид-ионов и присутствия силикагеля на озонолитическое окисление цианидов 344

Р. Г. Дундуа, М. Д. Дзидзикашвили. Улучшение некоторых показателей производства электролитической двуокиси марганца из марганцевых окисных концентратов 351

ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ

Н. Ш. Багатурия, А. В. Додидзе, Р. П. Цискаришвили, К. Н. Кочиашвили. Сведения об удобрении почв в Древней Грузии 356

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д.С. Тусуши, М.Г. Гвердцители, Г.Г. Отинашвили. Метод получения поли-1,2,4-бензтриазинов 359



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183;550.41

Т. Н. ДАВИТАЯ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Г. А. МАХАРАДЗЕ

СОРБЦИЯ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ (II) НА
НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ КАРБОНАТАХ

Карбонат кальция и другие нерастворимые в воде карбонаты являются эффективными коллекторами и сорбентами, поэтому принимают активное участие в межфазном распределении тяжелых металлов в природных водах [1-3]. Свойства карбонатов как сорбентов практически не изучены. Дефицит информации затрудняет оценку роли природных карбонатов в протекающих в водоемах процессах самоочищения. При этом необходимо учитывать, что массовая доля карбонатов во взвешенных веществах рек составляет 10-12% [4].

Целью наших исследований являлось изучение влияния различных факторов на межфазное распределение меди в системе $\text{MeCO}_3\text{-H}_2\text{O-Cu(II)}$, где MeCO_3 - карбонатные образования (известняк, доломит, сталактит и др.). Полученные результаты помогут объяснить некоторые особенности микрохимического состава хомогенных карбонатов и метаморфизации природных вод.

В качестве сорбентов использовали сталактиты (Новый Афон), доломит (Дарьяльское ущелье), травертины (минеральные воды Пшави), кораллы (острова Фиджи, Тихий океан), химически чистый CaCO_3 (Мерк) и др. Некоторые данные по их составу приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание карбонатов в сорбентах

Сорбент	%			Сорбент	%		
	CaCO_3	MgCO_3	примеси		CaCO_3	MgCO_3	примеси
Сталактит	98,93	0,21	0,86	Известняк	72,67	9,71	17,6
Травертин	92,65	6,69	0,66	Доломит	45,54	41,58	12,9
Коралл	98,21	0,17	1,96	CaCO_3 (х.ч.)	99,60	0,20	0,10

Для приготовления модельных суспензий навеску сорбента, измельченную в агатовой ступке и просеянную через сито с соответствующими размерами ячеек, вносили в 200-500 мл дважды перегнанной воды, периодически взбалтывали и центрифугировали (6 тыс. об/мин, время центрифугирования 5 мин). Контролем удельной электропроводности (кондуктометр КЭЛ-1М2) центрифугатов суспензий было установлено, что фазовое равновесие в системе сорбент-вода достигается через 2-3 суток.

В приготовленных таким образом суспензиях создавали соответствующую среду, вносили заданное количество стандартного раствора меди,

предварительно нейтрализованного NaHCO_3 , и после установления фазового равновесия в центрифугах определяли содержание Cu^{2+} с использованием пиридилазорезорцина или диэтилдиокрбамината свинца [5].

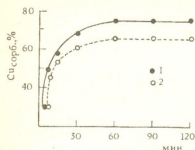


Рис. 1 Кинетика сорбции Cu(II) на доломите (1) и известняке (2)

увеличивается от 30 до 50%, что заметно отстает от приращения удельной поверхности сорбента.

Влияние соотношения сорбтив:сорбент. Как известно, количественное соотношение сорбтив:сорбент во многом определяет состояние сорбционного равновесия. С увеличением этой величины относительная величина $\text{Cu}_{\text{сорб}}$ (в %) уменьшается, а абсолютная - увеличивается (табл. 2). В благоприятных условиях количество поглощенной карбонатами меди достигает 0,2-0,4 мг Cu^{2+} в пересчете на 1 г сорбента.

Т а б л и ц а 2

Зависимость $\text{Cu}_{\text{сорб}}$ от соотношения сорбтив: сорбент (200 мг сорбент, 50 мл вода, pH 7,9-8,2)

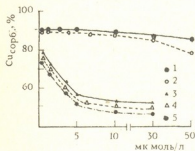
Cu, мг	Сорбтив: сорбент	Сталактит		Травертин		Коралл		Доломит	
		%	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%	мг/г
10	$0,05 \cdot 10^{-3}$	83	0,04	100	0,05	84	0,04	100	0,05
20	$0,10 \cdot 10^{-3}$	80	0,08	92	0,13	82	0,08	100	0,09
30	$0,15 \cdot 10^{-3}$	77	0,11	91	0,15	75	0,09	100	0,15
50	$0,25 \cdot 10^{-3}$	74	0,20	90	0,19	74	0,16	98	0,19
100	$0,50 \cdot 10^{-3}$	70	0,28	90	0,38	74	0,36	97	0,39

Сорбция меди на примеси сорбентов. Примененные нами сорбенты содержали от 0,1 до 17,6% примесей (табл. 1), которые, в основном, представлены силикатными породами. Для оценки роли примеси в сорбции ионов меди навеску сорбентов массой 100 мг растворяли в разбавленном 1:2 растворе HCl , остаток промывали водой до нейтральной реакции, добавляли 100 мл дважды перегнанной воды и заданное количество ионов меди. Через 24 часа в растворе определяли содержание меди. В аналогичных условиях, без декарбонизации, медь практически полностью сорбируется (табл. 2), а на примесях величина сорбции Cu^{2+} достигает 24-38%. Реально доля $\text{Cu}_{\text{сорб}}$ на примеси сорбентов будет еще меньше из-за конкуренции сорбентов карбонатной природы.



Влияние ионного состава раствора. Для изучения влияния главных ионов природных вод на сорбцию меди в модельные суспензии (20 мг сорбента, 100 мл вода, 10 мкг Cu^{2+}) вносили все возрастающие количества Cl^- , HCO_3^- , Mg^{2+} и Ca^{2+} . После достижения сорбционного равновесия в растворе определяли содержание меди.

Как и предполагали, влияние умеренных количеств Cl^- (до 2 г/л) и HCO_3^- (до 5-10 г/л) на величину $\text{Cu}_{\text{сорб}}$ незначительное. В условиях эксперимента образование гидрокарбонатных комплексов меди ($\beta=3,00$), тем более хлоридных комплексов невозможно из-за низких концентраций лигандов.



Сорбция меди на сталактите, травертине и др. сорбентах в присутствии Na^+ уменьшается. Более существенное влияние на сорбционное равновесие оказывают Mg^{2+} и Ca^{2+} (рис. 2), что объясняется конкуренцией главных ионов и смещением фазового равновесия в системе $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$. Принимая во внимание произведения растворимости CaCO_3 и CuCO_3 ($1.2 \cdot 10^{-8}$ и $2.5 \cdot 10^{-10}$) и полученные нами результаты, можно предположить, что в межфазном

Рис. 2 Влияние различных ионов на распределение меди весьма значительна роль ионнообменных процессов.

распределении меди сорбция Cu(II) карбонатными образованиями: 1 - доломит - Na^+ ; 2 - доломит - Mg^{2+} ; 3 - сталактит - Na^+ ; 4 - сталактит - Ca^{2+} ; 5 - сталактит - Mg^{2+} .

Влияние pH суспензии. В системе $\text{MeCO}_3\text{-H}_2\text{O-Cu(II)}$ состояние карбонатного

равновесия и формы содержания меди, в первую очередь, зависят от pH (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость форм содержания меди от pH в насыщенном растворе CaCO_3

pH	% от общей меди					
	Cu^{2+}	CuHCO_3^+	CuCO_3^0	CuOH^+	Cu(OH)_2^0	CuSO_4^0
6,0	23,07	68,96	0,0	7,17	0,76	0,04
6,5	21,64	51,64	0,0	21,08	5,64	0,03
7,0	12,30	19,29	0,0	37,31	31,10	0,00
7,5	2,7	2,6	0,0	26,2	68,5	0,00
8,0	0,3	0,2	3,4	10,4	85,7	0,00
8,5	0,04	0,01	0,7	3,7	95,6	0,00
9,0	0,00	0,00	0,1	1,2	98,7	0,00

* В качестве стандарта использован раствор CuSO_4

С ростом pH доля гидролизованной и сорбированной меди значительно увеличивается, особенно при значении pH 7,5-8 (рис. 3). Основная причина

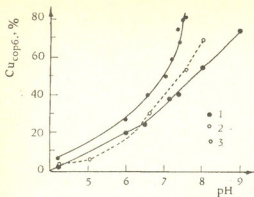


Рис. 3 Зависимость межфазового распределения Cu(II) от pH суспензии: 1-ста-лактит- время контакта 1 час, 2 - доломит - время контакта 1 час, 3 - доломит - время контакта 24 часа

более заметна, так как в присутствии частиц карбонатов мало вероятно образование перенасыщенного раствора $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$.

сдвига фазового равновесия - доминирование формы $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ и образование CuCO_3 , осаждение которых инициируют микро-частицы карбонатов.

С целью оценки гидролитических процессов в фазовом перераспределении меди в системе $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-Cu}$ (II) в 100 мл насыщенного и профильтрованного через мембранный фильтр раствора CaCO_3 (или другого карбоната) вносили 100 мкг Cu^{2+} , концентрацию которой периодически контролировали в растворе. Из полученных результатов (табл.4) видно, что доля $\text{Cu}_{\text{гидр}}$ незначительна и только на 6-7 сутки достигает 7-12%. Возможно, в реальных условиях роль гидролиза будет

Т а б л и ц а 4

Кинетика гидролиза ионов меди в насыщенном растворе CaCO_3 (pH=8,15)

Время, мин	Cu гидр.,%	Время, ч	Cu гидр.,%
0	0	3	6
20	3	72	7
60	5	168	12

Концентрирование меди из природных и сточных вод. С целью концентрирования меди из природных вод или очистки сточных и карьерных вод в 100 мл пробы вносили измельченный известняк или доломит. Суспензию периодически взбалтывали и после достижения равновесия в центрифугате диэтилдитиокарбаминатом свинца определяли содержание меди. Установлено, что при благоприятных условиях степень концентрирования-извлечения меди, как и в модельных суспензиях достигает 80-90% (табл. 5).

Полученные нами результаты дают возможность объяснить некоторые закономерности распределения меди в природных карбонатных образованиях. Ее низкое содержание в сталактитах и коралле - $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ [6] - связано с неблагоприятными условиями соосаждения меди: низкая скорость хемогенного осадкообразования, низкая удельная поверхность твердой фазы, ограниченное содержание сорбата в маточных растворах. Кроме того, на фазовое равновесие существенное влияние может оказать ионная сила раствора.

Концентрирование и извлечение меди из минеральных и сточных вод сорбентами карбонатной природы

Вода	Вода		Сорбент, мг	Cu сорб., %	
	pH	Cu, мг/л		известняк	доломит
Минеральная (Озургети)	3,05	0,16	25	81	48
			50	89	75
			100	90	89
Сточная (Казрети)	2,86	0,17	25	-	58
			50	-	79
			100	-	82

Сравнительно высокое содержание меди в травертине и доломите (по $2,2 \cdot 10^{-4}\%$) связано с повышенным содержанием меди в минеральных водах и с сорбционной активностью доломита.

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили

Поступило 06.07.1998

თ. დავითაია, გ. სუპატაშვილი, გ. მახარაძე

სპილენძის (II) სორბცია და ჰიდროლიზური გამოღობვა
წყალში უხსნად კარბონატებზე

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორის (ხსნარის pH, იონური შედგენილობა, სორბტივ-სორბენტის თანაფარდობა და სხვა) გავლენა Cu(II) ფაზურ განაწილებაზე სისტემაში $MeCO_3-H_2O-Cu^{2+}$. მიღებული შედეგები საშუალებას იძლევა აეხსნათ ზუნებრივი ქემოგენური კარბონატების მიკროქიმიური შედგენილობის ზოგიერთი თავისებურება.

T. DAVITAYA, G. SUPATASHVILI, G. MACHARADZE

SORPTION AND HYDROLYTIC DEPOSITION OF COPPER (II)
ON CARBONATES INDISSOLUBLE IN WATER

S u m m a r y

The influence of different factors (pH solution, ion composition, sorbent-sorbitive ratio and others) on interphasal distribution of Cu(II) in $MeCO_3-H_2O-Cu^{2+}$ system has been studied. The obtained results allow one to explain some peculiarities of the chemical composition of natural carbonate.



საქართველოს
ლიტერატურის
ცენტრი

1. *Алексин О. А., Моричева Н. П.* ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 943-946.
2. *Попова Т. П.* ДАН СССР, 1961, вып. 12, с. 1125-1128.
3. *Мидлер А. Д., Либина Р. И., Назарова З. И.* Тр. Ленинградского технологического института, 1958, вып. XIVIII, с. 109-118.
4. *Супаташвили Г. Д., Голадзе Н. С., Григалашвили К. И.* Тр. ТГУ, 1989, т. 287, с. 64-70.
5. Унифицированные методы анализа вод (Под ред. Ю. Ю. Лурье) М.: Химия, 1971.
6. *Davitaya T., Supatashvili G., Tataschidze Z., Lezhava Z* Bulletin of Georgian Akademy of Sciences, 1998, т. 158, 3, 466.

შპს 547.759+54:530.145

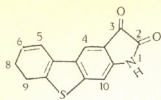
თ. ცინცაძე, ზ. კერესელიძე, თ. ხოშტარია

იზომერული დიოქსოდიჰიდრო-1H-ბენზო [b] თიოფენიდოლების ჰვანტურ-ჰიმიური დახასიათება

თანამედროვე ქვანტურ-ჰიმიური ნახევრადემპირიული MNDO მეთოდის [1] გამოყენებით, გეომეტრიის სრული ოპტიმიზაციის რეჟიმში გამოთვლილ იქნა 2,3-დიოქსო-2,3-დიჰიდრო-1H-ბენზო [b] თიოფენ [3,2-f] (a)-, 2,3-დიოქსო-2,3-დიჰიდრო-1H-ბენზო [b] თიოფენ [3,2-g] (b) - და 1,2-დიოქსო-1,2-დიჰიდრო-1H-ბენზო [b] თიოფენ [2,3-e] (c) ინდოლების წარმოქმნის ენთალპიები (ΔH), დიპოლური მომენტები (μ), ატომებზე მუხტის სიდიდეები (q_i) და ბმის რიგები (P_{ij}). გათვლების შედეგები მოცემულია დიაგრამებზე. როგორც მიღებული მონაცემებიდან ჩანს, სამივე იზომერის წარმოქმნის ენთალპიას გააჩნია მაღალი უარყოფითი მნიშვნელობები, რაც მათ ენერგეტიკულ მდგრადობაზე მიუთითებს. მათ შორის ყველაზე მდგრადია (a) იზომერი, რომლისთვისაც $\Delta H = -13,1$ კკალ/მოლ და რომელიც დიპოლური მომენტის ყველაზე დაბალი მნიშვნელობით გამოირჩევა. საერთოდ ეს ნაერთები საკმარისად მაღალი დიპოლური მომენტით (4,1-5,4 D) ხასიათდებიან, რაც განპირობებულია მოლეკულაში ორი პლარული კარბონილის ჯგუფის და აზოტისა და ვოგერდის ჰექსოკოორდინაციის არსებობით.

ხაზოვან (a) იზომერის მე-4 მდგომარეობის ნანშირბადატომს გააჩნია მუხტის მაღალი დადებითი მნიშვნელობა ($q_4 = +0,112$), რაც მიუთითებს მის ნუკლეოფილურ ხასიათზე, ხოლო მაღალი ელექტროფილური ცენტრის როლს ასრულებს C_{10} ნანშირბადატომი ($q_{10} = -0,090$). ანგულარულ (b) იზომერში ნუკლეოფილური ცენტრია C_4 ($q_4 = +0,070$), ხოლო ელექტროფილური ($q_5 = -0,088$) - C_5 ნანშირბადატომზე. (c) იზომერში ადგილი აქვს შებრუნებულ ეფექტს, ანუ C_4 ატომი ასრულებს ელექტროფილის ($q_4 = -0,129$), ხოლო C_5 ატომი - ნუკლეოფილის როლს ($q_5 = +0,060$).

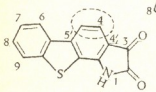
ბმის რიგის მნიშვნელობები მიუთითებენ, რომ სამივე იზომერში ყველაზე სუსტს წარმოადგენს პიროლის ბირთვში კარბონილის ნანშირბადის ატომებს შორის არსებული ბმები ($P_{CC} = 0,822$), რაც განპირობებულია მაღალი დადებითი მუხტის მქონე ნანშირბადის ატომებს შორის ელექტროსტატიკური განზიდვით. როგორც მოსალოდნელი იყო განაპირა ბენზოლის C_6-C_7 და C_8-C_9 ბმები (b) და (c) იზომერში და C_5-C_6 და C_7-C_8 ბმები (a) იზომერში ხასიათდებიან ბმის რიგის მაღალ მნიშვნელობებით (იხ. დიაგრამები) რაც მიუთითებს მათ მაღალ რეაქციისუნარიანობაზე ელექტროფილური მიერთების მიმართ. განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს მუხტების მაღალი უარყოფითი სიდიდეები ენგბადის ატომებზე, რაც მიუთითებს მათ მაღალ დონორულ თვისებებზე და განაპირობებს ლითონების იონებთან კარგ კომპლექსწარმოქმნის უნარს.



2,3-დიოქსო-2,3-დიჰიდრო-1H-ბენზო[*b*]თიოფენ[3,2-*f*]ინდოლი

$\Delta H = 13,1$ კკალ/მოლი; $\mu = 4,1D$

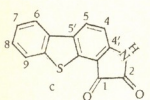
$q_1 = -0,371$	$q_7 = -0,053$	$P_{12} = 0,972$
$q_2 = +0,309$	$q_8 = -0,013$	$P_{23} = 0,822$
$q_3 = +0,287$	$q_9 = +0,317$	$P_{56} = 1,428$
$q_4 = +0,112$	$q_{10} = -0,090$	$P_{67} = 1,391$
$q_5 = -0,024$	$q_0^2 = -0,274$	$P_{78} = 1,423$
$q_6 = -0,049$	$q_0^3 = -0,229$	$P_{C_2} = 0 = 1,895(0,930)$
		$P_{C_3} = 0 = 1,960(0,992)$



2,3-დიოქსო-2,3-დიჰიდრო-1H-ბენზო[*b*]თიოფენ[3,2-*g*]ინდოლი

$\Delta H = -12,2$ კკალ/მოლი; $\mu = 5,3D$

$q_1 = -0,369$	$q_7 = -0,62$	$P_{12} = 0,972$
$q_2 = +0,309$	$q_8 = -0,036$	$P_{23} = 0,822$
$q_3 = +0,286$	$q_3 = -0,025$	$P_{44} = 1,414 (0,461)$
$q_4 = +0,070$	$q_{10} = +0,313$	$P_{45} = 1,378 (0,425)$
$q_5 = -0,088$	$q_0^2 = -0,273$	$P_{55} = 1,405 (0,452)$
$q_6 = -0,004$	$q_0^3 = -0,229$	$P_{61} = 1,421 (0,465)$
		$P_{78} = 1,397 (0,441)$
		$P_{89} = 1,415 (0,460)$
		$P_{C_2} = 0 = 1,895(0,930)$
		$P_{C_3} = 0 = 1,960(0,992)$



1,2-დიოქსო-1,2-დიჰიდრო-1H-ბენზო[*b*]თიოფენ[2,3-*c*]ინდოლი

$\Delta H = -11,8$ კკალ/მოლი $\mu = 5,4D$

$q_1 = +0,286$	$q_7 = -0,051$	$P_{12} = 0,822$
$q_2 = +0,311$	$q_8 = -0,050$	$P_{23} = 0,972$
$q_3 = -0,373$	$q_9 = -0,010$	$P_{44} = 1,375 (0,430)$
$q_4 = -0,129$	$q_{10} = +0,347$	$P_{45} = 1,393 (0,439)$
$q_5 = +0,060$	$q_0^1 = +0,223$	$P_{55} = 1,391 (0,438)$
$q_6 = -0,026$	$q_0^2 = -0,274$	$P_{67} = 1,419 (0,463)$
		$P_{78} = 1,399 (0,443)$
		$P_{89} = 1,415 (0,460)$
		$P_{C_2} = 0 = 1,961 (0,992)$
		$P_{C_3} = 0 = 1,895 (0,929)$

ბმის რიგის საშუალებით შესაძლებელია უფრო მნიშვნელოვანი ინფორმაციის მიღება ზემოთ ჩამოთვლილი იზომერების კანცეროგენული თვისებების რაოდენობრივი შეფასების მიზნით. კერძოდ, პულმანების მიერ შემუშავებულ იქნა კორელაცია პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების კანცეროგენულ აქტივობასა და მათი არაკონდენსირებული ორთო-ფრაგმენტის ე.წ. *K*-არის (C_2-C_3 ბმა (b) და (c) იზომერებში) სრული ელექტრონული მუხტის Δk (*k* - ინდექსი) სიდიდეს შორის [2]. ამ კორელაციის მიხედვით რაც მეტია Δk -ს სიდიდე, მით მეტად არის გამოხატული ნაერთის კანცეროგენული აქტივობა.

პულმანების მიერ შემოთავაზებული კორელაციები შეიძლება განზოგადოებულ იქნან ზემოთ ჩამოთვლილი 1H-დიოქსოდიჰიდრობენზო[*b*]თიოფენინდოლების იზომერებისთვისაც. მათი სტრუქტურულიდან გამომდინარე *K*-არე დამახასიათებელია მხოლოდ ანგულარული (b) და (c) იზომერებისათვის. აქედან გამომდი-



ნარე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ (a) იზომერი, (b) და (c) იზომერებთან შედარებით ნაკლებად კანცეროგენულია. რაც შეეხება (b) და (c) იზომერებს, მათთვის თავისუფალი ვალენტობისა და ორთო-ლოკალიზაციის ენერჯის გათვალისწინებით [3], გამოთვლილ იქნა, რომ $\Delta_k^b = 2,126$ და $\Delta_k^c = 2,157$. ამის გათვალისწინებით, რომ $\Delta_k^c > \Delta_k^b$ შეიძლება ასევე ვივარაუდოთ, რომ (c) იზომერს გააჩნია უფრო მაღალი კანცეროგენული აქტივობა, ვიდრე (b) იზომერს.

ცხადია ნაერთთა კანცეროგენული თვისებების ასეთი ცალსახად შეფასება ერთგვარ მიახლოებასთან არის დაკავშირებული, მაგრამ მას უთუოდ გააჩნია გარკვეული მნიშვნელობა, რომელიც ეფუძნება პოლიციკლური არომატული ნაწიშიწყალბადებისთვის მიღებულ ქვანტურ-ქიმიურ მონაცემებს [2].

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი.

ი. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის

სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 12.04.1999

Т.Г. ЦИНЦАДЗЕ, ДЖ.А. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Т.Е. ХОШТАРИЯ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗОМЕРНЫХ ДИОКСО-ДИГИДРО-ИИ-БЕНЗО [В] ТИОФЕНИНДОЛОВ

Резюме

Квантово-химическим методом MNDO в режиме полной оптимизации геометрии 2,3-диоксо-2,3-дигидро-ИИ-бензо [b] тиофен [3,2-f] (a) -, 2,3-диоксо-2,3-дигидро-ИИ-бензо [b] тиофен [2,3-g] тиофен (b) и 1,2-диоксо-1,2-дигидро-ИИ-бензо (b) тиофен [2,3-e] (c) индолов были рассчитаны энтальпии (ΔH), дипольные моменты (μ), величины зарядов на атомах (q) и порядки связей (P_{ij}).

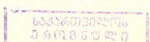
На основе квантово-химических индексов оценена канцерогенная активность (b) и (c) изомеров ($\Delta_k = 2,126$ и $2,157$ соответственно), определена более высокая канцерогенная активность (b) изомера по сравнению с (c) изомером.

T. TSINTSADZE, D. KERESOLIDZE, T. KHOSHTRIA

QUANTUM-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF ISOMERIC DIOXO DIHYDRO-ИИ-BENZO [B] TIOFENINDOLS

Summary

Using the quantum-chemical method MNDO in the full optimization condition of geometry of 2,3-dioxo-2,3-dihydro-ИИ-benzo [b] tiofen [3,2-f] (a), 2,3-dioxo-



2,3-dihydro-1H-benzo [b] tiofen [2,3-g] tiofen (b) and 1,2-dioxo-1,2-dihydro-1H-benzo [b] tiofen [2,3-e] (c) indols, the enthalpy (ΔH), dipole momentum (μ), charge values on atoms (q) and coupling orders (P_{ij}) were calculated.

Based on quantum-chemical indexes the cancerogenic activities of (b) and (c) isomeres have been determined ($\Delta_k = 2,126$ and $2,157$ accordingly), which shows the higher cancerogenic activity of (b) isomer compared to (c) isomer.

ЛИТЕРАТУРА - LITERATURA - REFERENCES

1. *M.I.S. Dewar, W. Thiel.* J. Am Chem. Soc., 1977, 99, p. 4899.
2. *Б. Пюльман.* Электронная биохимия. М.: Наука, 1966, 256с.
3. *М. Дьюар.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972, 424с.

შპს 546.19

მ. მატუშკინი, რ. ბიბაური, ბ. ხელვაჩილი, თ. ლაღინიძე,
ლ. მანტური

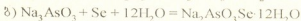
ნატრიუმისა და მმოკრე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტთა მონოსელენოარსენატების სინთეზი და გარდაქმნები

მეტლთა ტეტრაოქსოარსენატები დიდი ხანია ინტენსიურად შეისწავლება [1]. მიზეზი უნდა ვეძიოთ მკვლევართა მისწრაფებაში, - მოძებნონ ახლადსინთეზირებული ნივთიერებების პრაქტიკული გამოყენება, გამომდინარე მათი გამორჩეული ფიზიოლოგიური აქტივობიდან [2]. ასე მოვიდა დიდი ერლიხი პრეპარატ 606-ის (სალვარსანი) აღმოჩენამდე, რომელმაც მილიონობით ადამიანის სიცოცხლე იხსნა წამებით გარდაუვალი სიკვდილისაგან [3]. დარიშხან შემცველი ნაერთების შესწავლა მით უმეტეს უპრიანია ქართველ ქიმიკოსთა და ტექნოლოგების მიერ, რადგან რაქის რეალგარ-აუროპიგმენტური და ცანის არსენოპირიტული საბადოები ასეთი კვლევის გამლის ფართო პერსპექტივას ქმნის.

დღისათვის ტუტემეტლთა შერეული თიოქსოარსენატები კარგად არის შესწავლილი [4,5], რაც შეეხება სელენოქსოარსენატებს, ცნობები მათი სინთეზის შესახებ ლიტერატურაში არ გვხვდება. ამ ხარჯვის ნაწილობრივ შექსების მიზნით წინამდებარე კვლევის მიზანს შეადგენდა ნატრიუმის მონოსელენოარსენატის მიღება და მისი შემდეგი გარდაქმნის შესაძლებლობის შესწავლა.

მრავალი ექსპერიმენტის საფუძველზე გამოიკვია, რომ ნატრიუმის მონოსელენოარსენატი შედგენილობით $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, მსგავსად შესაბამისი თიოარსენატისა [6], სავსებით შესაძლებელია მიღებულ იქნას ელემენტური სელენის მოქმედებით ნატრიუმის ტუტისა და თეთრი დარიშხნის ურთიერთქმედების პროდუქტზე, ამ უკანასკნელის ინდივიდუალურ მდგომარეობაში გამოყოფის გარეშე.

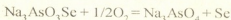
მიზანი მიიღწევა შემდეგ თანმიმდევრულ რეაქციათა ერთობლიობით:



ანუ შეჯამებულად:



როგორც ნატრიუმის არსენიტის, ისე სელენოარსენატის სინთეზი მიმდინარეობს წყალხსნარში, საიდანაც მიზნობრივი პროდუქტი გადაილეკება ყიილის სპირტით. სინთეზირებული ნატრიუმის მონოსელენოარსენატი წარმოადგენს თეთრ მსხვილკრისტალურ ნივთიერებას, მკვეთრად გამოხატული გომეტრიული სტრუქტურით, რომელიც კარგად იხსნება წყალში, მაგრამ არ იხსნება ორგანულ გამხსნელებში (სპირტი, აცეტონი, ტეტრაპიდროფურანი, ბენზოლი). ჰაერზე დაკონცებით, განსაკუთრებით მზის სინათლეზე, ამყარად განიცდის ფერის ცვლილებას, რაც უნდა აიხსნას სელენის გამოყოფით თანახმად ტოლობისა:





შესწავლილ იქნა ნატრიუმის მონოსელენოარსენატის ქცევა მჟავა (H_2SO_4) გარემოში. მოველოდით, რომ შედეგად მივიღებდით მონოსელენოარსენატის მჟავას თანახმად ტოლობისა:



ან მისი გარდაქმნის პროდუქტს – ტეტრადარიზმანის ტეტრასელენოჰექსაოქსიდს:

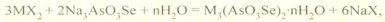


ექსპერიმენტმა დაგვარწმუნა, რომ ნატრიუმის მონოსელენოარსენატის მჟავით დამუშავების პროდუქტი სინამდვილეში წარმოადგენს ტეტრადარიზმანის დეკასელენიდს, გაკუჭყიანებულს ელემენტური სელენით. ეს ფაქტი, როგორც ირკვევა, უნდა აიხსნას ჰიპოთეტური მონოსელენოდარიზმანმჟავის გარდაქმნით, თანახმად ტოლობისა:



რაც შეეხება ელემენტური სელენის გაჩენას ნალექში, გამორიცხული არ არის დარიზმანის (V) სელენიდის ნაწილობრივი დაშლა, როგორც ეს დამახასიათებელია დარიზმანის პენტასულფიდისათვის [7].

გარდა მჟავებისადმი დამოკიდებულებისა, სინთეზირებული მონოსელენოარსენატი გამოკვლეულ იქნა როგორც გამოსავალი მასალა სხვა მეტალთა შესაბამისი არსენატების მიღების მიზნით. გამოირკვა, რომ მის წყალხსნარზე მეორე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტთა მარილების ხსნარების მოქმედებით თითქმის რაოდენობრივად ილექებიან ბერილიუმის, მაგნიუმისა და ტუტემიწათა მეტალების მონოსელენოარსენატები, რომელთა წარმოქმნა უნდა აიხსნას მიმოცვლის რეაქციით:



სადაც $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ან Ba , ხოლო $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}$ ან $1/2\text{SO}_4$; $n = 3$ ან 5 . სარეაქციოდ ვიღებდით “X4” და “4DA” კვალიფიკაციის პრეპარატებს წინასწარი გასუფთავების გარეშე (გადაკრისტალება, გადალექვა). გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიზნობრივი პროდუქტის გამოსავლიანობა მოტანილია ცხრ. 1.

ცხრილი 1

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა

სარეაქციოდ აღებულია					მიღებულია		
$\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		$\text{M}_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
ფორმულა	გ	მოლი	გ	მოლი	გ	მოლი	%
$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,1	0,0102	3,0	0,0062	1,53	0,0029	95,03
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,5	0,0102	3,0	0,0062	1,66	0,0029	95,4
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,8	0,0099	3,0	0,0062	1,73	0,0030	97,2
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,7	0,0101	2,9	0,0060	2,09	0,0029	97,7
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,5	0,0102	2,7	0,0055	2,47	0,0027	98,4

სინთეზირებული ნერთები, რომელთა ქიმიური ანალიზის შედეგები და ზოგიერთი ფიზიკური თვისება მოტანილია ცხრ. 2, წარმოადგენენ სხვადასხვა შეფერილობის წვრილ დისპერსიულ ნივთიერებებს, რომლებიც არ იხსნებიან წყალში და ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. ისინი უხსნადებია ტუტეებში, გარდა ბერი-



ლიუმის მონოსელენოარსენატისა, რომელიც ქარბი კალიუმის ტუტის კონცენტრირებულ ხსნარში იხსნება (გარდაქმნის პროდუქტები ჯერჯერობით დეტალურად არ გამოვლევია). ყველაზე სააღბათოა, რომ ეს ფაქტი განპირობებული იყოს ბერილიუმის ჰიდროქსიდის ამფოტერული ბუნებით [8].

ცხრილი 2

სინთეზირებულ ნივთიერებათა ქიმიური ანალიზის შედეგები

ფერი	ნაძვება, %				ფორმულა	გამოთვლილია, %			
	M	As	Se	H ₂ O		M	As	Se	H ₂ O
ვარდისფერი	4,65	28,58	30,00	16,52	Be ₃ (AsO ₃ Se) ₂ ·H ₂ O	5,18	28,79	30,32	17,27
აგურისფერი	12,33	16,29	27,41	15,56	Mg ₃ (AsO ₃ Se) ₂ ·5H ₂ O	12,72	26,50	27,91	15,90
ნაცრისფერი	20,37	25,73	26,88	9,01	Ca(AsO ₃ Se) ₂ ·3H ₂ O	20,76	25,95	27,33	9,34
ვარდისფერი	36,19	20,34	21,40	7,05	Sr ₃ (AsO ₃ Se) ₂ ·3H ₂ O	36,56	20,77	21,88	7,47
ვარდისფერი	45,11	16,30	17,17	9,45	Ba ₃ (AsO ₃ Se) ₂ ·5H ₂ O	45,41	16,57	17,45	9,94

მეორე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტთა მონოსელენოარსენატები გარდაქმნას განიცდიან მჟავებთან ურთიერთქმედებისას. სახელდობრ, გოგირდ- და მარილმჟავათი დამუშავებისას (20%-იანი) ისინი, ისევე როგორც ნატრიუმის სელენოარსენატი, იძლევიან დარიშხანის (V) სელენიდს ნალექის სახით. ფილტრატის ფრთხილი ამოშრობის შედეგად დარჩენილი ნაშთის ანალიზმა დაგვარწმუნა, რომ ის არსებითად წარმოადგენს ბერილიუმის, მაგნიუმის ან ტუტემიწათა მეტალის ტეტრაოქსოარსენატს. ეს უკანასკნელი შეიცავს 0,75-2,00% სელენს. რა ქიმიური ნაერთის სახითაა მასში სელენი, ამის დადგენა ვერ მოუახერხებთ ნარკვეთა ერთმანეთისაგან დაცილების დიდი სირთულის გამო. კვლევა ამ მიმართულებით ამჟამადაც მიმდინარეობს.

ამრიგად, სინთეზირებულია და კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით შესწავლილი ნატრიუმისა და მეორე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის მეტალთა მონოსელენოარსენატები. ნაჩვენებია, რომ ისინი წარმოადგენენ კრისტალოჰიდრატებს სხვადასხვა რაოდენობის წყლის შემკველობით. მჟავების მოქმედების შედეგად განიცდიან გარდაქმნას, ხოლო ტუტეების მიმართ მდგრადობას იჩენენ, გარდა ბერილიუმის მონოსელენოარსენატისა.

ნატრიუმის მონოსელენოარსენატის სინთეზი. 24 გ ნატრიუმის ტუტისა და 20 გ დარიშხანის (III) ოქსიდის ნარევეს ხსნიან 200 მლ დისტილირებულ წყალში და ამატებენ როდინში კარგად გაფხვიერებულ 16 გ სელენს. ნარევეს უკუმპაცივრიან კოლბაში ადუღებენ საათნახევრის განმავლობაში. ედა მიმდინარეობს ინერტული აირის (არგონი) გარემოში. კოლბის შიგთავსს ფილტრავენ რეაქციაში შეუსვლელი სელენის მოცილების მიზნით, ხოლო ფილტრატს ამუშავებენ 120-150 მლ წინასწარ გაუწვლოვებულ-გასუფთავებული ეთილის სპირტით. კრისტალური ფორმის სრულყოფის მიზნით წარმოქმნილ ნალექს დედახსნარში აყოვნებენ 3 საათის განმავლობაში სიბნელეში, შემდეგ ფილტრავენ, ჯულდასმით რეცხავენ წყლის სპირტ-ხსნარით (4:1 მოცულობით) და ეთერით, ამრობენ დიფოსფორის პენტაოქსიდიან და პარათინიან ვაკუუმქსიკატორში (სიბნელეში!) მუდმივი მასის მიღებამდე და უკეთებენ ანალიზს. ლებულობენ 36,3 გ ნატრიუმის მონოსელენოარსენატს მსხვილკრისტალური ნივთიერების სახით, რაც შეადგენს თეორიულის 78,9%-ს. ნაპოვნია, %: As 14,89, Se 15,80, H₂O 43,86. Na₃AsO₃Se·12H₂O-სთვის გამოთვლილია, %: As 15,40, Se 16,22, H₂O 44,35.

ბერილიუმის მონოსელენოარსენატი. 2,1 გ ბერილიუმის ნიტრატის წყალხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში ამატებენ 20 მლ წყალში გახსნილ 3 გ ნატრიუმის მონოსელენოარსენატს. მამინევი ილექება აგურისფერი წვრილკრისტალური ნივ-



თიერება, რომელსაც აყოფენ ბენ დედახსნარში ერთი დღე-ღამის განმავლობაში. სარეაქციო მასას ფილტრავენ, რამდენჯერმე რეცხავენ წყლითა და სპირტით, და ამრობენ P_2O_5 -იან ვაკუუმ-ექსიკატორში მუდმივი მასის მიღებამდე. ლებულობენ 1,5 გ (98,0%) ბერილიუმის მონოსელენოარსენატს.

ასეთივე ხერხით ლებულობენ მაგნიუმისა და ტუტემიწათა მონოსელენოარსენატებს (ცხრ. 1 და 2).

სინთეზირებულ ნაერთებში მეტალი განისაზღვრა მოცულობითი მეთოდით [10], დარიზხანი - ვენსის მეთოდით [9], ხოლო სელენი - ტიტრამეტრიული მეთოდით [10].

წყალი განვსაზღვრეთ წონითი მეთოდით, ვაშრობდით რა წონაკს საშრობ კარადაში 120-140°C-ზე მუდმივი მასის მიღებამდე.

თბილისის თ. ჯავახიშვილის სახელობის
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 27.04.1998

М. Т. ЧАБУКИАНИ, Г. К. ХЕЛАШВИЛИ, Т. М. ДАДИАНИДЗЕ,
Л. М. ЧАНТУРИА, Р. Д. ГИГАУРИ

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОСЕЛЕНОАРСЕНАТОВ НАТРИЯ И МЕТАЛЛОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Резюме

Взаимодействием селена и арсенита натрия в водном растворе синтезирован моноселеноарсенат натрия $Na_3AsO_3Se \cdot 12H_2O$. Гидрохимическая реакция проводилась в инертной (аргон) среде. Установлено, что обработкой этого соединения кислотой (HCl, H_2SO_4) вместо соответствующей кислоты получается тетраселеногексаоксид тетрамышьяка.

Изучено взаимодействие в водном растворе моноселеноарсената натрия с солями металлов главной подгруппы второй группы периодической системы. Показано, что в это время почти с количественным выходом получают моноселеноарсенаты бериллия, магния и щелочно-земельных металлов. Состав и строение полученных соединений были установлены химическим анализом и ИК спектроскопией.

M. CHABUKIANI, G. KHELASHVILI, T. DADIANIDZE,
L. CHANTURIA, R. GIGAURI

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MONOSELENOARSENATES OF SODIUM AND METALS OF THE MAIN SUBGROUP OF THE SECOND GROUP

Summary

The monoselenoarsenate of sodium $Na_3AsO_3Se \cdot 12H_2O$ was synthesized by the interaction of selenium with sodium arsenite in water solution. Hydrochemical



reaction was carried out in the inert (argon) medium. It was established that by the interaction of sodium monoselenoarsenate with acids (HCl , H_2SO_4), instead of the corresponding acid, tetraselenohexaoxide of tetraarsenic was obtained.

The interaction of sodium monoselenoarsenate with the main subgroup metals in the water solution was studied. It was shown that in this case nearly a quantitative yield of monoselenoarsenates of beryllium, magnesium and alkaline earth metals was obtained. Their composition and constitution were studied by chemical analysis and IR spectroscopy.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. *Махметов М.Ж., Горохова Л.Г.* Термическая устойчивость и растворимость арсенатов. Алма-Ата: Наука, 1988, 109 с.
2. *Демидов И.В.* В кн.: Достижения ветеринарной гельминтологии - в практику (под ред. Капанадзе К.С., Чубабрия И.Т.). Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1971, с. 14.
3. *Фрейдлина Р.Х.* Синтетические методы в области металлорганических соединений мышьяка. М.А. АН СССР, 1945, 180 с.
4. *Wienland R.F., Rumpf O.Z.* Anorg. Allgem. Chem., 1987, v. 42, 4, 68.
5. *Schmidt M., Wagerle R.R.* Anorg. Allgem. Chem., 1964, v. 330, 48, 6, 87.
6. Руководство по неограническому синтезу (под ред. Брауера Г.) М.: Мир, 1985, т. 2, с. 627.
7. *Полтавцев Ю.Т., Позднякова В.М.* О структуре стеклообразного As_2S_5 . Укр. физ. ж., 1973, т. 18, 4, 679-681.
8. *Ахметов Н.С.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1975, 435 с.
9. *Ewins E.J.* Chem. Soc., 1916, N135, p. 1355.
10. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1966, 975 с.

№ 541.135.3

ნ. შავჭავჭავაძე, ი. მისტიანაშვილი, ვ. შავჭავჭავაძე

სისხლის შრატში რკინის პოლაროგრაფული განსაზღვრის ახალი მეთოდობა

არაორგანული ნაერთების პოლაროგრაფული ანალიზისათვის განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს დამუხრეველებით განპირობებულ კატალოზურ დენებს, რომლებიც წარმოიქმნება პოლივალენტური იონების ამ მათი კომპლექსების თანაობისას [1-3]. დამუხრეველებით განპირობებული კატალოზური დენების გამოყენებით შეიძლება მნიშვნელოვნად დაეწიოს განსასაზღვრავი მიკროელემენტის შემცველობის ქვედა ზღვარი [4].

არსებობს რკინის ნაოგრაფული რაოდენობით განსაზღვრის საიმედო მეთოდების გარკვეული რიცხვი [5-8]. თანამედროვე პირობებში, სისხლის შრატში რკინის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის გამოყენებულია ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული მეთოდი, კომპლექსწარმოქმნელ რეაგენტად ბატოფენანტროლინის გამოყენებით [9]. ბატოფენანტროლინის გამოყენება მნიშვნელოვნად ზრდის ანალიზის მგრძობიარობას, მაგრამ თვით რეაგენტი ძვირადღირებული და დეფიციტური; სამუშაოდ მომზადებული ხსნარი საკმაოდ არასტაბილურია.

ლიტერატურაში არის მონაცემები რკინის განსაზღვრისათვის ტრიეთანოლამინის (ტმპ) გამოყენების შესახებ [10], მაგრამ პროცესის მექანიზმი და კინეტიკა არ არის შესწავლილი, ამიტომ ოპტიმალური პირობები არ არის დადგენილი. მონოეთანოლამინის (მმპ) შესახებ ანალიზური მონაცემები ლიტერატურაში ჩვენ ვერ ვხედავთ. ჩვენი შრომის მიზანს წარმოადგენდა ზუსტი და იმავდროულად იაფად ლიკრებული მეთოდის შემუშავება.

წარმოდგენილ სამუშაოში მოტანილია სისტემების $Fe(III)-NaOH$ – მმპ და $Fe(III)-NaOH$ – ტმპ-ის პოლაროგრაფული და დიფერენციალური ტევადობის მრუდები. რკინის იონების განსაზღვრის მიღწეული მგრძობიარობა ($1,0$ მკმოლ/ლ) სრულიად საკმარისია სისხლის შრატში რკინის განსაზღვრისათვის, რადგან ნორმაში სისხლის შრატში რკინის შემცველობა შეადგენს $14,3-26$ მკმოლ/ლ (კაცები) და $10,7 - 21,5$ მკმოლ/ლ (ქალები) და აგრეთვე რკინადეფიციტური ანემიის დროს, როდესაც სისხლის შრატში რკინის რაოდენობა კიდევ უფრო მცირეა.

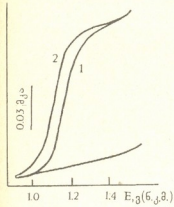
მასპერიმენტული ნაწილი

სამუშაოები ტარდებოდა ჰემატოლოგიისა და ტრანსფუზიოლოგიის ს/კ ინსტიტუტის ანემიების ლაბორატორიაში. სტუ-ს ელექტროქიმიურ წარმოებათა ტექნოლოგიის კათედრისთან თანამშრომლობით. ვიკლევდით რკინა (III)-ის შემცველობას პრაქტიკულად ჯანმრთელ და ანემიით დაავადებულ პაციენტთა სისხლის შრატში (სულ შევისწავლეთ 46 პირი).

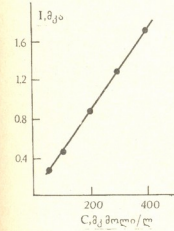
სამუშაოს ვატარებდით პოლაროგრაფებზე OH-105 (უნგრეთი) და ПУ-1 (გომელი). თერმოსტატირებულ უჯრედში, $25 \pm 0,1^{\circ}C$ ტემპერატურაზე. შედარების ელექტროდად ვიყენებდით ნაჯერი კალომელის ელექტროდს. ყველა პოტენციალი სამუშაოში მოყვანილია ამ ელექტროდის მიმართ. ანოდად ვიყენებდით პლატინის მავთულს, კათოდად – ვერცხლისწყლის მწვეთავ ელექტროდს. კაპილარის მახასი-

ათებლები ვერცხლისწყლის სვეტის 70 სმ სიმაღლისას და -0,5 ვოლტზე (ნაჭ. კალ. ელექტრ.) შეადგენს: $m = 1,26$ მგ/წმ, $t = 3,8$ წმ.

ვიყენებდით „ქს“ კვალიფიკაციის NaOH, „ქს“ კვალიფიკაციის მარილმჟავას, აზოტმჟავას და ქლორმჟავას დამატებით ორჯერ ვხდიდით, ვიყენებდით „ქს“ კვალიფიკაციის NaBrO₃. „ქს“ კვალიფიკაციის მონოეთანოლ და ტრიეთანოლამინს დამატებით ვხდიდით. 1,0 და 10,0 მკმოლი კონცენტრაციის რკინის მარილის Fe(NH₄)(SO₄)·12H₂O ხსნარებს ვამზადებდით 1,0 მილიმოლი რკინის ხსნარიდან და ვზავებდით 0,05 მოლი მარილმჟავით. ხსნარები მდგრაღია 2-3 კვირის განმავლობაში.



სურ. 1. პოლაროგრაფული დენები სისტემაში 10^{-4} მოლ/ლ Fe(III) + 0,01M NaOH + 0,01 მოლ/ლ მონოეთანოლამინის (1) და 0,01 მოლ/ლ ტრიეთანოლამინის თანაობისას (2), (1') - ფონის მრუდია



სურ. 2. ზღვრული დენის დამოკიდებულება Fe(III) იონების კონცენტრაციაზე ხსნარში 0,1 მოლ/ლ NaOH + 0,01 მოლ/ლ ტმპ.

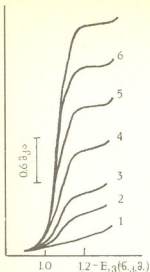
დამატებით ვხდიდით. 1,0 და 10,0 მკმოლი კონცენტრაციის რკინის მარილის Fe(NH₄)(SO₄)·12H₂O ხსნარებს ვამზადებდით 1,0 მილიმოლი რკინის ხსნარიდან და ვზავებდით 0,05 მოლი მარილმჟავით. ხსნარები მდგრაღია 2-3 კვირის განმავლობაში.

ყველა ექსპერიმენტში გამოყენებულია 2-ჯერ გამოხდილი წყალი. უჯრედში მოთავსებული ხსნარიდან ქანგბადს ვაძეგებდით ჰელიუმის გამოყენებით.

სისხლის შრატში რკინის განსაზღვრის ოპტიმალური პირობების დასადგენად შესწავლილ იქნა სისტემების Fe(III) - შეა - BrO₃⁻ NaOH და Fe(III) - ტმპ - BrO₃⁻ NaOH კინეტიკური და ადსორბციული მახასიათებლები.

როგორც ცნობილია, რკინის (III)-იონი მიეკუთვნება იონთა იმ ჯგუფს, რომლებიც განიშუბტებიან ვერცხლისწყლის ანოდური გახსნის პოტენციალებზე. ამიტომ მათი განსაზღვრა ვერცხლისწყლის ელექტროდზე ჩვეულებრივ პირობებში, შეუძლებელია. მაგრამ თუ Fe(III)-ის იონებთან ერთად ხსნარში შევიყვანთ ძლიერი კომპლექსწარმოქმნის უნარის მქონე ლიგანდს, მაშინ Fe(III)-ის განმუხტვის პოტენციალი გადაიწევს უარყოფითი პოტენციალების მიმართულებით და შეიძლება პოლაროგრაფულად მისი განსაზღვრა.

რკინის განსაზღვრის ოპტიმალური პირობების შესარჩევად შევისწავლეთ მისი პოლაროგრაფული ქცევა ბრომატ-იონის თანაობისას და მის გარეშე. სურ. 1-ზე მოტანილია რკინის (III) განმუხტვის პოლაროგრაფული მრუდები ტმპ და ტმპ-ის თანაობისას, როგორც სურ. 1-დან ჩანს, ტმპ-ის თანაობისას, რკინა (III) განიშუბტება უფრო უარყოფით პოტენციალებზე, ვიდრე ტმპ-ის თანაობისას. მამასა-დამე რკინის ტმპ-ური კომპლექსების მდგრაღობა უფრო მაღალია, ვიდრე რკინა (III)-ის ტმპ-ური კომპლექსებისა. ორივე შემთხვევაში ელექტროდ-დენის პროცესი დიფუზიური ხასიათისაა, რაზეც მიუთითებს ის, რომ ზღვრული დენის სიდიდის დამოკიდებულება ვერცხლისწყლის სვეტის სიმაღლისაგან \sqrt{h} სწორხაზოვანი ხასიათისაა ($lgi/lgh=0,5$). ზღვრული დენის დიფუზიურობა-

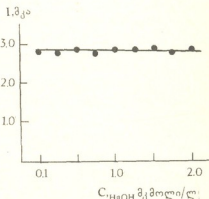


სურ. 3. კატალიზურ-პოლაროგრაფული დენები სისტემაში $\text{Fe(III)} + 0,1$ მოლ/ლ $\text{NaOH} + 0,1$ მოლ/ლ $\text{NaBrO}_3 + 0,01$ მოლ/ლ ტმპ. $C_{\text{Fe(III)}}$ მკმოლ/ლ 1 - 0, 2 - 0,2, 3 - 0,4, 4 - 0,8, 5 - 1,2, 6 - 1,6, 7 - 2,0

მატ-იონები ჟანგავს ორვალენტან რკინის იონებს, რომელიც მიიღება სამვალენტანი იონების აღდგენისას ვერცხლისწყლის ელექტროდზე. ანალიზური სურათი გვაქვს თუ ტრიეთანოლამინის ნაკვლად გამოვიყენებთ მონოეთანოლამინს.

სურ. 4-დან ჩანს, რომ ფონის ელექტროლიტის (NaOH) ცვლილება 10^{-2} -დან 2 მოლ/ლ-მდე პრაქტიკულად გავლენას არ ახდენს ტალღის სიმაღლეზე და ნახევარტალღის პოტენციალზე ($E_{1/2}$). ნატრიუმის ჰიდროქსიდის სამუშაო კონცენტრაცია ტოლია $0,1$ მოლ/ლ.

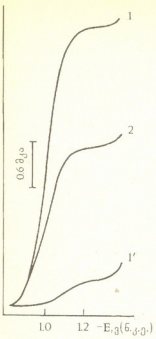
კატალიზური ტალღის სიმაღლე მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული მმპ-ისა და ტმპ-ის კონცენტრაციებზე, როგორც სურ. 5-დან ჩანს მმპ-ის კონცენტრაციის გაზრდით რკინის (III) აღდგენის ტალღის სიმაღლე მცირდება. მაქსიმალური კატალიზური ეფექტი გვაქვს 10^{-2} მოლ/ლ მმპ-ს შემცველობისას. ასეთივე სურათი გვაქვს ტმპ-ის თანაობისას. მმპ-ისა და ტმპ-ის ოპტიმალური კონცენტრაცია შეადგენს $0,01$ მოლ/ლ.



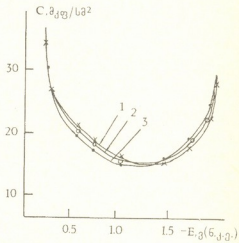
სურ. 4. NaOH -ის კონცენტრაციის გავლენა რკინის კატალიზურ დენებზე სისტემაში $\text{Fe(III)} + 0,1\text{M NaBrO}_3 + 0,01$ ტმპ + $\text{XM NaOH} \cdot C_{\text{Fe(III)}} = 2$ მკმოლ/ლ. $C_{\text{NaOH}} = 0,01 \pm 2$ მოლ/ლ.

ზე მეთოთიეებს აგრეთვე სწორხაზოვანი დამოკიდებულება დენის ძალებსა და რკინა (III)-ის კონცენტრაციის შორის, რაც შეინიშნება მკმოლ/ლ Fe(III) იონების ინტერვალში (სურ. 2). ეს დამოკიდებულება შეიძლება გამოყენებულ იქნას პოლაროგრაფული მეთოდით რკინის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის ხსნარებში. მაგრამ სისხლის შრატში Fe(III) იონების განსაზღვრისათვის ეს მგრძობიარობა საკმარისი არ არის.

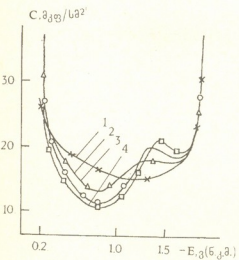
სურ. 3-ზე მოტანილია რკინის (III) იონების განმუხტვის პოლაროგრაფული მრუდები BrO_3^- იონის თანაობისას (სისტემა NaOH -ტმპ- BrO_3^- - Fe(III)), როგორც სურ. 3-დან ჩანს BrO_3^- იონის თანაობისას სისტემაში NaOH -ტმპ- Fe(III) ადგილი აქვს რკინის (III) კატალიზურ გამოყოფას. ბრომატ-იონის თანაობისას რკინის (III) განმუხტვის ტალღის სიმაღლე ორი რიგით იზრდება, რის გამოც შესაძლებელია ორი რიგით უფრო ნაკლები კონცენტრაციის რკინის განსაზღვრა, ვიდრე ეს შესაძლებელია კლასიკური პოლაროგრაფიით. მაშასადამე ტმპ-ის ხსნარებში ბრომატ-იონის თანაობისას წარმოიქმნება რკინის (III) კატალიზური ტალღა, რომლითაც შესაძლებელია რკინის მიკროგრამული რაოდენობების განსაზღვრა სხვადასხვა ობიექტებში, მათ შორის სისხლის შრატში. რკინის (III) იონების კატალიზური ტალღა განპირობებულია იმით, რომ ბრო-



სურ. 5. მშპ კონცენტრაციის გაყვანა რკინის კატალიზურ დენებზე სისტემაში 2 მკმოლ/ლ $Fe(III)+0,1$ მოლ/ლ $NaOH+0,1$ მოლ/ლ $NaBrO_3$ მშპ (მოლ/ლ): 1-0,01, 2-0,03, 1' - ფონი.



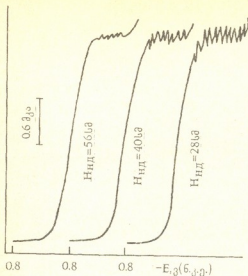
სურ. 6. C, E - მრუდები 0,1 მოლ/ლ $NaOH$ -ის ხსნარში მშპ დამატებისას (მოლ/ლ): 1-0, 2-0,01, 3-0,1.



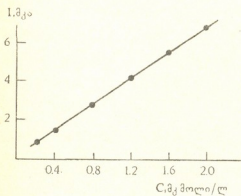
სურ. 7. C, E - მრუდები 0,1 მოლ/ლ $NaOH$ -ის ხსნარში ტშპ დამატებისას (მოლ/ლ): 1-0, 2-0,01, 3-0,05, 4-0,1.

იმის დასადგენად თუ რა მიზეზით არის განპირობებული კატალიზური ტალღის შემცირებამშპ-ისა და ტშპ-ის მაღალი კონცენტრაციების დროს, გადავიღეთ მშპ-ისა და ტშპ-ის დიფერენციალური ტევადობის მრუდები (სურ. 6, 7). მე-6 სურათზე წარმოდგენილია C, E - მრუდები $NaOH$ -ის წყალხსნარშიმშპ-ის დანამატების თანაობისას. როგორც სურ. 6-დან ჩანს, 0,1 მოლ/ლ კონცენტრაციის მშპ-ის დროსაც კი C, E - მრუდებზე კათოდური მაქსიმუმები არ შეინიშნება, ე.ი. მშპ-ის ადსორბცია ვერცხლისწალზე უმნიშვნელოა.

მე-7 სურათზე მოტანილია $NaOH$ -ის წყალხსნარში C, E - მრუდებიტშპ-ის თანაობისას. როგორც სურ. 7-დან ჩანს, ტშპ ადსორბირდება ვერცხლისწყლის ელექტროდზე. ტშპ-ის კონცენტ-



სურ. 8. რკინის კატალიზური ტალღის სიმაღლის დამოკიდებულება ვერცხლისწყლის სვეტის სიმაღლისაგან სისტემაში - 2 მკმოლ/ლ Fe(III)+0,1 მოლ/ლ NaOH+0,1 მოლ/ლ NaBrO₃+0,01 მოლ/ლ ტმპ.



სურ. 9. ზღერული კატალიზური დენის დამოკიდებულება Fe(III) იონების კონცენტრაციაზე, ხსნარში 0,1 მოლ/ლ NaOH+0,1 მოლ/ლ NaBrO₃+0,01 მოლ/ლ ტმპ.

რკინის ფოტომეტრული განსაზღვრის [9] შედეგები, როგორც ცხრ. 1-დან ჩანს სისხლის შრატში სხვადასხვა მეთოდით განსაზღვრული რკინის რაოდენობები ერთმანეთთან კარგ თანხმობაში არიან.

სისხლის შრატში რკინის (III) განსაზღვრის სგავსება ასეთია: 1,0 მლ შრატს ვათავსებთ კვარცის პატარა ჭიქაში. იმავე ჭიქაში შეგვყავს 1 მლ კონცენტრირებუ-

რაციის გაზრდით C, E - მრუდების მიწიმიუმეში ხდება დიფერენციალური ტევადობის შესაბამისი შემცირება. როგორც ვხედავთ, ტმპ-ის ადსორბციული აქტიურობა მნიშვნელოვნად განსხვავდება მმპ-ის ადსორბციული აქტიურობისაგან. ტმპ-ის კონცენტრაციის გაზრდით ტევადობა C, E - მრუდების მიწიმიუმეში მცირდება, ხოლო დესორბციის მაქსიმუმები გადაინაცვლებენ კათოდურ მხარეს. როგორც ტევადობის მონაცემებიდან ჩანს დამუხანგვლებით განპირობებული დენის შემცირებას მმპ და ტმპ-ის თანაობისას არა აქვს ადსორბციული ბუნება, ვინაიდან მმპ პრაქტიკულად არ ადსორბირდება ვერცხლისწყლის ელექტროდის ზედაპირზე (სურ. 6), ხოლო კატალიზური დენის შემცირება მნიშვნელოვანია (სურ. 5). დამუხანგვლებით განპირობებული დენის ქიმიურ ბუნებაზე მიუთითებს ის ფაქტი, რომ მისი სიმაღლე პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული ვერცხლისწყლის სვეტის სიმაღლეზე (სურ. 8). სურ. 8 მოტანილია კატალიზური ტალღა ტმპ-ის თანაობისას. ანალოგიური სურათი გვაქვს მმპ-ის დროსაც.

ელექტროდდენის რეპეტის ჩატარების ოპტიმალური პირობების გარკვევამ და ხაზოვანი დამოკიდებულების არსებობამ ტალღის სიმაღლესა და რკინის (III) იონების კონცენტრაციას შორის (სურ. 9) შესაძლებლობა მოგვცა შემოგვეთავაზა დამუხანგვლებით განპირობებული რკინის (III) განსაზღვრის პოლაროგრაფული მეთოდი.

ცხრ. 1-ში მოტანილია სისხლის შრატში რკინის (III) პოლაროგრაფული მეთოდით განსაზღვრის შედეგები, აქვეა მოცემული იმავე სისტემაში შედეგები, როგორც ცხრ. 1-დან ჩანს სისხლის შრატში სხვადასხვა მეთოდით განსაზღვრული რკინის რაოდენობები ერთმანეთთან კარგ თანხმობაში არიან.



ლი HNO_3 და 1 მლ 60%-იანი ქლორმჟავა. კვარცის ჭიქას ვათავსებთ სილის აბა-
ზანაზე და ვაცხელებთ; ხსნარი იღებს მურა შეფერილობას, მაგრამ 5 წთ-ის შემდეგ
ხსნარი ჭიქაში გამჟვრვალე ხდება. პროცედურას ვაგრძელებთ ხსნარის სრულ ამოღებამდე.
რობამდე. შემდეგ კვარცის ჭიქაში შეგვყავს 5 მლ ფონი ($0,1 \text{ მოლ/ლ NaOH} +$
 $+ 0,01 \text{ მოლ/ლ მმბ ან ტმბ} + 0,1 \text{ მოლ/ლ NaBrO}_3$). შერევის შემდეგ ხსნარს ვათავ-
სებთ პოლაროგრაფულ უჯრედში, განვბერავთ ინერტული გაზით (10-15 წთ) და
ვიღებთ პოლაროგრამას - 0,8 ვ-დან. შემდეგ უჯრედში შეგვყავს რკინის სტანდარ-
ტული ხსნარი იმ რაოდენობით, რომ რკინის ტალღის სიმაღლე გაორმაგდეს. ხსნარს
განვბერავთ 2-3 წთ და ვიღებთ პოლაროგრამას - 0,8 ვ-დან 1,2 ვ-მდე.

ცხრილი 1

პრაქტიკულად ჯანმრთელი ადამიანების სისხლის შრატში რკინის განსაზღვრის შედეგები
(განსაზღვრული პოლაროგრაფული და ფოტომეტრული [9] მეთოდებით)

პოლაროგრაფია, მკმოლ/ლ	ფოტომეტრია, მკმოლ/ლ
22,8	22,2
16,6	18,3
20,6	20,1
23,8	20,1
23,1	23,3
10,8	8,9
8,33	7,6
28,5	29,0
15,5	11,8
10,8	12,2

ანალიზისათვის ვიყენებთ დამატებების მეთოდს. ნიმუშებში რკინის რაოდენო-
ბის განსაზღვრისათვის ვიყენებთ ფორმულას:

$$C_x = \left[\frac{m_1 H_1 V_0 B}{(H_2 - H_1) V_1} - m_1 \right] : V,$$

- სადაც C_x - რკინის კონცენტრაცია, მკგ/ლ.
- m_1 - რკინის მასა, რომელიც ემატება მეორე პოლაროგრაფირების წინ, მკგ.
- m - საკონტროლო ხსნარში რკინის მასა, მკგ.
- H_1 - პირველი პოლაროგრაფირების დროს რკინის ტალღის სიმაღლე, მმ.
- H_2 - მეორე პოლაროგრაფირების დროს.
- V_0 - ნიმუშის გახსნით მიღებული ხსნარის საერთო მოცულობა, მლ³
- V_1 - პოლაროგრაფირებისათვის აღებული საცდელი ხსნარის მოცულობა, მლ³
- V - ნიმუშის მოცულობა (სისხლის შრატის მოცულობა), მლ³
- B - დამატებითი განზავების ჯერადობა

ჩატარებულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ ჩვენს მიერ შემუშავებული მე-
თოდისა ხასიათდება მაღალი მგრძობიარობით და ამავე დროს, როგორც ტექნი-
კურად, ასევე ლირებულების მიხედვით ადვილად მისაწვდომია, რაც გვაძლევს უფ-
ლებას გავუწიოთ მას რეკომენდაცია ფართო გამოყენებისათვის.

ავად. გ. მუხაძის სახ. პემატოლოგიისა და
ტრანსფუზიოლოგიის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

**НОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА В СЫВОРОТКЕ КРОВИ**

Резюме

Предложена новая высокочувствительная методика полярографического определения железа в сыворотке крови каталитическим током в присутствии моно-этанолamina.

N. SHAVGULIDZE, I. MESTIASHVILI, V. SHAVGULIDZE

**A NEW METHODIC OF POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF
FERROUS IN THE BLOOD SERUM**

Summary

A new, highly sensitive methodic of polarographic determination of ferrum in the presense of mono- and ethanolamin by catalytic current, is presented.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. *R. Brdicka, K. Wiesner*: Coll. Czechosl. chem. Communs. 1947, v. 12, p. 39-63.
2. *A. Blazek, J. Koryta*, Chem. Listy, 1953, v. 47, s. 26-32.
3. *J. Koryta, J. Tenygl*. Coll. Czechosl. chem. Communs, 1954, v. 19, p. 1590-1592.
4. *С.И. Ситкова, Ю.С. Милюский*. Ж. неорган. химии. 1967, т. 12, с. 633-637.
5. Методы анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1965.
6. Методы анализа химических реактивов и препаратов, Вып. 13. М.: ИРЕА. 1966.
7. *К.Б. Яцимирский*. Кипетические методы анализа. М.: Гохимиздат, 1963.
8. *И.Г. Шафран*. Сб.: Вещества особой чистоты и реактивы. Вып. 23: М.: Изд. ИРЕА. 1959. с. 88.
9. *G.S. Smith, W.H. Mc Curdy, H. Diehl* Analyst, 1952, 77, 418.
10. *Я. Гейровский, Я. Кута*. Основы полярографии. М.: Мир 1965. с. 508.
11. Методы анализа чистых химических реактивов. М.: Химия, 1984. с. 191.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.752'728.04

Т. Г. ЦИЦЦАДЗЕ, Т. Е. ХОШТАРИЯ

**СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ -
ИЗОМЕРНЫХ 2,3-ДИОКСО-2,3-ДИГИДРО-1Н-БЕНЗО[b]-
ТИОФЕН[3,2-f]- И 1,2-ДИОКСО-1,2-ДИГИДРО-1Н-БЕНЗО[b]-
ТИОФЕН[2,3-e]ИНДОЛОВ**

Возникнув еще при изучении химии красителей, химия индола, несмотря на огромное число работ в этой области, по-прежнему привлекает пристальное внимание химиков и фармакологов [1-3]. Интерес этот обусловлен поразительным многообразием физиологической активности, проявляемой довольно простыми по структуре производными индола.

К таковым можно отнести серотонин, выполняющий наряду с медиаторной и модуляторную (нейрогормональную) функции в ЦНС, триптофан - одну из незаменимых аминокислот, входящих в состав большинства белков, гетероауксин - природный фитогормон, один из важнейших регуляторов роста растений, мексамин - гормон эпифиза, индопан - стимулятор и антидепрессант и сильнодействующий галлюциноген - ДЛК (диэтиламид лизергиновой кислоты).

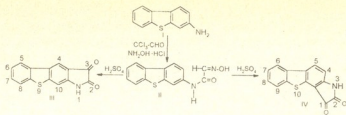
Среди производных индола особое внимание за последнее десятилетие стали уделять гетероциклической системе 1,2-диоксо-2,3-дигидроиндола, известного под общим названием икзгина. Толчком послужило открытие и внедрение в медицинскую практику теперь уже хорошо известного препарата митизазона (марборана) - β -тиосемикарбазона-1-метилизгина.

Препарат проявляет высокую специфичность действия: активен к таким вирусам группы оспы, как натуральная оспа, аластрим [4], кроличья оспа [5] и ряд других вирусов.

Митизазон успешно прошел испытания при эпидемиях оспы в Индии, Бразилии и ряде других стран [6].

С целью поиска новых лекарственных средств аналогичного действия нами впервые осуществлен синтез новой гетероциклической системы - изомерных 2,3-диоксо-2,3-дигидро-1Н-бензо[b]тиофен [3,2-f] и 1,2-диоксо-1,2-дигидро-1Н-бензо[b]тиофен [2,3-e]индолов, в молекуле которых одновременно совмещены две независимые друг от друга гетероциклические системы бензофурана и индола. Поводом послужил известный в литературе факт, что нередко совмещение в одной молекуле двух и более гетероциклических систем, каждая из которых с фармакологической точки зрения представляет определенный интерес, нередко приводит к усилению биологической активности соединения в том или ином направлении.

Синтез был осуществлен по нижесприводимой схеме:



Циклизацией изонитрозоацетамидодибензтиофена (II), полученного нами взаимодействием 3-аминодибензтиофена (I) с хлоральгидратом и солянокислым гидроксиламином, в условиях реакции Зандмейера [7, 8], получена смесь соответствующих изомерных аннелированных изатинов (III) и (IV). В качестве циклизующего агента была использована серная кислота.

Разделение изомеров осуществлялось последовательной обработкой щелочного раствора смеси соединений III и IV сперва уксусной кислотой до pH 3, а после удаления выпавших кристаллов, - обработкой фильтрата концентрированной соляной кислотой до pH 1. В первом случае выпадает соединение III (25%), во втором - соединение IV (60%).

В ИК спектре соединения II наблюдается полоса поглощения карбонильной группы в области 1680 см^{-1} . Полоса поглощения при 3300 см^{-1} указывает на присутствие NH группы в указанном соединении.

Полосы поглощения группы C=O в соединениях III и IV (1700 и 1720 см^{-1} соответственно) близки к соответствующей полосе в изатине.

К сожалению, из-за плохой растворимости соединений III и IV в этаноле снять их УФ спектры не удалось.

Отнесение сигналов ПМР соединений III и IV сделано на основе различия в мультиплетности сигналов индольной части молекул: наличия двух сигналов от слабо взаимодействующих п-протонов, в случае линейной молекулы (III), или наличия спектра системы АВ с характерной для о-протонов константой спин-спинового взаимодействия в случае ангулярного сочленения циклов (соединение IV).

В масс-спектрах изомерных аннелированных изатинов III и IV наблюдается интенсивный пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 253, а характер дальнейшей фрагментации, подтвержденный метастабильными переходами, не противоречит предлагаемому структурам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры поглощения измерены в этаноле на приборе "Specord-UV-vis". Измерения проводили в кюветах с толщиной слоя 1 см. Приведены значения λ_{max} (Ige).

ИК спектры сняты на спектрофотометре "UR-20" (в вазелиновом масле).

Спектры ПМР записаны в дейтерорастворителях на спектрометре "Varian CFT-20" с рабочей частотой 80 МГц. ХС измерены относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта с точностью 0,1 м.д., КССВ - с точностью 0,1 Гц.



Масс-спектр снят на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник, ток эмиссии катода - 1,5 мкА, ионизирующее напряжение - 50 эВ.

3-Изонитрозоацетамидодибензтиофен(II). К раствору 16,5 г (0,1 моль) хлоральгидрата в 240 мл воды последовательно прибавляют 260 г (0,8 моль) кристаллического сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 19,9 г (0,1 моль), 3-аминодибензтиофена (I), растворенного в 3 л воды с добавлением 20 мл конц. соляной кислоты и 22,3 г (0,32 моль) гидрохлорида гидроксилamina, растворенного в 100 мл воды. Смесь быстро нагревают до кипения и кипятят при постоянном перемешивании 2 часа, после чего реакционную массу охлаждают водой. Выпавшие кристаллы соединения (II) отсасывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход 24,3 г (90%). Т. пл. 213-215⁰С. ИК спектр: 3300 (NH), 1680 cm^{-1} (C=O). УФ спектр, λ_{max} (lgε): 235(4,41), 265(4,10), 285(4,15), 333 (4,05), 350 нм (4,00). Найдено, %: С 62,0; Н 4,0; N 10,4; S 11,6. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 62,2; Н 3,7; N 10,3; S 11,9.

2,3-Диоксо-2,3-дигидро-1Н-бензо[b]тиофен[3,2-f]индол (III) и 1,2-диоксо-1,2-дигидро-1Н-бензо[b]тиофен[2,3-e] индол(IV). 14,7 г (0,3 моль) 75% серной кислоты при 50⁰С и постоянном перемешивании небольшими порциями добавляют 13,5 г (0,05 моль) сухого 3-изонитрозоацетамидодибензтиофена II при температуре не выше 80⁰С. По окончании прибавления реакционную смесь нагревают еще 1 час при 80⁰С, затем медленно охлаждают и выливают на 10-12-кратное количество льда. Через 1 час осадок отфильтровывают и промывают водой. Сырой продукт суспензируют в 5-кратном количестве горячей воды и при перемешивании прибавляют 40%-ный раствор NaOH до полного растворения. Осторожно добавляют 12%-ную соляную кислоту до начала образования осадка. Осадок отфильтровывают и отбрасывают. К фильтрату осторожно прибавляют уксусную кислоту до pH 3 и оставляют на 0,5 часа. Выпавший осадок вновь отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Получают 2,5 г соединения III. Выход 20%. Т. пл. 294-296⁰С. ИК спектр: 3390 (NH), 3250 (NH...O=C), 1700 cm^{-1} (C=O). ПМР спектр: 11,22 м.д. (NH), 8,37 м.д.(4H), 8,12 м.д. (5H), 7,40 м.д. (6H), 7,49 м.д.(7H), 7,66 м.д. (8H), 7,11 м.д. (10H). $J_{4,10}=0,8$; $J_{6,7}=7,7$; $J_{7,8}=8,1$; $J_{5,6}=7,3$. Найдено, %: С 66,1; Н 2,8; N 5,8. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С66,4; Н2,7; N5,5; S 12,6.

Фильтрат после отделения веществ III подкисляют конц. соляной кислотой до pH 1 и оставляют на 1 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, тщательно промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Получают 7,59 г вещества IV. Выход 60%. Т. пл. 312-314⁰С. ИК спектр: 3400 (NH), 3260 (NH...O=C), 1720 cm^{-1} (C=O). ПМР спектр: 11,65 м.д. (NH), 6,93 м.д.(4H), 8,33 м.д. (5H), 8,19 м.д. (6H), 7,48 м.д. (7H), 7,66 м.д. (8H), 7,72 м.д.(9H). $J_{4,5}=8,1$; $J_{7,8}=7,3$; $J_{6,7}=7,2$; $J_{8,9}=8,3$. Найдено, %: С 66,2; Н 3,0; N 5,2. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 66,4; Н2,7; N5,5; S 12,6.



ახალი ჰეტეროციკლური სისტემების - იზომერული 2,3-დიოქსო-
2,3-დიჰიდრო-1H-ბენზო[*c*]თიოფენ[3,2-*f*]- და 1,2-დიოქსო-1,2-
დიჰიდრო-1H-ბენზო[*c*]თიოფენ[2,3-*e*]ინდოლების სინთეზი

რ ე ზ ი მ ე

ზანდმეიერის რეაქციის გამოყენებით მოწოდებულია ახალი ჰეტეროციკლური სისტემების 2,3-დიოქსო-2,3-დიჰიდრო-1H-ბენზო[*c*]თიოფენ[3,2-*f*]- და 1,2-დიოქსო-1,2-დიჰიდრო-1H-ბენზო[*c*]თიოფენ[2,3-*e*]ინდოლების სინთეზი. შესასწავლია მათი ზოგიერთი ფიზიკური და ქიმიური თვისებები.

T. TSINTSADZE, T. KHOSHTARIA

SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC SYSTEMS-ISOMERIC
2,3-DIOXO-2,3-DIHYDRO-1H-BENZO[*C*]-TIOPHEN[3,2-*F*]- AND
1,2-DIOXO-1,2-DIHYDRO-1H-BENZO[*C*]TIOPHEN[2,3-*E*] INDOLS

Summary

Using the Zandmayer reaction, synthesis of new heterocyclic systems 2,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-benzo[*c*]tiophen[3,2-*f*]- and 1,2-dioxo-1,2-dihydro-1H-benzo[*c*]tiophen[2,3-*e*]indols is presented.

Some physical and chemical characteristics have been studied.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Sugden J. K., Yoloye T. O.* Pharmaceutika Acta Helvetiae, 1978, v. 5, 374, p. 65-92.
2. *Суворов Н. И.* В кн.: Физиологически активные соединения. М.: 1977, с. 99-114 (Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 94).
3. *Суворов Н. И.* Журн. Физ-хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1976, т.21, с. 144-150.
4. *Bauer D. I., Sadler P. W.* Lancet, 1960, 1, 11; 10.
5. *Sheffield F. W., Bauer D. I., Stephenson S M.* Brit. J. Exp. Path., 1960, 41, 630.
6. *Грунев А. И.* Химико-фармацевтический журнал, 1970, с. 15; 1973, 5, с.22.
7. *Sandmeyer T.* Helv. Chim. Acta. 1919, v. 2, p. 230.
8. *Baker B. R.* J. Org. Chem., 1952, v. 17, p. 150.
9. *Muller M., Schmiedel R.* Acta Biol. med., Ger., 1965, v. 14, p. 158.



УДК 667.281

Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ, З. Э. ГЕЛИАШВИЛИ, М. Ш. ГАГОЛИШВИЛИ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ И АЗОПИГМЕНТОВ

Сфера применения синтетических красителей интенсивно расширяется [1]. С этим связан неослабевающий интерес многочисленных исследователей к изысканию, разработке синтеза новых и модернизации методов известных красителей, изучению их физико-химических свойств, что является предпосылкой создания синтетических красителей с комплексом планируемых свойств.

Известно, что в Грузии фактически отсутствует производство синтетических красителей, и хорошо развитая легкая промышленность республики пользуется купленными за валюту или кустарными красителями. В тоже время для малотонажного производства синтетических красителей, как известно, возможно использование гибкого технологического режима, и, следовательно, их промышленный синтез целесообразно планировать совместно с производством других важных продуктов тонкого органического синтеза, включающих фармакопрепараты, смазочные масла, гербициды и др.

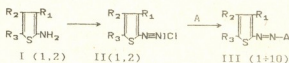
В обширную номенклатуру синтетических красителей и пигментов "вводятся" новые классы и подклассы красителей [2], в том числе кремнийсодержащие и иммобилизованные на природных гидросиликатах (силикагель, асбест, диатомит и др.) азокрасители и азокрасители [3-5].

Тиофенсодержащие красители занимают особое место в номенклатуре синтетических красителей. В тиофеновом кольце атом серы является как дополнительным электронодонором, так и специфическим заместителем, что оказывает значительное влияние на цвет азокрасителя и азокрасителя.

Настоящее исследование посвящено синтезу и изучению физико-химических и технических свойств новых тиофенсодержащих азокрасителей и азокрасителей, в том числе и активных красителей, содержащих ядро симметричного триазина [6].

Общая схема синтеза тиофенсодержащих азокрасителей и азокрасителей представлена на схеме А:

Схема А



где: $R_1=R_2=R_3=H$ - 2-аминотиофен (I.1); краситель - К: III (1+5); $R_1=R_2=NO_2$, $R_3=Br$ -2-амино-5-Br -3,4-динитротиофен (I.2); К: III(6+10).

Азосоставляющие -А: β-нафтол (1); Аш-кислота (2); N, N - диметиланилин (3); Р - кислота (4); индол (5).

Аналогично получены азокрасители III (11÷15), диазосоставляющей которых является 2-Br-3-амино-4-нитротиофен(I.3)

Для синтеза аминотиофенов I (1÷3) в качестве исходных продуктов использованы предварительно синтезированные соединения: 2-нитротиофен, 5-Br-2, 3, 4-тринитротиофен и 2-Br-3,4-динитротиофен [7, 8].

Строение промежуточных и целевых продуктов изучено и подтверждено комплексом различных физико-химических методов, включающих элементный и функциональный анализы, спектрометрические методы (УФ-СФ-26, ИК- UR-10, ПМР - Spectrospin). За ходом протекающих реакций и чистотой получаемых соединений следили методом ТСХ (Silufol UV-254). Красители очищали методом колоночной хроматографии (элюент-гексан: ацетон, 5:1).

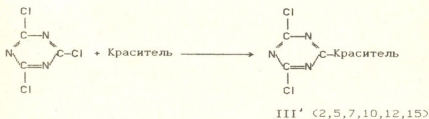
Полученные прямые и дисперсные азокрасители III (1÷15) характеризуются различными цветами и оттенками (желтые, красные, сиреневые, зеленые), высокой светостойкостью и хорошей стойкостью к различным видам мокрой обработки.

Некоторые физические и технические свойства полученных азокрасителей и азокрасителей приведены в табл. 1.

Окрашивание синтетических волокон проводилось известными методами [9].

Синтез тиофенсодержащих активных азокрасителей и азокрасителей (III') представлен на схеме Б:

Схема Б



где: Краситель -III(2, 5, 7, 10, 12, 15) тиофенсодержащие азокрасители; III' (2, 5, 7, 10, 12, 15) - активные азокрасители.

Синтез активных красителей (III') осуществлен взаимодействием щелочных растворов хлористого цианура с раствором тиофенсодержащих азокрасителей (III) при охлаждении до 0-4⁰С и интенсивном перемешивании в течение 3-4 часов.

Некоторые физические свойства полученных активных азокрасителей и азокрасителей приведены в табл. 2.

Синтезированные активные тиофенсодержащие азокрасители по своим химическим и техническим свойствам представляют самостоятельный интерес, так как дают высококачественные, в особенности стойкие к мокрой обработке выкраски некоторых природных и искусственных волокон.



Некоторые физические и технические свойства азокрасителей и азоксигментов

NN	Краситель	λ_{\max} нм, (ε)	Rf ^a	Устойчивость окраски к						
				свету	поту	H ₂ O	HCl 5%	NaOH 5%	EtOH	ац.
1	III.1	520 (3800)	0.676	5	5	5	5	5	4	4
2	III.2	560 (4380)	0.590	4	4	4	пур. ^б	гол. ^в	4	4
3	III.3	440 (1442)	0.675	5	4	5	пур. ^б	орж. ^в	4	4
4	III.4	520 (1976)	0.790	5	5	4	4	5	5	5
5	III.5	510 (1730)	0.580	5	4	4	фл. ^б	орж. ^в	4	4
6	III.6	590 (2182)	0.490	4	5	4	4	4	4	4
7	III.7	660 (2636)	0.590	4	4	4	4	4	5	5
8	III.8	580 (1009)	0.585	5	5	5	зел. ^б	фл. ^в	4	4
9	III.9	600 (1281)	0.600	4	4	4	4	4	4	5
10	III.10	630 (1899)	0.585	5	5	4	зел. ^б	гол. ^в	4	4
11	III.11	560 (1515)	0.680	6	5	4	5	5	4	4
12	III.12	600 (2046)	0.575	5	4	4	4	4	5	5
13	III.13	520 (2321)	0.640	5	4	5	фл. ^б	орж. ^в	4	4
14	III.14	560 (1897)	0.610	6	5	4	5	4	4	4
15	III.15	550 (2107)	0.770	5	5	5	4	4	4	4

а) элюент (бензол:эфир, 4:1)

б) при pH=4,5-5,2

в) при pH=8,5-10

Таблица 2

Некоторые физические и технические свойства активных азокрасителей и азоксигментов

NN	Активные красители	λ_{\max} нм, (ε)	Устойчивость окраски к						
			свету	поту	H ₂ O	HCl	NaOH	EtOH	ац.
1	III'.2	570 (5800)	6	5	5	5	5	4	5
2	III'.5	540 (3225)	5	4	5	4	4-5	5	5
3	III'.7	660 (3150)	6	5	5	4	4-5	5	4
4	III'.10	650 (4370)	6	5	5	5	5	5	5
5	III'.12	630 (3450)	6	5	5	4	4	4	5
6	III'.15	560 (3080)	5	5	5	4	5	5	5

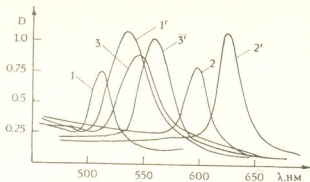


Рис. Электронные спектры поглощения синтезированных азокрасителей (I-III, 5, 2-III, 12, 3-III, 15) и активных красителей (I' - III', 5, 2' - III', 12, 3' - III', 15)

Синтезированные красители использованы для окрашивания природных (ХБ, лен, шерсть) и искусственных (вискоза) волокон. Представляет интерес применение указанных красителей для окрашивания поверхности природных гидросиликатов [10].

Экспериментальная часть

Синтез 2-аминотиофена (I, 1). К смеси 8 г (0,06 моля) 2-нитротииофена и 20 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 14,5 г гранулированного олова и 4 мл HCl ($\rho = 1,14$). Реакционную массу на водяной бане доводили до кипения и добавляли несколько капель HCl с поддержанием кипения смеси до получения прозрачной массы, затем пропускали H_2S для разрушения комплексной соли аминотиофена с хлорным оловом. Реакционную массу охлаждали и отфильтровывали. К фильтрату добавляли 10 мл 2N NaOH и избыток раствора испаряли. Оставшую массу перегоняли и продукт отделяли при $77-79^\circ C/1,47 \text{ kPa}$. Выход - 56-60%, $T_{\text{мин}} = 61-62^\circ C/0,133 \text{ kPa}$. Вычислено, %: C-48,48; H-5,05; N-14,13; S-32,35. Найдено, %: C-48,61; H-5,25; N-14,31; S-32,41. ИК, $\nu \text{ см}^{-1}$: 3480, 3370 ($C-NH_2$).

Синтез 2-Br-3-амино-4-нитротииофена (I, 3). 8 г (0,03 моля) 2-Br-3,4-динитротииофена растворяли в 35 мл теплой воды ($50^\circ C$). В полученную эмульсию при перемешивании приливали в течение 10 мин раствор 14 г $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 13 мл воды. Смесь охлаждали до $20^\circ C$ и перемешивали 2-3 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сырой продукт перекристаллизовывали из воды. Выход - 52-56%, $T_{\text{пл}} = 70-72^\circ C$. Вычислено, %: C-21,45; H-1,78; N-12,51; S-14,31; Br-35,67. Найдено, %: C-21,58; H-1,92; N-12,33; S-14,11; Br-35,28. ИК, $\nu \text{ см}^{-1}$: 3450, 3360 ($C-NH_2$), 1520, 1340 ($C-NO_2$).

Аналогично синтезирован 2-амино-5-Br-3,4-динитротииофен (I, 2). Данные элементного анализа согласуются с расчетными величинами.

Синтез тиофенсодержащего азокрасителя (III, 1). К охлажденному раствору 2 г (0,2 моля) 2-аминотиофена в 25 мл 2N раствора HCl прибавляли 5 мл 2N раствора $NaNO_2$ со скоростью, при которой температура реакционной



массы не превышает 5-10⁰С. Реакционную массу перемешивали в течение 20-30 мин. Конец диазотирования устанавливали пробой на йодкрахмальную бумагу. Избыток азотистой кислоты удаляли добавлением мочевины с прибавлением ацетата натрия достигали рН=5. К диазосоединению (II.1) по каплям добавляли приготовленный щелочной раствор 2,88 г (0,2 моль) 2-нафтола. Для поддержания щелочной реакции при необходимости добавляли и раствор щелочи. Реакционную массу перемешивали при охлаждении 2 ч; образующиеся кристаллы красителя (III.1) отфильтровывали, тщательно промывали водой и сушили при комнатной температуре. Выход - 60%. Вычислено, %: С-66,12; Н-3,96; N-11,02; S-12,61. Найдено, %: С-65,99; Н-10,91; N-10,91; S-12,57.

Азокрасители III (2÷5) получены аналогичным методом с использованием азосоставляющих (2÷5). Данные элементного анализа согласуются с расчетными величинами.

Синтез тиюфенсодержащего азокрасителя (III.6). К охлажденному 12,5 г ($\rho = 1.84$) H₂SO₄ добавляли 1г NaNO₂ при температуре до 30⁰С. Затем полученную смесь охлаждали (5⁰С) и медленно добавляли раствор 6,5 г пропионовой кислоты в 40 мл ледяной уксусной кислоты, так чтобы температура не превышала 15⁰С. Реакционную смесь охлаждали до 0⁰ и в течение 30 мин прибавляли при перемешивании и охлаждении 2,6 г (0,01 моль) 2-амино-5-Br-3,4-динитротиюфена. Реакционную массу перемешивали в течение 20-30 мин. Конец диазотирования устанавливали пробой на йодкрахмальную бумагу. Полученное диазосоединение (II.2) по каплям добавляли при перемешивании и охлаждении (0-5⁰С) к заранее приготовленному щелочному раствору 1,44 г (0,01 моль) 2-нафтола. Для поддержания щелочной реакции при необходимости добавляли 2N раствор щелочи. Реакционную массу перемешивали при охлаждении 2 ч; образующиеся кристаллы красителя (III.6) отфильтровывали, тщательно промывали водой и сушили при комнатной температуре. Выход - 56%. Вычислено, %: С-39,73; Н-1,67; N-13,24; S-7,58; Br-18,88. Найдено, %: С-39,56; Н-1,55; N-13,46; S-7,81; Br-18,90.

Азокрасители III(7÷10) и III(11÷15) получены аналогично с использованием соответственно диазосоставляющих I (2,3) и азосоставляющих (1÷5). Данные элементного анализа согласуются с расчетными величинами.

Синтез тиюфенсодержащего активного красителя (III'.7). Смесь (1,0 м.моля) динатриевой соли 2-(5-бром-3,4-динитро-2-гисенилазо)-2-гидрокси-8-аминонафталин сульфокислоты (III.7), 20 мл воды и 1 мл 1-процентного раствора препарата ОС-20 перемешивали при охлаждении до 0-2⁰С. Затем в интенсивно размешиваемый раствор вносили тонкий порошок 0,23 г (1,2 ммоль) хлористого цианура. Ацилирование (III.7) красителя вели при 3-4⁰С и рН 6-7, прибавляя в процессе реакции раствор соды. По окончании ацилирования (что устанавливается по постоянному, неизменяющемуся значению рН среды) массу выдерживали 20-30 мин и затем отфильтровывали от избытка хлористого цианура. Активный краситель из раствора при 3-4⁰С высаливали добавлением 3-3,5 г поваренной соли, в ряде случаев испаряли растворитель. Осадок активного красителя отфильтровывали и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 70-80⁰С/13,5 кПа. Выход - 50-60%. Вычислено,

%: C-25,84; H-0,63; N-14,18; S-12,18; Br-10,11; Cl-8,97. Найдено, %: C-25,84; H-0,77; N-14,30; S-12,26; Br-10,18; Cl-8,66.

Активные азокрасители III' (2, 5, 10, 12, 15) получены аналогичным способом с использованием соответственно азокрасителей III(2, 5, 10, 12, 15). Данные элементного анализа согласуются с расчетными величинами.

Грузинский технический университет

Поступило 01.02.1999

ბ. შირაკაძე, ზ. გელიაშვილი, მ. გაგოლიშვილი

თიოფენოვანი აზოსაღებებისა და აზოპიგმენტების სინთეზი და თვისებები

რეზიუმე

სინთეზირებულია ახალი დისპერსული და აქტიური აზოსაღებები, რომლებშიც თიოფენისა და ჩანაცვლებული თიოფენის რგოლი გამოყენებულია დიაზოკომპონენტად.

მიღებული აზოსაღებები და აზოპიგმენტები ხასიათდებიან ფერთა ფართო სპექტრითა და კარგი შუქმდევობით. აღნიშნულ საღებებთან შედარებით აქტიური საღებები განსაკუთრებულ მდგრადობას იჩენენ სველი დამუშავების მიმართ.

G. CHIRAKADZE, Z. GELIASHVILI, M. GAGOLISHVILI

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THIOPHENE CONTAINING AZO DYES AND PIGMENTS


Summary

The new thiophene containing disperse, direct and active azo dyes and pigments from diazo components containing thiophene or substituted thiophene rings, have been synthesized.

The obtained dyes and pigments are characterized by colour variety and light resistance. The active dyes are especially resistant to wet treatment compared to the above - mentioned dyes.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Ayangar N. R., Srinivasan K. V., Colourage, 1989, v. 36, p. 39-40.
2. Ворожцов Г. Н. Автореф. докт. дисс. М.: 1983, 41 с.
3. Chirakadze G. G., Apkhazava P. N., Karkusashvili T. G. Proceed. Acad. Sci. Georgia, 1992, v. 18, p. 38-43.

- 
4. *Мхеидзе Н. П., Анхазва П. Н., Чирикадзе Г. Г.* Изв. АН ГССР, серия хим., 1990, т. 16, 2, с. 98-103.
 5. *Чирикадзе Г. Г., Сагинашвили М. Г., Лонгурашвили Н. Т. А.* С. 1310413 СССР, БИ. 18, 15.05.87.
 6. *Степанов Б. И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984, с. 232-234.
 7. *Губен И.* Методы органической химии (Пер. с нем. под ред. А. Я. Берлина), М-Л.: ГНТИ хим. лит., 1949, т. 4, Вып. 1, Кн. 1, с. 275.
 8. *Blatt A. H., Gross N., Tristram W. J.* Org. Chem., 1957, v. 22, 12, p. 1588-1590.
 9. *Мельников Б. Р., Виноградова Г. И.*, Применение красителей. М.: Химия, 1986, с. 46-170.
 10. *Гелиашвили З. Э., Матиташвили Т. Р., Чирикадзе Г. Г.* Geor. Engineering News, 1998, 1(5), p. 49-52.

УДК 678.652

შ. რ. პაპავა, ნ. ს. დოხტურიშვილი, ნ. ა. მაისურაძე,
 გ. შ. პაპავა, ზ. შ. ტაბუკაშვილი, ნ. ი. ცომაია

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АМИНОПЛАСТА

На примере меламино-формальдегидного олигомера (МФО) изучены особенности механизма отверждения полимерных композиций аминокласта, содержащего диатомит. С этой целью были использованы методы динамической и изотермической термогравиметрии и ИК спектроскопии.

Известно, что отверждение МФО обусловлено наличием метилольных групп в молекулах олигомера. На первом этапе нами было изучено поведение полимерных композиций при динамическом нагревании в интервале температур 130-180⁰С. Содержание диатомита в композициях меняли от 20 до 80 масс.%. Результаты термогравиметрических исследований приведены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, масса как чистого олигомера, так и полимерных композиций, содержащих в своем составе от 20 до 80 масс. % диатомита, при нагревании на воздухе при 180⁰С, уменьшается на 10-17%.

Характер уменьшения массы в интервале температур 130-180⁰С различен. Так, например, потеря массы чистого олигомера начинается при

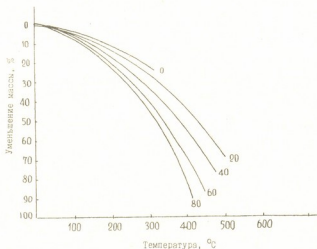


Рис.1 Термогравиметрические кривые полимерных композиций, содержащих диатомит и меламино-формальдегидный олигомер. Номер кривой соответствует содержанию диатомита в композиции (масс. %).



100⁰С и при нагревании до 180⁰С составляет 10 масс. %. Для композиций, содержащих 20-40 масс. % диатомита, уменьшение массы при температуре 180⁰С составляет 12-14 масс. %. Можно предположить, что уменьшение массы до 180⁰С в основном обусловлено процессами отверждения, который, по всей видимости, практически полностью заканчивается при 250⁰С. Однако при этой температуре параллельно с процессом отверждения имеют место процессы деструкции, интенсивность которых при последующем подъеме температуры значительно возрастает.

По данным термогравиметрического анализа, при нагревании чистого олигомера до 180⁰С уменьшение массы меньше, чем для диатомитсодержащих полимерных композиций и составляет 10%.

Следует отметить, что при динамическом нагревании на воздухе скорость уменьшения массы для всех композиций, а также и для чистого олигомера до 100⁰С существенно не изменяется, но при повышении температуры до 180⁰С, при увеличении в полимерной композиции содержания диатомита, уменьшение массы более интенсивное, и показатель уменьшения массы более высок, чем для чистого олигомера.

Таким образом, при исследовании методом динамического термогравиметрического анализа было показано, что температурный интервал, при котором наблюдается основное уменьшение массы, лежит в интервале температур 130-180⁰С. Поэтому изучение некоторых кинетических закономерностей и механизма химического процесса как для образцов чистого олигомера, так и диатомитсодержащих полимерных композиций было проведено при температуре 130, 150 и 180⁰С.

Термическое отверждение чистого МФО и его композиций с диатомитом было проведено в изотермических условиях в вакууме. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

Термическое отверждение в изотермических условиях в вакууме полимерных композиций аминоацета на основе диатомита и МФО

Содержание диатомита в композиции, масс. %	Степень превращения, %		
	130 ⁰ С	150 ⁰ С	180 ⁰ С
0	3,35	5,45	9,14
20	8,12	13,25	16,87
40	8,50	15,00	17,16
60	10,50	15,10	21,00
80	14,00	16,00	21,75

* В композиции использован немодифицированный (природный) диатомит. Время отверждения 10 мин.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при 130⁰С количество летучих продуктов для композиций, содержащих до 40 масс. % диатомита, одного порядка и составляет 8-8,5%. Влияние содержания диатомита на уменьшение массы незначительно, однако этот показатель по сравнению с чистым олигомером вдвое выше. При последующем увеличении содержания диатомита в композиции наблюдается увеличение выделения низкомолекулярных летучих продуктов с 8,5 до 14 масс. %. При этом можно

закл^ючить, что до 130⁰С в основном наблюдаются превращение метилольных групп и образование промежуточных продуктов конденсации, что также подтверждаются данными ИК-спектрометрических исследований. Исследованиями ИК спектров как чистого олигомера, так и композиций, нагретых при температуре 130⁰С, показано, что интенсивность полос поглощения, характерная для метилольных групп (при 1030 см⁻¹), значительно уменьшается и к концу отверждения они практически исчезают. Одновременно наблюдали увеличение интенсивности полос поглощения в области 1085 и 1110 см⁻¹, характерное для метилэфирных связей, образование которых обусловлено конденсацией метилольных групп.

В изотермических условиях при увеличении температуры отверждения до 180⁰С интенсивность уменьшения массы возрастает как для чистого олигомера, так и для диатомитсодержащих композиций и после 10 мин нагрева составляет ~9 и 16-22 % соответственно.

Процессы отверждения при 180⁰С, по-видимому, в основном обусловлены превращениями метилольных и метилэфирных групп с выделением низкомолекулярных продуктов реакции, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопических исследований: интенсивности полос поглощения в области 1085 и 1110 см⁻¹ уменьшаются и, наконец, практически полностью исчезают.

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

Поступило 25.11.1998

შ. კაკაბა, ნ. ღოზტუნიშვილი, ნ. მანუშაძე, ბ. კაკაბა,
ზ. თაბუკაშვილი, ნ. ცოგანი

ამინოკლასტის პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის შესწავლა

რ ე ზ ი უ მ ე

მელამინ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერებისა და დიატომიტის საფუძველზე მიღებულია კომპოზიციები და სხვადასხვა ტემპერატურაზე (130, 150 და 180⁰С) შესწავლილია ვაკუუმში მათი გამყარების პროცესი. ამ მიზნით გამოყენებულია დინამიური და იზოთერმული თერმოგრაფიმეტრიისა და იწ სპექტროსკოპიის კვლევის მეთოდები.

THE STUDY OF HARDENING PROCESS OF AMINOPLAST POLYMER COMPOSITIONS

Summary

On the example of melamino formaldehyde oligomers the peculiarities of the mechanism of hardening process of aminoplast polymer compositions containing diatomite have been studied under the vacuum in the temperature range of 130°, 150°, 180° C. Dynamic, isothermal, thermogravimetric and infra-red spectrometric methods of analysis were used.



№66 678.652

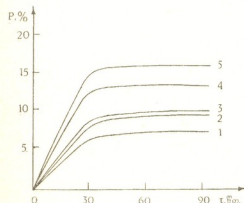
მ. კაპაბა, ნ. მანსურაძე, ნ. ფოტოქიძე, ბ. კაპაბა

მელამინო-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის უმცველი პოლიმერული კომპოზიციების გამოყენების პროცესის ზომიერების კინეტიკური კანონზომიერების შესწავლა

წარმოდგენილი ნაშრომი ეძღვნება მელამინო-ფორმალდეჰიდური პოლიმერული კომპოზიციის თერმული გამყარების პროცესის ზოგიერთი კინეტიკური კანონზომიერების შესწავლას.

პროცესი შესწავლილი იყო იზოთერმულ პირობებში, 3-ჯერ, 130-180°C ტემპერატურის ინტერვალში. პოლიმერულ კომპოზიციებში შემავსებლად გამოყენებული იყო არამოდულირებული, ბუნებრივი დიატომიტი. სურათებზე 1-3 მოცემულია კომპოზიციების გამყარების კინეტიკური მრუდები დროის ხანგრძლივობისაგან დამოკიდებულებით.

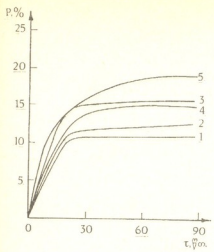
როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, ყოველ ტემპერატურაზე დროის გარკვეულ მონაკვეთში მიიღწევა მასის შემცირების მაქსიმალური მნიშვნელობა, რაც ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის პოლიკონდენსაციის მაქსიმალურ ხარისხს შეესაბამება. იზოთერმულ პირობებში გახურების შემდგომი გაზრდა აღარ იწვევს შესაბამისი მაჩვენებლების არსებით ცვლილებებს. სხვადასხვა ტემპერატურაზე მრუდების მკვეთრად გამოსახული ხასიათი, როგორც ჩანს, შეიძლება აიხსნას იმით, რომ ოლიგომერის გამყარების შედეგად ფერსდება წარმოქმნილი მაკრომოლეკულების მოძრაობა, რაც საერთოდ დამახასიათებელია ხისტი სტრუქტურის მქონე პოლიმერებისათვის. პოლიმერის მოლეკულების მოძრაობის უნარის მკვეთრი შემცირება შეინიშნება აგრეთვე ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთქმედებისას რეაქციის მიმდინარეობისას დაბალი გარდაქმნის ხარისხის დროსაც.



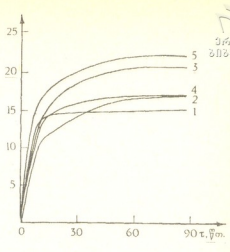
სურ. 1. მელამინო-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის კინეტიკური მრუდები 130°C-ზე, დიატომიტის შემცველობა, მას. %: 1 - 0; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60; 5 - 80.

მიღებული მონაკვეთების საფუძველზე შეიძლება გაუაყეთოთ გარკვეული დასკვნა, რომ ჩვეულებრივ პირობებში ამინოალდეჰიდური პოლიმერების სივრცითი სტრუქტურის ფორმირების დროს გადამწყვეტი როლი ენიჭება პოლიმერულ ჯაჭვებს შორის ურთიერთქმედების ძალებს. ფუნქციონალური ჯგუფების წვლილი სივრცითი ბადის წარმოქმნაში ქიმიური ბმების წარმოქმნის გზით შედარებით მცირეა.

როგორც კინეტიკური მრუდებიდან ჩანს, მასის შემცირება იზოთერმულ პირობებში გახურებისას მნიშვნელოვან სიდიდეს აღწევს 180°C-ზე და-



სურ. 2. მელამინო-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის კინეტიკური მრუდები 150°C-ზე. დიატომიტის შემცველობა კომპოზიციებში, მას. %: 1 - 0; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60; 5 - 80.



სურ. 3. მელამინო-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის კინეტიკური მრუდები 180°C-ზე. დიატომიტის შემცველობა კომპოზიციებში, მას. %: 1 - 0; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60; 5 - 80.

ბალ ტემპერატურაზე (130°C) ეს შემცირება მნიშვნელოვნად ნაკლებია. ეს თავისებურება, როგორც ჩანს, აგრეთვე დაკავშირებულია გამყარების პროცესის დროს წარმოქმნილი მაკრომოლეკულების მოძრაობის უნარის ცვლილებასთან. მართლაც, 130-180°C-ის ინტერვალში ოლიგომერის გახურების პროცესში მასის შემცირების ხასიათიდან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ამ დროს ძირითადად ადგილი აქვს ოლიგომერის სტრუქტურირებას ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთქმედებით ლიტერატურაში დღეისათვის არსებული მექანიზმის მიხედვით [1-3]. იზოაერმულ პირობებში კვლევის შედეგები გვიჩვენებენ, რომ სივრცითი პოლიმერის წარმოქმნა ამ მექანიზმით რეაქციის საწყის პერიოდში ძირითადად მიმდინარეობს 180°C-მდე, განსაკუთრებით ინტენსიურად 150-180°C ტემპერატურის ინტერვალში.

ოლიგომერის სტრუქტურირების პროცესის ინტენსიურობაზე გავლენას ახდენს კომპოზიციის შემადგენლობის ცვლილება. მიღებული შედეგები გვაძლევენ საშუალებას გავაყვითოთ დასკვნა იმის შესახებ, რომ კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობის ცვლილება, მელამინის მეთილოლწარმოებულის ერთიდაიგივე ფუნქციონალობის დროს, საბოლოოდ განსაზღვრავს სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნის სიჩქარეს. ამას ადასტურებს კომპოზიციის გამყარების შედეგები, როდესაც დიატომიტის შემცველობა არის მაქსიმალური - 80 მას.%, გარდაქმნის ხარისხი მაქსიმალურია.

ცხრ. 1 მოცემულია შესწავლილი პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის კინეტიკური პარამეტრები. კომპოზიციის თერმული გამყარების პროცესის სიჩქარის კონსტანტების გამოთვლისას პირველი რიგის განტოლებით აღმოჩნდა, რომ 130-180°C ტემპერატურაზე, პროცესის საწყის სტადიაზე, სიჩქარის კონსტანტები რეაქციის მიმდინარეობისას ინარჩუნებენ მუდმივ მნიშვნელობას.

ცხრილი

მელამინო-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერისა და დიატომიტის შემცველი პოლიმერული
 კომპოზიციების გამყარების პროცესის კინეტიკური პარამეტრები*

დიატომიტის შემცველობა კომპოზიცია- ში, მას. %	გარდაქმნის ხარისხი, %			თერმული გამყარების სიჩქარე, %/წთ მასის შემკირებისას %-მდე			K · 10 ⁻⁵ , წმ ⁻¹			E, კჯ/მოლი	A, ლ/მოლი წმ
				10 / 15							
	130°C	150°C	180°C	130°C	150°C	180°C	130°C	150°C	180°C		
0	7,72	11,10	15,12	0,08	0,12	1,47	3,47	9,12	25,27	11,59	0,6261 · 10 ⁻²³
				-	-	0,25					
20	10,08	12,74	16,86	0,11	0,56	1,07	4,42	9,79	18,95	5,08	0,5608 · 10 ⁻⁵
				-	-	0,27					
40	10,00	15,80	21,00	0,11	0,77	1,36	4,69	13,60	24,71	10,72	0,3960 · 10 ⁻²⁰
				-	0,49	1,35					
60	14,06	15,08	21,16	0,42	0,70	1,40	7,26	12,95	23,63	8,84	0,2411 · 10 ⁻¹⁵
				0,15	0,25	0,75					
80	16,18	19,28	22,52	0,52	1,28	1,60	9,24	20,04	28,83	8,27	0,1857 · 10 ⁻¹⁴
				0,50	0,53	1,63					

* კომპოზიციაში გამოყენებულია არამოდულირებული დიატომიტი.



სწორხაზობრივი დამოკიდებულება სიქარის კონსტანტის ლოგარიტმის ცვლილებისა შებრუნებული აბსოლუტური ტემპერატურისაგან მიუთითებს, რომ სიქარის კონსტანტები იცვლება არენიუსის გატოლების შესაბამისად. რეაქციის მძინარეობის პირველი რიგი დასტურდება აგრეთვე ტემპერატურის განხილულ ინტერვალში (130-180°C) $\frac{a}{a-x}$ -ის დროისაგან სწორხაზობრივი დამოკიდებულების შენარჩუნებითაც. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, ოლიგომერის გამყარების აქტივაციის ენერგია სხვადასხვა კომპოზიციისათვის შედარებით მცირეა, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ვარდაქმნის საწყის სტადიაზე განსაკუთრებით ინტენსიურად მიმდინარეობს გამყარების პროცესი ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთქმედების ხარჯზე რეაქციის დაბალმოლეკულური პროდუქტების (ძირითადად H₂O, CH₂O) გამოყოფით. ის ფაქტი, რომ გამყარების პროცესის აქტივაციის ენერგია სხვადასხვა კომპოზიციისათვის პრაქტიკულად ერთი რიგისაა, მიუთითებს იმაზე, რომ კომპოზიციაში დიატომიტის არსებობა არ ცვლის გამყარების პროცესის მექანიზმს, არამედ აქარებს გამყარების პროცესს, განსაკუთრებით მაშინ, როდესაც კომპოზიციაში მისი შემცველობა აღემატება 40 მას. %-ს.

დიატომიტის ფოროვანი სტრუქტურა შთანთქავს გამყარების პროცესის დროს წარმოქმნილ დაბალმოლეკულურ პროდუქტებს – წყალს და ფორმალდეჰიდს, რაც იწვევს რეაქციის წონასწორობის გადახრას მარჯვნივ – სტრუქტურირებული პროდუქტების წარმოქმნისაკენ. ამასთან შეინიშნება დიდი განსხვავება გამყარების სიქარეში 150-180°C ტემპერატურაზე. ასე მაგალითად, თუ სუფთა ოლიგომერისა და კომპოზიციებისათვის, რომლებიც შეიცავენ 40 მას. %-მდე დიატომიტს, 130°C-ზე გამყარების სიქარე 10%-მდე ვარდაქმნისას შეადგენს 0,08-0,11%/წთ-ს, დიატომიტის გავრდიტ 80 მას. %-მდე სიქარე იზრდება 0,52%/წთ-მდე. ტემპერატურის გავრდიტ 150-180°C-ზე ვარდაქმნის სიქარე შესაბამისად იზრდება 1,28-1,60%/წთ-მდე. 15%-იანი ვარდაქმნის დროს სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნის მიუხედავად, 60-80 მას. % დიატომიტის შემცველი კომპოზიციისათვის სიქარე 150-180°C-ზე შეადგენს 0,53-1,63%/წთ-ს. რეაქციის საწყის სტადიაზე ვარდაქმნის სიქარის განსხვავება, როგორც ჩანს, აიხსნება აგრეთვე დიატომიტის კატალიზური ბუნებით. ანალოგიური მოვლენა შემჩნეული იყო ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერული კომპოზიციისათვის, სადაც გამამყარებლად გამოყენებული იყო ალუმინი [4]. დიატომიტის ნაცვლად კომპოზიციაში სილიცაგელის შეყვანისას ვარდაქმნის სიქარე დაახლოებით 2-ჯერ ნაკლებია.

ასევე ვარდაქმნის ხარისხი დიატომიტის შემცველობის გავრდასთან ერთად იზრდება. 130°C-ზე 7,72%-დან (სუფთა ოლიგომერისათვის) 16,18%-მდე, როდესაც კომპოზიცია შეიცავს 80 მას. % დიატომიტს. 150-180°C-ზე ეს მაჩვენებლები შესაბამისად იცვლება 15,28-22,52%-მდე. დიატომიტის ნაცვლად სილიცაგელის გამოყენების შემთხვევაში ეს მაჩვენებელი შეადგენს 10,20%-ს.

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ რაც უფრო მაღალია გამყარების სიქარე, მით უფრო ნაკლებია აქტივაციის ენერგია.

ამრიგად, ჩვენს მიერ გამყარების პროცესის შესწავლის შედეგები გვიჩვენებს, რომ არამოდელირებული დიატომიტის გამოყენება მელამინო-ფორმალდეჰიდურ პოლიმერულ კომპოზიციებში ხელს უწყობს კომპოზიციების გამყარების პროცესს, აქარებს მას, მაშინ, როდესაც ამ მიზნით სხვა მინერალური, ან მისი მსგავსი სხვა არაორგანული შემავსებლების, გამოყენება გამყარების პროცესს ანელებენ და ახან-

გრძლივებენ. მიღებული შედეგები საფუძველს გვაძლევს, რათა რეკომენდებული იქნას არამოდულირებული დიატომიტის გამოყენება ამინოალდეჰიდურ პოლიმერულ კომპოზიციებში. ამასთან, კომპოზიციების შემადგენლობაში შეყვანილია მათი გამოყენება 80 მას.%-მდე.

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, რომელიც დაფინანსებული იყო აკადემიის გრანტით № 10.2.

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

შემოსულია 05.10.1998

И.П. ПАПАВА, Н.А. МАЙСУРАДЗЕ, Н.С. ДОХТУРИШВИЛИ,
Г.П. ПАПАВА

**ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ
МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ ОЛИГОМЕР**

Резюме

Изучены некоторые кинетические закономерности процесса термического отверждения полимерных композиций, содержащих меламиноформальдегидный олигомер и диатомит, в изотермических условиях, в интервале температур 130-180⁰С. Определены кинетические параметры процесса: константа скорости, порядок реакции, энергия активации, фактор вероятности. При наличии в полимерной композиции диатомита механизм процесса не изменяется, увеличивается лишь скорость и глубина отверждения (при содержании в ней более 40 масс.% диатомита).

SH. PAPAVA, N. MAISURADZE, N. DOKHTURISHVILI,
G. PAPAVA

**THE STUDY OF SOME KINETIC REGULARITIES OF THE HARD-
ENING PROCESS OF POLYMER COMPOSITIONS CONTAINING
THE MELAMINE-FORMALDEHYDE OLYGOMER**

Summary

Some kinetic regularities of the thermal hardening process of polymer compositions containing melamine-formaldehyde oligomer and diatomite have been studied in isotherm conditions in the temperature range of 130-180⁰С.

The kinetic parameters of the process: maturity constant, order of reactions, activation energy, and probability factor have been defined.

If the polymer composition contains diatomite in amounts of more than 40% of the whole mass, the mechanism of the process does not change, and only an increase in the hardening speed and the depth is observed.

ՎՃՅՈՆՆԵՐՆԵՐ - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *В. Виршица, Я. Бжезиньский*. Аминопласты. М.: Химия, 1973.
2. *H.P. Wohmsiedler*, Fnd. Eng. Chem., 1953, 45, 2307.
3. *А.Ф. Николаев*. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л.: Химия, 1964.
4. *В.А. Сергеев*. Докт. дис. М., ИГиОС АН СССР, 1970, 465 с.



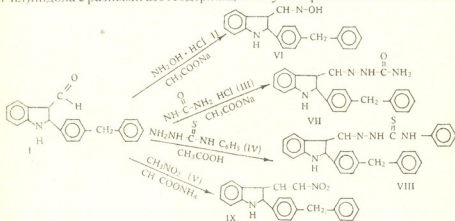
УДК 547.759.25

И. Ш. ЧИКВАИДZE, Ш. А. САМСОНИЯ, Т. Г. НАРИНДОШВИЛИ
**РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ 3-ФОРМИЛ-(2-ДИФЕНИЛ-
 МЕТАН-4-ИЛ)ИНДОЛА**

Среди производных 2-фенилиндола обнаружено множество соединений, которые проявляют полезные свойства [1, 2].

Целью настоящего исследования является изучение химических свойств 3-формилпроизводных 2-фенилиндола [3], а также поиск новых веществ с потенциальной физиологической активностью [4].

Нами осуществлены реакции конденсации 3-формил-2-(дифенилметан-4-ил)индола с разными азотсодержащими нуклеофилами и С-Н кислотами.



Конденсацию соединения (I) с гидрохлоридом гидроксилamina (II) проводили при pH 4,5-5. Продукт представлял смесь двух геометрических изомеров. При использовании колоночной хроматографии удалось выделить преобладающий в смеси антиизомер.

Продукты конденсации с семикарбазидом (III) и 4-фенилиносемикарбазидом (IV) очищали на хроматографической колонке. Попытки конденсации альдегида (I) с анилином и разными производными фенилгидразина, а также с С-Н кислотами не увенчались успехом из-за осложнений, связанных с побочными реакциями. Во всех случаях образуются многокомпонентные смеси, из которых нам не удалось выделить целевые продукты. Исключение составляет реакция с нитрометаном (V) в присутствии сухого $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Продукт получали с 75%-ным выходом.

Строение продуктов конденсации (VI-IX) доказано с помощью ИК-, УФ-и ПМР-спектральных данных.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры - на спектрофотометре Specord в этаноле, спектры ПМР - на

УДК 547.759.25

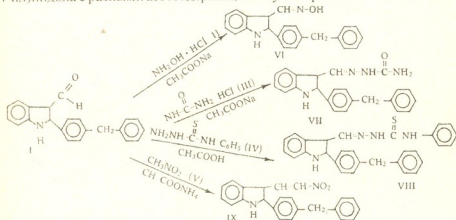
И. Ш. ЧИКВАИДZE, Ш. А. САМСОНИЯ, Т. Г. НАРИНДОШВИЛИ

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ 3-ФОРМИЛ-(2-ДИФЕНИЛ- МЕТАН-4-ИЛ)ИНДОЛА

Среди производных 2-фенилиндола обнаружено множество соединений, которые проявляют полезные свойства [1, 2].

Целью настоящего исследования является изучение химических свойств 3-формилпроизводных 2-фенилиндола [3], а также поиск новых веществ с потенциальной физиологической активностью [4].

Нами осуществлены реакции конденсации 3-формил-2-(дифенилметан-4-ил)индола с различными азотсодержащими нуклеофилами и С-Н кислотами.



Конденсацию соединения (I) с гидрохлоридом гидроксиламина (II) проводили при pH 4,5-5. Продукт представлял смесь двух геометрических изомеров. При использовании колоночной хроматографии удалось выделить преобладающий в смеси антиизомер.

Продукты конденсации с семикарбазидом (III) и 4-фенилосемикарбазидом (IV) очищали на хроматографической колонке. Попытки конденсации альдегида (I) с анилином и различными производными фенилгидразина, а также с С-Н кислотами не увенчались успехом из-за осложнений, связанных с побочными реакциями. Во всех случаях образуются многокомпонентные смеси, из которых нам не удалось выделить целевые продукты. Исключение составляет реакция с нитрометаном (V) в присутствии сухого CH₃COONH₄. Продукт получали с 75%-ным выходом.

Строение продуктов конденсации (VI-IX) доказано с помощью ИК-, УФ-и ПМР-спектральных данных.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры - на спектрофотометре Specord в этаноле, спектры ПМР - на

спектрофотометре Bruker AM-400, внутренний стандарт ТМС.

Контроль за ходом реакций и чистотой соединений, а также определение значений R_f проводили на пластинках Silufol UV-254. Для очистки веществ применяли жидкостную хроматографию на колонке. В качестве сорбента использовали силикагель с размерами частиц 100-250 мк.

Оксим-2-(дифенилметан-4-ил)индол-3-карбальдегида (VI) (смесь син и антиизомеров). В раствор 0,2 г (0,6 ммоль) альдегида (I) в смеси 20 мл этанола и 15 мл диоксана при перемешивании вносят 0,35 г (5 ммоль) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и доводят pH раствора до 4,5-5 прибавлением концентрированного водного раствора CH_3COONa , продолжая перемешивание, оставляют на 5 ч при комнатной температуре. Реакционную массу выливают в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Получают 0,15 г вещества (VI) (74%). При ТСХ исследовании оно (VI) дает два одинаковых пятна. При колоночном хроматографировании (гексан:эфир, 4:1) удается выделить преобладающий антиизомер R_f 0,66, гексан-эфир, 1:2, т. пл. 222-224⁰С. Для смеси изомеров: т. пл. 193-194⁰С, ИК спектр, см^{-1} : 3420(NH), 3150-3250 ш.п. (OH), 1620 см^{-1} (C=N); УФ спектр, λ_{max} нм (lg ϵ): 209(4,49), 260(4,43), 316(4,14) Найдено, %: С 80,94; Н 5,59; N 8,55. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 80,98; Н 5,52; N 8,59. Спектр ПМР антиизомера: δ , 6,8(Н,с, NH), 8,04(Н, д, 4-Н; $I_{45}=7,21$ Гц); 7,10(Н, т, 5-Н); 7,19(Н, т, 6-Н); 7,22... 7,43 (8Н, м, 7-Н, ВН, C_6H_5); 10,71 (Н,с, OH); 7,50(2Н, д, АН), 8,23(Н,с, СН); 4,01(2Н,с, CH_2).

Семикарбазон 2-(дифенилметан-4-ил)индол-3-карбоксальдегида (VII). В фарфоровой ступке тщательно растирают смесь 1 г (9 ммоль) гидрохлорида семикарбазида (III) и 1 г безводного CH_3COONa (12 ммоль) до появления легкого запаха CH_3COOH . Полученную массу смешивают с 10 мл абсолютного этилового спирта, кипятят 10 мин и фильтруют. К фильтрату добавляют 0,2 г (0,6 ммоль) альдегида (I) и кипятят еще 45 мин, охлаждают и выливают в 50 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и очищают на колонке (эфир-гексан, 50:1). Получают 0,16 г (VII) (69%). R_f 0,53 (эфир). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 132-133⁰С. ИК спектр, см^{-1} : 3470 (NH, индолы), 3200 ш.п. (NH_2), 1680 (C=N), 1590 см^{-1} (CO). УФ спектр, λ_{max} нм (lg ϵ): 207 (4,56), 238(4,26); 274(4,26) пл, 282(4,29); 328(4,19). Найдено, %: С 74,70; Н 5,45; N 15,10. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 75; Н 5,43; N 15,22.

2-(Дифенилметан-4-ил)индол-3-карбоксальдегида-4'-фенилтиосемикарбазон(VIII). Суспензию 0,31 г (1 ммоль) альдегида (I) и 0,167 г (1 ммоль) 4-фенилтиосемикарбазида (IV) в 25 мл этанола кипятят 3 ч в присутствии 2-3 капель лед. уксусной кислоты. Растворитель упаривают до 10 мл, выпавшие кристаллы отфильтровывают и очищают на колонке (гексан-эфир, 2:1). Получают 0,19 г (VIII) (41%). Кристаллы - желтые. Т. пл. 205-206⁰С, R_f 0,48 (гексан-эфир, 1:1). ИК спектр, см^{-1} : 3400(NH, индолы), 3320(=N-NH); 1590 (C=N); 1380 см^{-1} (C=S). УФ спектр, λ_{max} нм (lg ϵ): 208 (4,76); 242(4,48); 298(4,42); 358 (4,45). Спектр ПМР: δ , 11,93 (Н,с, NH); 8,33(Н, д, 4-Н, $I_{45}=7,96$ Гц); 7,19(Н, т, 5-Н); 7,24 (Н, т, 6-Н); 7,56(Н, д, 7-Н); 7,63 (2Н, д, АН, $I_{\text{AB}}=8,4$ Гц); 7,57 (2Н, д, ВН); 7,28... 7,49(ОН, м, 2 C_6H_5); 11,55(1,с, NH-C=S); 9,54 (Н,с, NH-Ph); 8,55(Н,с, СН); 4,04(2Н,с, CH_2). Найдено, %: С 75,42; Н 9,03; N 12,15. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 75,65; Н 9,09; N 12,17.

3-Нитровинил-2-(дифенилметан-4-ил)индол(IX). К смеси 0,15 г (0,5 ммол) альдегида (I) и 0,08 г (I ммол) сухого $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ приливают 5 мл нитрометана (V) и кипятят 2 часа, периодически встряхивая. Оставляют в холодильнике на ночь, выпавшие оранжевые кристаллы отфильтровывают, промывают в небольшом количестве спирта, потом водой и сушат. Получают 0,12 г (75%) продукта, т.пл. 229-230°C; R_f 0,52 (гесан-эфир, 1:2). ИК спектр, cm^{-1} : 3380 (NH); 1620 (C=C); 1385 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр, λ_{max} нм (lgε): 210 (4,57); 261 (4,49); 318 (4,13). Найдено, %: C 77,31, H 5,12, N 7,34, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 77,97; H 5,08; N 07,91.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахидшвили

Поступило 15.05.1999

ი. ჩიკვაიძე, შ. სამსონია, თ. ნარინდოშვილი

**3-ფორმил-(დიფენილმეთან-4-ილ)ინდოლის კონდენსაციის
რეაქციები**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია 3-ფორმил-(დიფენილმეთან-4-ილ)ინდოლის კონდენსაციის რეაქციები ზოგიერთ აზოტშემცველ ნუკლეოფილებთან და C-H შეყვებთან. სინთეზირებული კონდენსაციის პროდუქტების სტრუქტურა დამტკიცებულია IR, UV და პმრ-სპექტრული მონაცემების საფუძველზე.

I. CHIKVAIDZE, SH. SAMSONIYA, T. NARINDOSHVILI
**THE CONDENSATION REACTIONS
OF 3-FORMIL-2-(DIPHENYLMETHANE-4-YL)INDOLE**

Summary

The condensation reactions of 3-formil-2-(diphenylmethane-4-yl)indole with some nitrogencontaining nucleophiles and C-H acids have been investigated. The structure of the synthesized condensation products have been proved on the basis of IR, UV and PMR spectra data.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Agarwal R., Agarwal Ch., Kumar B. Pharmacol. Res. Commun., 1984, v. 16, N8, p.831.
2. Von Angerer E., Strohmeier J. Cancer Treat. Rev., 1984, Bd. 11(Suppl. A), s. 147.
3. Narindoshvili T., Chikvaidze I., Samsoniya Sh. Bull. Georg. Acad. of Sciences, 1988, v. 157, N1, p. 64.
4. Agrawal A. K., Rastog V. K., Parmar S. S. J. Heterocyclic Chem., v. 15, p.677.



შპა 665 66:547 9 12

ნ. ხმეჭყრიანი, ი. ელილავიძე, ბ. ხიტინი

საპარტვილოზ ნავთობების მიზანშეწონილი ათვისების ფორმირ- თი პარამეტრები

საქართველოს მცირედეტეიანი ნავთობების მიზანშეწონილი და რაციონალური ათვისების გზების ძიება ძვირფასი და დეფიციტური პროდუქტების მიღების მიზნით აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს. ამ მიმართულებით ჩატარებული კვლევების შედეგების პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობა მნიშვნელოვანდ გაიზარდა ქართულ-ამერიკული ნავთობგადამამუშავებელ ქარხანაში საქართველოს ნავთობების დამოუკიდებლად გადამამუშავების შედეგად.

სტატიაში განხილულია საქართველოს ნავთობებიდან მრავალმხრივი გამოყენების ნავთობური გამხსნელების ე.წ. „ნეფრასების“ მიღების პერსპექტიულობა და მიზანშეწონილობა.

ნავთობური გამხსნელები ფართოდ გამოიყენება მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში: რეზინის წარმოებაში – სხვადასხვა დანიშნულების წებოების მისაღებად, ნავთობგადამამუშავებელ მრეწველობაში – სელექტურ გამხსნელებად, ლაქ-საღებრების წარმოებაში, მცენარეული და ცხოველური ცხიმების, სურსათოვანი და სამკურნალო ნივთიერებების ექსტრაგირებისათვის, ტანსაცმლის ქიმიურ წმენდაში და სხვა [1, 2].

სხვადასხვა დანიშნულების გამხსნელებს ძირითადად ლებულობენ ნავთობის მსუბუქი ფრაქციების (30-200°C) რეაქტივობით და წარმოადგენენ ვიწრო ტემპერატურულ ინტერვალში მდულარე ნახშირწყალბადა ნარევეს. გამოყენების სფეროს შესაბამისად გამხსნელს უნდა ახასიათებდეს მალალი (რიგ შემთხვევებში – სელექტური) ხსნადობის უნარი, მოთხოვნილებს შესაბამისი აორთქლებლობა, უჯერი და გოგირდნერტების მცირე შემცველობა, დაბალი ტოქსიკობა და სხვ. გამხსნელების მისაღებად ყოფილ საბჭოთა კავშირში ძირითადად იყენებდნენ მანგიშლაკის, სტავროპოლის, დადესტნის მცირეგოგირდოვან ნავთობებს, რაც განპირობებული იყო მათი ნივთიერი შედგენილობით და ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლებით [1].

ჩვენს ლაბორატორიაში ჩატარებული კვლევების საფუძველზე დადგინდა, რომ საქართველოს ნავთობები, მათ შორის – სამგორის, ნინოწმინდის და რუსთაფის – მიეკუთვნებიან პარაფინული ბუნების, მცირეგოგირდოვან ნავთობებს, მსუბუქი ფრაქციების მალალი შემცველობით (30-35%) [3-6]. არსებული მონაცემების გათვალისწინებით ჩვენ მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ შეგვესწავლა აღნიშნული ნავთობებიდან სხვადასხვა დანიშნულების ნავთობური გამხსნელების მიღების შესაძლებლობა.

ნავთობების გამოხდა ლაბორატორიულ პირობებში ხორციელდებოდა APH-2 ტიპის აპარატზე. ცხრ. 1 მოყვანილია შესწავლილი ნავთობების 30-200°C ინტერვალში მდულარე ფრაქციების გამოსავალი და ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები. ამავე ცხრილში შედარებისათვის მოყვანილია მანგიშლაკის ნავთობიდან მიღებული დისტილატის მახასიათებლები [1]. მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ სა-



ქართველოს ნავთობები ხასიათდებიან მსუბუქი ფრაქციების მაღალი შემცველობით. მანგიშლაკის და საქართველოს ნავთობებიდან მიღებული დისტილატების ხასიათებლების შედარება ნათელყოფს, რომ ნივთიერი და ფრაქციული შემადგენლობით, გოგირდის, ფაქტიური ფისების შემცველობით და სხვა მახასიათებლებით პრაქტიკულად არ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან (ცხრ. 1), რაც საფუძველს გაძლევს დავასკვნათ, რომ შესწავლილი ნავთობების გამოყენება ნავთობური გამხსნელების მისაღებად მიზანშეწონილი და პერსპექტიულია.

ცხრილი 1

საქართველოს ნავთობებიდან მიღებული მსუბუქი ფრაქციების მახასიათებლები

მახასიათებლები	გამოსავალი ნავთობები			
	მანგიშლაკი	სამგორი	ნინოწმინდა	რუსთავი
მსუბუქი ფრ. (30-200), °C				
გამოსავალი, %	-	38	34	70
სიმკვრივე 20-ზე, გ/სმ ³	0,716	0,728	0,725	0,720
ფრაქციული შედგენილობა:				
დუდილის საწყისი ტემპერატურა, °C				
10% იხდება	35	30	32	28
50% იხდება	70	70	71	65
90% იხდება	100	92	95	92
90% იხდება	160	175	168	178
დუდილის საბოლოო ტემპერატურა, °C	180	200	200	200
გვეფუერი ნახშირწყალბადური შედგენილობა, %				
პარაფინული	64,4	62,9	63,2	64,5
ნაფტენური	28,3	30,2	26,7	22,3
არომატული	7,3	6,9	11,1	13,2
ნაჭერი ორთქლის წნევა, მმბ	0,05	0,05	0,052	0,053
მჟაური რიცხვი, მგ/100 მლ	0,15	0,13	0,12	0,15
შემცველობა, % (მასს):				
ფაქტიური ფისების	1,0	0,08	0,8	0,7
გოგირდის	0,015	0,02	0,015	არ შეიკვს
იოდის რიცხვი, გ/100 გ	0,9	0,8	0,85	0,78

*) განსაზღვრულია ანილინის მეთოდით

ცნობილია რომ სხვადასხვა დანიშნულების გამხსნელებს ახასიათებთ დუდილის განსხვავებული ტემპერატურული შუალედი. მაგალითად ნეფრასი -H4 30/80 გამოიხდება 30-80 °C, ნეფრასი -C₂ 80/120 - 80-120 °C, ნეფრასი -C4 150/200 - 150-200 °C შუალედებში და ა.შ. აქედან გამომდინარე საჭიროდ ჩავთვალეთ დაგვედგინა სხვადასხვა დანიშნულების გამხსნელების გამოსავლიანობა შესწავლილი ნავთობებიდან და შეგვეფასებინა მიღებული პროდუქტების მახასიათებლების შესაბამისობა სტანდარტის (გოსტ) მოთხოვნებთან. ნავთობებიდან მიღებული ფრაქციების დაყოფა ვიწრო ტემპერატურულ დისტილატებად განხორციელდა APH-2 ტიპის დანადგარზე, მათი მახასიათებლები კი განისაზღვრა სტანდარტული მეთოდებით (ცხრ. 2). მიღებული მონაცემებიდან ჩანს, რომ პეტროლუინის ეთერის ფრაქციის მაღალი შემცველობით გამოირჩევა რუსთავის ნავთობი (15%), შედარებით



დაბალი გამოსავლით ხასიათდება ნინოწმინდას (8,5%) და სამგორის (6,5%) ნავთობები. გამხსნელის BP-1 მაღალი გამოსავლით რუსთავის (31,5%), უაიტკრიტის მაღალი გამოსავლით (15,3%) კი ნინოწმინდას ნავთობები გამოირჩევა.

ცხრილი 2

ნავთობური გამხსნელების გამოსავალი სამგორის, ნინოწმინდას და რუსთავის ნავთობებიდან

ნავთობური გამხსნელები	გამოსავალი %		
	სამგორი	ნინოწმინდა	რუსთავი
1. პეტროლეინის ეთერი (32-80°C) [Heფpac Π4-30/80]	6,5	8,5	15,0
2. გამხსნელი რეზინის მრეწველობისათვის, BP-1 „გალოზა“ [Heფpac C2 80/120]	18,3	5,3	31,3
3. გამხსნელი ლაქ-სადებრებისათვის, შანიტ-სპირიტჩი 155-200°C [Heფpac C4-150/200]	13,0	15,3	10,2
4. გამხსნელისამრეწველო ტექნიკური მიზნებისათვის [50-180°C] [Heფpac 4 - 50/180]	32,5	27,0	65,3

მიღებული ნავთობური გამხსნელების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები სრულად შეესაბამება სახელმწიფო სტანდარტების მოთხოვნებს, რაც მათ მაღალ სასაქონლო თვისებებზე მეტყველებს.

გარკვეული პერსპექტივები ისახება მიღებული შედეგების პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით. გადაწვეტილია ნავთობური გამხსნელების მისაღებად სამრეწველო პირობებში გამოყენებული იყოს ქართულ-ამერიკული ნავთობგადამამუშავებელ ქარხანაში ქართული ნავთობებიდან მიღებული პირდაპირი გამოხდის ბენზინის ფრაქცია – „ნაფტა“, რომლის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები და ნავთობური შედეგნილობა შეესაბამება წაყენებულ მოთხოვნებს (ცხრ. 1). ჩატარებულია წინასწარი ტექნოლოგიური გათვლები.

ამრიგად, ჩატარებული კვლევების შედეგად დადგენილია მაღალი სასაქონლო მახასიათებლების მქონე ნავთობური გამხსნელების მიღების შესაძლებლობა საქართველოს ნავთობებიდან და დაისახა მათი პრაქტიკული განხორციელების პერსპექტივები.

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

შემოსულია 07.06.1998

Н.Т. ХЕЦУРИАНИ, И.Л. ЭДИЛАШВИЛИ, Г.Ш. ХИТИРИ

საქართველოს
საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებათა აკადემია

**НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЦИОНАЛЬНОГО
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАЛОДЕБЕТНЫХ НЕФТЕЙ ГРУЗИИ**

Р е з ю м е

Изучены химический состав и товарные свойства малодебетных нефтей Грузии месторождений Самгори, Нинотсминда, Рустави. Установлены высокий выход легких фракций (н.к.-200^oС), целесообразность и перспективность их использования для получения нефтяных растворителей различного назначения.

N. KHETSURIANI, I. EDILASHVILI, G. KHITIRI

**PERSPECTIVES OF RATIONAL APPLICATION OF LOW-DEBIT
OILS OF GEORGIA**

S u m m a r y

Chemical composition and commodity indices of Samgori, Ninotsminda, Rustavi low-debit oils (Georgia) have been studied. High yield of light fractions (c.b. 200^oC) as well as expediency and perspectiveness of their application for preparation of various-purpose oil solvents have been established.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Стекольников М.Н.* Углеводородные растворители. Справочник. М.: Химия, 1986, 118.
2. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости.* Справочное издание, под ред. В.М. Школьников. М.: Химия, 1986, 384-392.
3. *Топуридзе Л.Ф., Меликадзе Л.Д.* Изв. АН ГССР, сер. хим., 1979, 5, 63.
4. *Хитири Г.Ш., Меликадзе Л.Д., Топуридзе Л.Ф.* Изв. АН ГССР, сер. хим., 1988, 14, 1, 77.
5. *თოღუროძე ლ., მელიქაძე ლ., ხიტირი გ., ხეცურიანი ნ.* საქ. მეცნ. აკად. შრომები, ჭიბ. სერ., 1989, 15, 4, 291.
6. *Топуридзе Л.Ф., Меликадзе Л.Д., Хитири Г.Ш., Хецуриани Н.Т.* Сообщ. АН ГССР, 1990, 139, 3, 525.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, Я. Ф. БРОУЧЕК, И. Ф. БРОУЧЕК

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ В КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ранее, в свете выдвинутой концепции гегемонии константы устойчивости комплексов [1], нами были выведены пакеты новых альтернативных уравнений, отражающих функциональные связи ряда физико-химических параметров в комплексообразовательно-сорбционной хроматографии ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах [2] и на комплексобразующих сорбентах с жестко закрепленными на матрице комплексобразующими функциональными группами [3].

В этих уравнениях коэффициент распределения ионов хроматографируемого металла (K_{PM}) представлен как функция константы устойчивости (K_y) комплексов, образующихся или разрушающихся в указанных видах хроматографии.

Анализ указанных выше уравнений позволяет нам сделать заключение о возможности их использования для теоретического описания, расчетов и оптимизации физико-химических параметров также и других видов колоночной хроматографии.

Теоретической базой выводов новых и преобразования полученных нами ранее уравнений и их использования в колоночной хроматографии является выдвигаемая нами концепция гегемонии коэффициента распределения, согласно которой в качестве доминирующего термодинамического параметра, определяющего механизм сорбции и десорбции, равновесие, селективность, кинетику, динамику и эффективность хроматографических процессов, нами рассматривается коэффициент распределения хроматографируемого вещества (K_d), являющийся физико-химической константой термодинамического равновесия.

Такой новый общий подход в аспекте единой научной концепции, по нашему мнению, будет способствовать выявлению новых функциональных связей физико-химических параметров колоночной хроматографии и новых возможностей теоретического описания, расчета и оптимизации этих параметров и хроматографических процессов.

В связи с изложенным выше, выведенные нами ранее уравнения [2,3] приобретают в аспекте концепции гегемонии коэффициента распределения общий для колоночной хроматографии корректный вид путем замены входящих в них коэффициента распределения ионов хроматографируемого металла - (K_{PM}) [2] и обобщенной функции - $\theta_k = [(K_{PM} = f(K_y)]$ [3] на коэффициент распределения хроматографируемого вещества (K_d), а скорости



движения сорбционной зоны (V) [2] и обобщенной функции $\theta_y = [V = f(K_y)]$ [3] — на конкретное выражение, в явном виде описывающее зависимость $V = f(K_d)$.

В данной статье приводятся выведенные нами в аспекте концепции гетерогенности коэффициента распределения новые уравнения, описывающие функциональные связи тех параметров удерживания и хроматографических пиков, которые не рассматривались в наших предыдущих статьях [2, 3].

При выводе этих уравнений нами в качестве базисных использовались принятые в современной теории и практике и описываемые в общем виде [4-14] закономерности и параметры равновесной линейной колоночной хроматографии.

В приведенных в данной и последующей статьях уравнениях:

K_d - коэффициент распределения хроматографируемого вещества;

K_{d1}, K_{d0}, K_{d2} - соответственно K_d веществ первого и последнего пиков и средняя величина K_d нескольких хроматографируемых веществ;

$V_s, V_m, V_s/V_m$ - соответственно объемы неподвижной и подвижной фаз в колонке и фазовое отношение;

V_R, V_R' - соответственно удерживаемый и приведенный удерживаемый объемы хроматографируемого вещества;

t_R, t_R' - соответственно время удерживания и приведенное время удерживания этого вещества;

t_m - "мёртвое" время запаздывания;

L - длина рабочего слоя сорбента в колонке;

H - высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ);

N - число теоретических тарелок;

u, ω - соответственно линейная и объёмная скорости прохождения подвижной фазы через колонку;

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

$W_{1/2}$ - ширина пика на половине его высоты (в тех же единицах);

σ_{10} - стандартное отклонение последнего пика;

m_s, m_a - соответственно масса неподвижной фазы в колонке и масса анализируемого вещества;

m - число компонентов в разделяемой смеси;

d_p - средний размер засадки колонки;

R_s - критерий разделения (разрешения);

R - коэффициент удерживания;

f_d - коэффициент чувствительности детектора;

k' - коэффициент ёмкости колонки.

1. Параметры удерживания

1.1 Исправленное время удерживания - t_N

$$t_N = K_d V_s t_R' / V_R' \quad (1)$$

$$t_N = K_d V_s (1 + k') L / V_R u \quad (2)$$

$$t_N = K_d V_s \sigma_1^2 u / (1 + k') H V_R \quad (3)$$

1.2. Разность времён удерживания - Δt_R

$$\Delta t_R = [LV_s(K_{d2} - K_{d1})]/uV_m$$

$$\Delta t_R = \{[\sigma_{12}^2(1 + K_{d2}V_s/V_m)/H_2 - \sigma_{11}^2(1 + K_{d1}V_s/V_m)/H_1]\}/u$$

$$\Delta t_R = \frac{L}{u} \left(\frac{W_1 + W_2}{4} \right)^2 \left[\frac{(1 + K_{d2}V_s/V_m)}{\sigma_{12}^2} - \frac{(1 + K_{d1}V_s/V_m)}{\sigma_{11}^2} \right],$$

где W - в единицах времени.

1.3. Среднее время удерживания двух пиков - \bar{t}_R

$$\bar{t}_R = t_m V_s \left(\frac{V_m + K_{d1} + K_{d2}}{V_s} \right) / V_m$$

$$\bar{t}_R = R_s^2 \left(1 + \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \right)^2 \left(\frac{V_m + \bar{K}_d}{V_s} \right)^3 \cdot V_s \cdot 16H / \left(1 - \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \right)^2 V_m \bar{K}_d^2 \cdot u$$

$$\bar{t}_R = L \left(1 + \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \right)^2 \left(\frac{V_m + \bar{K}_d}{V_s} \right)^3 \cdot V_s / V_m \bar{K}_d^2 \cdot u$$

1.4. Время удерживания последнего пика - t_{ω}

$$t_{\omega} = t_m (1 + K_{d\omega} V_s/V_m)$$

$$t_{\omega} = L(1 + K_{d\omega} V_s/V_m)/u$$

$$t_{\omega} = NH(1 + K_{d\omega} V_s/V_m)/u$$

1.5 Продолжительность (длительность) анализа - t_A

$$t_A = t_m (1 + K_{d\omega} V_s/V_m) + 2\sigma_{t\omega}$$

$$t_A = L(1 + K_{d\omega} V_s/V_m)(1 + 2/\sqrt{N})/u$$

$$t_A = (L + 2\sqrt{LN})(1 + K_{d\omega} V_s/V_m)/u$$

1.6. Удельный удерживаемый объём - V_g

$$V_g = K_d V_s t_{\omega} / V_m u m_s$$

$$V_g = K_d V_s t_m \omega / V_m m_s$$

$$V_g = K_d V_s / m_s$$

2. Параметры хроматографических пиков

2.1. Стандартное отклонение пика (в единицах времени) - σ_t

$$\sigma_t = W_{12} (1 + K_d V_s/V_m) / 2,35u,$$

где W_{12} - в единицах времени.

$$\sigma_t = \sqrt{LN} (1 + K_d V_s/V_m) / u$$

$$\sigma_t = [NH_R (1 + K_d V_s/V_m) / u]^{1/2}$$

2.2. Стандартное отклонение пика (в единицах длины) - σ_L

$$\sigma_L = \sigma_t u / (1 + K_d V_s/V_m)$$

$$\sigma_L = \sigma_t u V_m / (V_m + K_d V_s)$$

$$\sigma_L = \sigma_V u / (1 + K_d V_s/V_m) \omega$$

2.3 Стандартное отклонение пика (в единицах объёма) - σ_V

$$\sigma_V = [LH(1 + K_d V_S/V_m)\omega^2/Ru^2]^{1/2}$$

$$\sigma_V = V_R HWu/\sigma_{1,2}(1 + K_d V_S/V_m),$$

(26)

где W - в единицах времени.

$$\sigma_V = [\sigma_1 V_R \omega / R \sqrt{N} (1 + K_d V_S / V_m)]^{1/2} \quad (27)$$

2.4. Относительная ширина пика - f

$$f = \sigma_L^2 (1 + K_d V_S / V_m) / HuW \quad (28)$$

$$f = \sigma_1^2 u / (1 + K_d V_S / V_m) H \cdot W \quad (29)$$

$$f = N \sigma_1^2 u / (1 + K_d V_S / V_m) L \cdot W, \quad (30)$$

где W - в единицах времени.

2.5. Концентрация хроматографируемого вещества в максимуме пика - C_M

$$C_M = m_a u \sqrt{N} / (1 + K_d V_S / V_m) L \omega \sqrt{2\pi} \quad (31)$$

$$C_M = m_a \sqrt{N} H (1 + K_d V_S / V_m) / \sigma_1^2 u \omega \sqrt{2\pi} \quad (32)$$

$$C_M = m_a \sqrt{N} L (1 + K_d V_S / V_m) / N \sigma_1^2 u \omega \sqrt{2\pi} \quad (33)$$

2.6. Высота пика - h_M

$$h_M = m_a \sigma_L^2 (1 + K_d V_S / V_m) / HuW f_d V_R \sqrt{2\pi}, \quad (34)$$

где W - в единицах времени.

$$h_M = m_a u R^{1/2} / [LH(1 + K_d V_S / V_m)]^{1/2} \omega f_d \sqrt{2\pi} \quad (35)$$

$$h_M = m_a \sqrt{N} / V_m (1 + K_d V_S / V_m) f_d \sqrt{2\pi} \quad (36)$$

2.7. Площадь пика - A

$$A = h_M \sigma_1 u \sqrt{2\pi} / (1 + K_d V_S / V_m) \quad (37)$$

$$A = h_M \sigma_1 u V_m \sqrt{2\pi} / (V_m + K_d V_S) \quad (38)$$

$$A = h_M \sigma_V u \sqrt{2\pi} / (1 + K_d V_S / V_m) \omega \quad (39)$$

2.8. Объём пика на выходе из колонки - V_p

$$V_p = 4\sigma_L^3 \omega (1 + K_d V_S / V_m) / t_m Hu^2 \quad (40)$$

$$V_p = 4\sigma_L \omega (V_m + K_d V_S) / V_m u \quad (41)$$

$$V_p = 4\sigma_1 \omega (1 + K_d V_S / V_m) / u \quad (42)$$

2.9. Скорость движения пика в колонке - V

$$V = u / (1 + K_d V_S / V_m) \quad (43)$$

$$V = u \cdot t_m / \{1 + [(\sigma_L^2 (1 + K_d V_S / V_m) / Hu) - t_m]\} \quad (44)$$

$$V = 8u\sigma_1^2 / (W_1 + W_2)^2 (1 + K_d V_s / V_m),$$



где W- в единицах времени

Выявленные в уравнениях (1)-(45) новые функциональные параметры удерживания и хроматографических пиков как с K_d , так и с другими параметрами колоночной хроматографии, подтверждают корректность, плодотворность и научную и практическую перспективность выдвинутой нами концепции гегемонии коэффициента распределения.

Наряду с широкими возможностями использования для теоретического описания, расчетов и оптимизации параметров и процессов колоночной хроматографии в аспекте новой единой концепции, приведенные в данной статье уравнения представляют собой также базисный материал для составления соответствующих компьютерных программ.

Грузинский технический университет

Поступило 25.03.1999

ფ. ბროუჩეკი, ი. ბროუჩეკი, ი. ბროუჩეკი

შეკავების და ქრომატოგრაფიული პიკების ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების ფუნქციონალური კავშირები სვეტბინაჲ ქრომატოგრაფიაში

რ ე ზ ი უ მ ე

განაწილების კოეფიციენტის გეგემონიის წამოყენებული კონცეფციის ასპექტში პირველად გამოყვანილია ალტერნატიულ განტოლებათა პაკეტი, რომლებიც ასახავენ სვეტბინაჲ ქრომატოგრაფიაში შეკავების და ქრომატოგრაფიული პიკების ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების თეორიული აღწერის, გაანგარიშების და ოპტიმიზაციის ახალ საერთო მიდგომას.

ეს განტოლებები წარმოადგენენ აგრეთვე სათანადო კომპიუტერული პროგრამების შედგენის საფუძვლებს.

F. BROUCHEK, I. BROUCHEK, J. BROUCHEK

FUNCTIONAL RELATIONS OF PHYSICO-CHEMICAL RETENTION PARAMETERS AND CHROMATOGRAPHIC PEAKS IN COLUMN CHROMATOGRAPHY

S u m m a r y

On the basis of the proposed conception of distribution coefficient hegemony the packages of alternative equations have been deduced, which reflect a new general approach to theoretical distription, computation and optimization of physico-chemical retention parameters and chromatographic peaks in column chromatog-

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Броучек Ф. И.* Докт. дисс. Тбилиси, ТГУ, 1991.
2. *Броучек Ф. И., Броучек И. Ф., Орлова О. В.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т. 19, N3, 4, с. 246-251.
3. *Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 1998, т. 24, N1-4, с. 93-98.
4. *Яшин Я. И.* Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
5. *Новак Й.* Теория хроматографии. В кн.: Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам, ч. I. М.: Мир, 1982, с. 39-57.
6. *Бюнтинг Т. Д.* Теория и практика хроматографии. В кн.: Хроматографический анализ окружающей среды. М.: Химия, 1979, с. 19-91.
7. *Гольберт К. А., Вигдергауз М. С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990.
8. *Набиванец Б. И., Мазуренко Е. А.* Хроматографический анализ. Киев: Вища школа, 1979.
9. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии, ч. 2. М.: Мир, 1979, с. 254-288.
10. *Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д.* Хроматография неорганических веществ. М.: Высшая школа, 1986.
11. *Схулмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989.
12. *Препаративная жидкостная хроматография* (ред. Б. Бирлинггеймер). М.: Мир, 1990.
13. *Гиншон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография, ч. I. М.: Мир, 1991.
14. *Meyer V. R.* Practical High-Performance Liquid Chromatography (second Edition). John Wiley and Sons, 1994.



Ф. И. БРОУЧЕК, Я. Ф. БРОУЧЕК, И. Ф. БРОУЧЕК

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОЛОНОК И РАЗДЕЛЕНИЯ В КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В предыдущей статье [1] нами была выдвинута концепция гегемонии коэффициента распределения хроматографируемого вещества как доминирующего термодинамического параметра (константы термодинамического равновесия), в основном определяющего механизм сорбции и десорбции, равновесие, селективность, кинетику, динамику и эффективность хроматографических процессов в различных видах колоночной хроматографии. Показана возможность преобразования ранее выведенных нами для двух видов комплексобразовательной колоночной хроматографии уравнений [2,3] для теоретического описания, расчетов и оптимизации рассмотренных в этих уравнениях физико-химических параметров применительно и к другим видам колоночной хроматографии. Приведены выведенные нами новые уравнения, устанавливающие, в аспекте указанной выше концепции, функциональные связи ряда не рассмотренных в наших предыдущих статьях параметров удерживания и хроматографических пиков.

Данная статья содержит выведенные нами в аспекте концепции гегемонии коэффициента распределения новые уравнения, описывающие функциональные связи ряда не рассмотренных ранее физико-химических параметров эффективности колонок и разделения в колоночной хроматографии.

При выводе этих уравнений в качестве базисных использовались принятые в современной теории и практике и описываемые в общем виде закономерности и параметры равновесной линейной колоночной хроматографии (см. [1], ссылки [4-14]). Принятые условные обозначения приведены в нашей предыдущей статье [1].

1. Параметры эффективности колонок

1.1. Число эффективных теоретических тарелок - N_{ef}

$$N_{ef} = 16(K_d V_S t_m / V_m W)^2, \text{ где } W - \text{ в единицах времени} \quad (1)$$

$$N_{ef} = 16(K_d V_S L / V_m u W)^2, \text{ где } W - \text{ в единицах времени} \quad (2)$$

$$N_{ef} = 16(K_d V_S t_m / V_m \sigma_1)^2 \quad (3)$$

1.2. Приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке - h

$$h = [\sigma_1 u / (1 + K_d V_S / V_m)]^2 / L \cdot d_p \quad (4)$$

$$h = [u(W_1 + W_2)]^2 / 16L(1 + K_d V_S / V_m)^2 d_p, \text{ где } W - \text{ в единицах времени} \quad (5)$$

$$h = [W_{1/2} R(1 + K_d V_S / V_m)]^2 / 5,5225L d_p, \text{ где } W_{1/2} - \text{ в единицах длины} \quad (6)$$

1.3. Приведенная длина рабочего слоя сорбента в колонке - l_c

$$l_c = [L(1 + K_d V_s/V_m)/\sigma_1 u]^2 h d_p$$

$$l_c = [8L(1 + K_d V_s/V_m)/u(W_1 + W_2)]^2 h d_p, \text{ где } W - \text{в единицах времени} \quad (8)$$

$$l_c = [8(V_m + K_{d2} V_s)/(W_1 + W_2)]^2 h d_p, \text{ где } W - \text{в единицах объема} \quad (9)$$

2. Параметры разделения

2.1. Удельная степень разделения двух пиков - R'_s

$$R'_s = (K_{d2} - K_{d1}) / (K_{d2} + V_m/V_s) \quad (10)$$

$$R'_s = (1 - K_{d1}/K_{d2}) \quad (11)$$

$$R'_s = 2(K_{d2} - K_{d1})(V_s/V_m) / (K_{d1} V_s/V_m + K_{d2} V_s/V_m + 2) \quad (12)$$

2.2. Критерий разделения - F

$$F = (K_{d2} - K_{d1})^2 (1 + K_{d2} V_s/V_m) L^2 \omega^2 / 16 \sigma_v^2 R u [V_s/V_m + (K_{d1} + K_{d2})/2]^2 \quad (13)$$

$$F = (K_{d2} - K_{d1})^2 (1 + K_{d2} V_s/V_m) L \sqrt{N} / 16 \sigma_1 u [V_s/V_m + (K_{d1} + K_{d2})/2]^2 \quad (14)$$

$$F = (K_{d2} - K_{d1})^2 L^2 / 16 [\sigma_1 u (1 + K_{d2} V_s/V_m)]^2 [V_s/V_m + (K_{d1} + K_{d2})/2]^2 \quad (15)$$

2.3. Коэффициент разделения - S

$$S = (K_{d2} - K_{d1}) / (K_{d1} + K_{d2} + 2V_m/V_s) \quad (16)$$

$$S = \left[\frac{\sigma_{L2}^2 (1 + K_{d2} V_s/V_m)}{H_2} - \frac{\sigma_{L1}^2 (1 + K_{d1} V_s/V_m)}{H_1} \right] / \left[\frac{\sigma_{L1}^2 (1 + K_{d1} V_s/V_m)}{H_1} + \frac{\sigma_{L2}^2 (1 + K_{d2} V_s/V_m)}{H_2} \right] \quad (17)$$

$$S = \left[\frac{N_2 \sigma_{L2}^2}{(1 + K_{d2} V_s/V_m)} - \frac{N_1 \sigma_{L1}^2}{(1 + K_{d1} V_s/V_m)} \right] / \left[\frac{N_1 \sigma_{L1}^2}{(1 + K_{d1} V_s/V_m)} + \frac{N_2 \sigma_{L2}^2}{(1 + K_{d2} V_s/V_m)} \right] \quad (18)$$

2.4. Вероятность элюирования данного компонента в виде отдельного пика - P

$$P \approx e^{-2m/[1 + \sqrt{N} \ln(1 + K_{dmax} V_s/V_m)/4R_s]} \quad (19)$$

$$P \approx e^{-2m/[1 + \sqrt{N} \ln(1 + K_{d0} V_s/V_m)(1 + K_{d0} V_s/V_m)/4R_s]} \quad (20)$$

$$P \approx e^{-2m/[1 + \sqrt{L/H} \ln(1 + K_{dmax} V_s/V_m)/4R_s]} \quad (21)$$

2.5. Вероятность разделения всех компонентов данной смеси на данной колонке - P'

$$P' = [1 - (m - 1)4R_s/\sqrt{N} \ln(1 + K_{dmax} V_s/V_m)]^{m-2} \quad (22)$$

$$P' = [1 - (m - 1)4R_s / \sqrt{N} \ln(1 + K_{do} V_s / V_m)(1 + K_{da} V_s / V_m)]^{m-2}$$

$$P' = [1 - (m - 1)4R_s / \sqrt{L/H} \ln(1 + K_{dmax} V_s / V_m)]^{m-2}$$

Как видно из приведенных в данной и в предыдущих статьях [1-3] материалов, выдвинутая нами научная концепция гегемонии коэффициента распределения [1], являющаяся дальнейшим развитием концепции гегемонии константы устойчивости комплексов [4], позволяет осуществить новый общий подход к теретическому описанию, расчёту и оптимизации физико-химических параметров колоночной хроматографии.

Выведенные нами уравнения, включающие коэффициент распределения хроматографируемого вещества в качестве главного параметра, выявляют также новые взаимные и многосторонние функциональные связи многих параметров колоночной хроматографии, которые могут быть рассчитаны по предлагаемым альтернативным уравнениям, предусматривающим также возможность подстановки в них наперёд заданных оптимальных или экспериментально определенных параметров.

Совокупность этих уравнений представляет также обширный базисный материал для разработки компьютерных программ теоретического описания и расчёта физико-химических параметров удерживания, разделения и эффективности хроматографических колонок и оптимизации хроматографических процессов, используемых для аналитических, физико-химических, препаративных и технологических целей.

Грузинский технический университет

Поступило 25.03.1999

ფ. ბროუზიპაძე, ი. ბროუზიპაძე, ი. ბროუზიპაძე

**სვებების ეფექტურობის და დაცილების ფიზიკურ-ქიმიური
 პარამეტრების უწყვეტონალური კავშირები სვებებთან
 პრომატობრაფიში**

რ ე ზ ი უ მ ე

განაწილების კოეფიციენტის გეგმონიის წამოყენებული კონცეფციის ასპექტში პირველად გამოყვანილია ალტერნატიულ განტოლებათა პაკეტი, რომლებიც ასახავენ სვეტებიან ქრომატოგრაფიაში სვეტების ეფექტურობის და დაცილების ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების თეორიული აღწერის, გაანგარიშების და ოპტიმიზაციის ახალ საერთო მიდგომას.

ეს განტოლებები წარმოადგენენ აგრეთვე სათანადო კომპიუტერული პროგრამების შედგენის საფუძვლებს.

**FUNCTIONAL RELATIONS OF PHYSICO-CHEMICAL
PARAMETERS OF COLUMN AND SEPARATION EFFICIENCY
IN COLUMN CHROMATOGRAPHY**

Summary

On the basis of the proposed conception of distribution coefficient hegemony the packages of alternative equations have been deduced, which reflect a new general approach to theoretical description, computation and optimization of physico-chemical parameters of efficiency of columns and separation in column chromatography. These equations also form the basis for preparation of appropriate computer programs.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т.25, N3-4, с. 227-232.
2. Броучек Ф. И., Броучек И. Ф., Орлова О. В. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т.19, N3-4, с. 246-251.
3. Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1998, т.24, N1-4, с. 93-94.
4. Броучек Ф. И. Докт. дисс. Тбилиси, ТГУ, 1991.

UDC 543.545:519.24

N. TSIBAKHASHVILI, V. BARNOV, K. MATPASHVILI,
L. MOSULISHVILI**SEPARATION OF PROTEINS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS APPARATUS: SOME METHODOLOGICAL ASPECTS**

The use of capillary electrophoresis (CE) as a rapid, sensitive analytical tool has grown enormously in the last few years (Engelhardt et al., 1993; Issaq et al., 1995). Chemical, biomedical, pharmaceutical applications include the separations of proteins and peptides, trypting mapping DNA sequencing, serum analysis, and analysis of neurotransmitters in single cells (Karger et al., 1989; Landers et al., 1993).

Our goal in pursuing this research was to develop a simple, rapid approaches to preliminary preparation of capillaries for electrophoresis and demonstrate the feasibility of the CE apparatus constructed in the Institute of Physics, Georgian Academy of Sciences (Tbilisi) for separations of large biomolecules such as proteins.

Experimental. Apparatus and Methods. Electrophoretic separation was performed in a fused silica capillary with 75 μm I.D., 375 μm O.D. (Composite Metal Services Ltd, Worchester, UK) with various column lengths depending on the experiment. A regulated high voltage dc power supply, 10/25 Model (Sred-mash, Moskow, Russia) which could deliver high voltage up to 25 kV was used to produce the potential across the capillary. The protective polyamide coating of the silica capillary was partly burned out (1-2 mm) to make a detection window. The selection of the capillary without coating is the most fragile handling and for its protection the negative end of the capillary was placed in a slit (with 70 μm wide and 1.77 mm height) of copper foil, which is glued to the stopper of the reservoir (Fig. 1(a)). Each end of the capillary tube was dipped into a 4 ml reservoir containing 2.5 ml buffer solution. Detection was carried out at the SF-26 spectrophotometer (Lomo, St. Petersburg, Russia), wavelengths range from 190 to 1100 nm) with the detector modifications. Particularly, the chamber section of the spectrometry was enlarged - on its upper part a 10 X 20 X 30 cm superstruction was added. The original flow cell was replaced by a suitable holder, from which the capillary can be reproducibly positioned in the optical path of the detector. In the chamber modified in such a way the capillary with the length of 80 cm and bent into parabolic form is easily located. It should be noted that the photodetectors of spectrophotometry both in the UV and visible regions did not require significant modifications of maxima amplification. The high-power voltage applied to the anode side of the vial was supplied by high-frequency cable through the existing SF gas tips. The effluent was monitored at 229 nm. In the cathode circuit the microammpermeter was connected. The signal from the detector was fed to potentiometric recorder LKB-2210 (Bromma, Sweden).

We chose the following procedures to prepare the inner surface of the capillary for use: the capillary is rinsed in 0.1 NaOH and kept for 15 min to reactivate the surface. Then it is thoroughly rinsed with distilled water and allowed to stand for 15 min; and finally it is blown for 5 min. Before electrophoresis the capillary was filled with the desired buffer and the same buffer was introduced into two reservoirs. Generally, when a capillary needs to be cleaned or a new one is installed, a solution of 0.1 M HCl is first introduced for a few hours in order to remove any metal hydroxide precipitated on the silica walls. Then this is followed by distilled water and 0.1 M NaOH solution. To provide the high rate of these procedures we made microfunnels (Fig. 1(b)). The flexible polystyrol funnel is attached to the injection end of the capillary for fitting the syringe tips of Eppendorf tip. The fixation of the capillary in microfunnel is provided by epoxide glue.

Before electrophoresis all injection reagents and buffer solutions were filtered through a nuclear filter unit with 0.21 - 0.23 μm pore size. These filters were created in Dubna (Russian) by Zamiatin et al., 1981, by irradiation of lavsan with multidischarge xenon. Fig. 1 (c) shows the shape of manipulating test tube that allows to purify the samples of 5-50 μl volume without the loss of the analyte.

Hydrostatic injection has been used to introduce small volumes into the capillary. The capillary inlet was lifted 10 cm higher than the capillary outlet for 10 s.

In this experiment we used the following buffer systems: 8mM phosphate buffer pH 6.87, Tris-HCl/NaCl (10:20[mM], pH 8.3) and 5 mM Tris, 1 mM EDTA, 0.1 M NaCl, 0.1 mM benzamidin, pH 7. All protein solutions were 0.1% (w/v) in each protein and they were dissolved in the electrophoresis buffer. The concentration of each protein was 0.1 mg/ml.

Chemicals. All buffer reagents and model proteins were purchased from Serva (Heidelberg, Germany). The following proteins were used: lysozyme (chicken egg white), myoglobin (equine skeletal muscle), proteinase K (triturachitum albumin), ribonuclease A (bovine pancreas), chymotrypsinogen A (bovine pancreas). The water was demineralized and purified with Milli-Q-Waters system (Waters Millipore, Milford, USA).

Results and Discussion. CE is capable of providing exceptional separation efficiencies, which place great demands on injection, detection and other processes involved with CE.

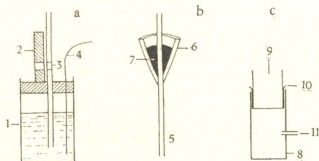


Fig. 1 a) modified reservoir for the buffer solution ; b) microfunnel; c) manipulating test-tube. 1. reservoir, 2. copper foil, 3. channel ("detection window"), 4. platinum electrode 5. capillary, 6. tip of microfunnel, 7. epoxide glue, 8. polystyrol test-tube, 9. microfunnel, 10. nuclear filter, 11. opening to vacuum.

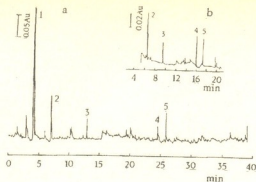


Fig. 2. Separation of model proteins. Sample 1=ribonuclease a, 2=lysozyme, 3=myoglobin, 4=poroteinase K, 5=chymotrypsinogen A. Conditions: capillary: 75mm; buffer: 8mM phosphate, pH 6.87; a) field: $V=10$ kV, $I=30\mu\text{A}$; $L_d/L_0=38/40(\text{cm})$; b) field: $V=11$ kV, $I=35$, $L_d/L_0=34/36$

CE's separation efficiencies for individual proteins have been observed in the interval of $5 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^5$ plates (Walbrochl et al., 1984., Wallingford et al., 1989; Godall et al., 1990; Kendler et al., 1990; Engelhardt et al., 1993).

Our goal in this paper was to demonstrate the capability of the home-made CE apparatus for separations of proteins.

Theoretical plate number (N) was calculated using the formula:

$$N = 5.54(t_m)^2(W_{0.5})^2$$

where t_m is the migration time and $W_{0.5}$ is the peak width at half height. The

electrophoretic mobility (μ_m) was determined by the equation $\mu_m = \frac{L_d L_0}{t_m V}$, where

V is the voltage drop across the capillary of length L_0 and L_d is the effective length of the capillary.

Fig. 2(a) shows the separation of model proteins from MW 13 700 (ribonuclease A) to 25 000 (chymotrypsinogen A). The separation was achieved on a 40 cm fused-silica (75 μm I. D.) with a potential field 250 V/cm corresponding to a current 30 μA in a 8mM phosphate buffer pH 6.87. As can be observed, relatively sharp peaks are obtained for each component, for example, peak 1 (ribonuclease A) corresponds to approximately 10000 theoretical plates (Table). The average plate number is 82000. The data in the Table show that the increase of molecular weight leads to the increase of a migration time of the analyte. The mobility of the lightest protein in the mixture-ribonuclease A is $5.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and the mobility number increased by increasing the electric potential and decreasing the column length (Table). As is seen in Fig. 2(b), relatively sharp peaks were again obtained and separation is completed in less than 18 min. It should be noted that in this series of experiments, while shortening the column from 40 to 36 cm, the field has been increased to 300 V/cm.

There are many factors that cause peak broadening in the electrophoresis tube, for instance longitudinal diffusion, Joule heating, adsorption on the capillary walls, electrodispersion. The separation efficiency in CE for the case in which the only source of band broadening is diffusion is given by the following equation [10]:

$$N_{\max} = \sqrt{\frac{L_d^2}{2Dt_m}}$$

where D is the diffusion coefficient of the analyte.

Table

Migration Times (t_m), Electrophoretic Mobilities (μ_m) and Theoretical Plate Number (N) of Model Proteins
8 mM phosphate buffer, pH 6.87

Protein	Molecular Weight, Da	V = 10 kV, I = 30 μ A $L_d/L_0 = 38/40$ (cm)			V = 11 kV, I = 35 μ A $L_d/L_0 = 34/36$ (cm)		
		t_m , s	$\mu_m 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	N	t_m , s	$\mu_m 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	N
Ribonuclease A	13700	260	5.9	10000	-	-	-
Lysozyme	14400	450	3.4	45000	340	3.3	61000
Myoglobin	178000	810	1.9	83000	570	2.0	94000
Proteinase k	18500	1490	1.0	106000	960	1.1	190000
Chymotrypsinogen A	25000	1560	0.97	166600	1050	1.1	211000

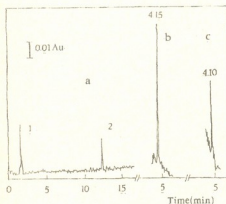


Fig. 3. Electrophoregram of lysozyme $l = \text{MeOH}$. Conditions: caillary: 75 μm ; a) buffer: 8mM phosphate, pH 6.87; field: $V = 10$ kV, $I = 30 \mu\text{A}$, $L_d/L_0 = 38/40$ (cm); b) buffer: 5 mM Tris, 1 mM EDTA, 0.1 M CaCl₂, 0.1 mM benzamidine, pH 7; field: $V = 18$ kV, $I = 30 \mu\text{A}$, $L_d/L_0 = 42/45$ (cm); c) buffer: Tris -HCl/NaCl (10:20) [mM], pH 7; field: $V = 15$ kV, $I = 20 \mu\text{A}$, $L_d/L_0 = 32/30$ (cm);

While the maximum efficiency at a given voltage is realized when the solutes travel the total length of the column to which the voltage is applied, we have reduced the difference between L_0 and L_d to 2 cm.

To obtain the optimum efficiency we have chosen the buffer concentration, molar conductivity of the solution, the injection volume and detection volume on the basis of guidelines: Otsuka et al., 1989; Belenkii et al., 1996; Lucy et al., 1998.

The separation of proteins by CE is hindered by the charged macromolecules binding to the capillary surface as a result of electrostatic interactions. So far, few strategies have been introduced to minimize protein-surface interactions (Wallingford et al., 1989; Issaq et al., 1995). We have used additives to the electrophoresis buffer and analysed lysozyme alone in three buffer systems 8 mM phosphate pH 6.87, Tris/NaCl (10:20) [mM] pH 7 and 5 mM Tris, 1 mM

EDTA, 0.1 M NaCl, 0.1 mM benzamidin, pH 7. Using the last buffer systems we observed good reproducibility of the peak height, peak shape, and migration time (Fig. 3). In each buffer we measured the number of theoretical plates of lysozyme. For instance, in the 8 mM phosphate buffer pH 6.87 (Fig. 3(a)) it was 37000. We compared this result with the theoretical diffusion-limited efficiency of 53000 theoretical plates we calculated using the diffusion coefficient of lysozyme $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Belenkii et al., 1996) (see equation 1). This comparison showed that efficiency was less than ideal. The efficiencies also remained considerably lower (than theoretically predicted) for the buffer systems with additives (Fig. 3(b,c)). This indicates, that CE separations of proteins by our apparatus is limited by detection and injection processes. In fact, maximum permissible width of the detection window (as defined by 10% decrease in efficiency) is given by $l_{\text{inj,max}} = l_{\text{detwindow,max}} = \sqrt{2Dt_m}$ (Lucy et al., 1998), where $l_{\text{inj,max}}$ is the maximum permissible injection length. For proteins (with molecular weights in the interval 10-30 kDa) $l_{\text{detwindow,max}} \approx 0.5 \text{ mm}$, but technically we can realize only $l_{\text{detwindow,max}} \approx 1 \text{ mm}$. Beside, the maximum detector rise time is (Lucy et al., 1998): $N_{\text{max}} = \sqrt{\frac{0.2Dt_m^3}{L_d^2}}$. For

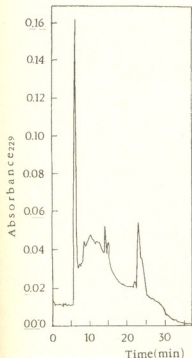


Fig.4 Electrophoregram of egg white. Conditions: capillary: 75mm; buffer: Tris-HCl/NaCl (10:20) [mM], pH 7, field: $V=10\text{kV}$, $I=12\mu\text{A}$, $L_d/L_0=38/40$ (cm)

the protein separation shown in Fig.3 this equation predicts a maximum detector rise of 0.3, 0.04 and 0.06 s respectively. The instrument used in this work had a minimum rise of 1 s. As a result the efficiencies observed in our experiments are considerably lower than the maximum efficiencies.

The power of our CE apparatus can be illustrated as well by Fig. 4 which shows the separations of chicken egg white.

Finally we calculated the minimum detectable concentration and the minimum detectable amount of an analyte while using our apparatus. If we assume that $l_{\text{det}}=1.5 \text{ mm}$, the capillary diameter is $75 \mu\text{m}$, the molecular mass is 20 kDa, the molar absorption coefficient is 5000 and the minimum detectable absorbance is $5 \cdot 10^{-3}$, then the cell volume $V_{\text{det}} \approx 7\text{nL}$, the minimum detectable concentration is $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ and the minimum detectable amount is 0.3 ng

Conclusions. The work demonstrates the possibility of the home-made CE apparatus for separation of proteins. For model proteins the theoretical plate numbers reached 10^5 and the minimum detectable amount=0.3 ng. The new approaches to preliminary preparation of capillaries for electrophoresis are proposed.

РАЗДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА: НЕКОТОРЫЕ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Резюме

В работе рассмотрены возможности современного метода анализа - капиллярного электрофореза для разделения больших молекул, в частности белков. Вместе с тем предложены новые простые и эффективные методы предварительной подготовки капилляра к электрофорезу.

ბ. წიბახაშვილი, ვ. ბარნოვი, კ. მათიაშვილი, ლ. მოსულიშვილი

ცილების განცალკევება კაპილარული ელექტროფორეზის მეთოდით:
ზოგიერთი მეთოდოლოგიური საკითხი

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია ანალიზის თანამედროვე მეთოდის - კაპილარული ელექტროფორეზის გამოყენების შესაძლებლობები დიდი ზომის მოლეკულების, კერძოდ, ცილების განცალკევებისათვის. ამავე დროს შემოთავაზებულია ელექტროფორეზისათვის კაპილარის მომზადების ახალი, ამასთან, მარტივი და ეფექტური მეთოდები.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Belenkii B., Belov Yu., Kasalainen G.*, Zhur. Anal. Ch., 1996, 51, 817.
2. *Engelhardt H., Beck W., Kohr J., Schmitt Th.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1993, 32, 629.
3. *Giddings J.*, Sep. Sci, 1969, 4, 181.
4. *Goodall D., Lloyd D., Williams S.*, Lc. Gc. Int, 1990, 3, 28.
5. *Issaq H., Janini G., Chan K., Rassi Z.*, Advances in Chromatography (E. Grushka ed.), 1995, pp. 101-162, 35, Marcel Dekker, New York.
6. *Karger B., Cohen A., Guttman A.*, J. Chromatogr, 1989, 492, 585.
7. *Kenndler E., Schver Ch.*, GIT. Fachz. Lab., 1990, 10, 124.
8. *Landers J.*, TIBS, 1993, 18, 409.
9. *Lucy Ch., Yeung K., Peng X., Chen D.*, LC.GS Int., 1998, 11, 148.
10. *Otsuka K., Terabe Sh.*, J. Chromatogr, 1989, 480, 91.
11. *Walbrochl Y., Jorgenson J.*, 315, 1984, 315.
12. *Wallingford, Eving A.*, Advances in Chromatography, (E. Grushka ed.), pp. 1-176, 35. Marcel Dekker, New York.
13. *Zamiatin I.*, Using nuclear-physical methods for the solution of scientific-technical and national economic problems, P18-12-147 (Flerov F. ed.), pp. 129-139, Nauka, Dubna.



UDC 543.544

T. ANDRONIKASHVILI, G. TSITSISHVILI, M. KARDAVA,
M. GAMISONIA

THE EFFECT OF ORGANIC-ZEOLITE FERTILIZERS ON MICROBIAL LANDSCAPE OF SOIL

A study is made of the effect of clinoptilolite-containing tuff (CCT - natural zeolite) and an organo-zeolite fertilizer prepared on its basis (a mixture of poultry manure and finely divided clinoptilolite) on the formation of microbe coenosis in the soil.

Red and meadow gray-brown soils of the regions of Georgia were the object of the investigation. Application of CCT and the fertilizer to the soil favours the increase in the quantity of microorganisms by about 2-2,5 times as well as changes in their qualitative characteristics. Besides, during autumn-winter period the vital activity of microorganisms is not slowed down to such an extent as in the cases of the soil fertilizer omitted or the soil with mineral fertilizers.

A positive effect of the afteraction of organo-zeolite fertilizers on the vital activity of microorganisms in the soil has been revealed.

Key words: Clinoptilolite - containing tuff, soil, poultry manure, microorganism, fertilizer.

Introduction. Fertility of soils is to the greatest extent determined by the presence of a great many living microorganisms in them. They play an essential role in the mobilisation of adequate shares of available nutrients for plants, and in providing them with carbonic acid, and the products of vital activity of microorganisms have a direct, either oppressive or stimulating effect on plants, i. e. they influence the fertility of soil [1]. A number of parameters, particularly temperature, humidity, acidity, mechanical composition and air permeability of soils, as well as biotic factors, affect the activity of microorganisms and the formation of their coenosis in the soil [2].

According to the data reported by T. V. Aristovskaya [3], in different soil types bacteria give, on the average, 10-15 generations over a year, taking into account different duration of the vital activity of microbes.

According to the generalised data by D. G. Zvyagintsev, damp mass of bacteria in an arable layer of different soil types varies from 0.5 to 15 t/ha, it is however lower for podzolic and tundra-gley soils [4].

It has been estimated by our investigations and other research works that application of natural zeolites, particularly Clinoptilolite-containing tuffs into the soil either in pure form or on the background of mineral and organic fertilizers tends to find extensive practical use in plant growing [5, 6].

The work serves the purpose to reveal the possibilities of application of natural zeolites (clinoptilolite-containing tuffs of Dzegvi deposits, Georgia) and organo-zeolite fertilizers, prepared on their basis (fresh poultry manure-CCT) for obtaining favourable microflora in soils.

Experimental. The experiments were performed on acidic soils of wet subtropics, which according to agrochemical indices may be related to red soils, podzolic (Western Georgia), and on meadow, gray-brown soils (Eastern Georgia). Tests were performed under laboratory and field conditions.

Results and Discussion.

Laboratory Tests. The most highly informative index of biological activity of soils is the so-called "soil respiration", that is characterised with a rate of evolution of CO₂ per unit of time from a unit of surface. It depends a great deal upon the character of microbiological associations present in the soil.

Investigations carried out on the red soil show that the application of CCT into the soil encourages a considerable increase in the biological activity [7]. The test results and the scheme of the experiment are given in Table 1. Apart from clinoptilolite, a study was also made on the effect of peat on the biological activity of the soil. The tests showed that an addition of clinoptilolite to peat and to the soil leads to the lessening of acidity accompanied by an increase in the pH value up to 5.75 and 5.80 respectively. In order to determine the changes in biological activity of the soil upon addition of the above mentioned fertilizers, a selected sample of soil (20 g) was placed into a flask of 60 ml volume. The flask closed by a silicone stopper and held tight by a plastic cap was placed in the thermostat at a temperature 20°C. After two days' incubation a fixation was done (to annihilate microorganisms, thus preventing a further process of decay) with a saturated solution of sublimate. The content of CO₂ in the flask was determined to calculate the rate of decomposition of organic materials.

Table 1

Changes in the pH media and biological activity of red soil, depending upon the presence of clinoptilolite and peat in it

Variants	pH	Quantity of evolved CO ₂	
		mg/kg soil daily	kg/ha soil in growing period (250 days)
Soil	4.20	1.28	1600
Clinoptilolite	9.20	0	0
Peat	4.30	0.14	175
Clinoptilolite + peat (1:1)	5.75	0.16	200
Soil + clinoptilolite (9:1)	5.80	4.2	5250
Soil + peat (9:1)	4.25	1.30	1625
Soil + clinoptilolite + peat (8:1:1)	5.40	1.83	2287
Soil + clinoptilolite (4:1)	6.10	6.46	8075
Soil + peat (4:1)	4.28	1.33	1663
Soil + clinoptilolite + peat (3:1:1)	5.90	2.37	2962

As seen from the data obtained (Table 1) the decomposition of organic materials in the soil proceeds sufficiently actively (1600 kg/ha CO₂ in the growing peri-

od). The addition of peat to the soil has almost no effect on the activity of decomposition (1625 kg/ha CO₂) while the application of clinoptilolite favours an increase in the rate of destruction (5250 and 8075 kg/ha CO₂ depending on the amount of clinoptilolite). Such a sharp increase in the intensity of the decay of organic materials leads to the decrease of humus, and consequently, to declination of agronomic characters of the soil. In the soil-peat-clinoptilolite system a slight decrease in the activity of destruction is observed, though its level remains high in comparison with the control.

Thus, a mixture of clinoptilolite with peat promotes a uniform course of destruction of organic materials and output of biogenic elements to the plants in available forms.

The biological activity of soils is associated with the vital activity of microorganisms the total number of which in the soil varies according to the season of the year and depends upon some ecological factors [8]. Apart from seasonal changes, the quantity of microorganisms is subject to short-term, the so-called periodical changes that are associated with the alteration of the reproduction and dying off of microorganisms. Daily dynamics have been studied in the systems: soil - red soil, soil-peat, soil-clinoptilolite, soil-peat-clinoptilolite [9]. The number of bacteria was defined by the method of Vinogradski [10]. The volume of separate cells was calculated by means of ocularmicrometric measurements of bacteria. The experiment had been carried out within 22 days (November, 1984). On the basis of the data obtained, the curves were constructed, showing the character of rises and falls in the quantity of microorganisms and their biomass, since the reproduction of bacteria gives place to their death, the death - to their reproduction, and so on. Analysis of these curves is indicative of the periodicity of variations of the number of bacteria. In soil-clinoptilolite and soil-peat-clinoptilolite systems the pulsation is higher, the periods of variation here are more distinct than in other variants. This can be explained by the fact, that clinoptilolite and its combination with a peat favours a more intensive development of the micro-flora accompanied by a high rate of vitality of microorganisms. The values of the increase in their number and biomass were summarised to determine the total production of bacteria within the period of observations (Table 2).

Table 2

The effect of CCT application on productivity of bacterial mass. The duration of the observation - 22 days (November)

Systems	Mass of Formed Bacteria (mg/g soil) within 22 days	Mass of Formed Bacteria t/ha soil
Soil	2.69	8.08
Soil - peat (9:1)	2.66	7.98
Soil Clinoptilolite (8.5:1.5)	5.32	15.96
Soil - clinoptilolite (8:1:1)	3.88	11.64

It is obvious from the data presented in Table 2 that in a control sample (soil-red soil) within 22 days of observations, the productivity of bacteria is 2.69 mg/g. This, evaluated in per hectare of soil, amounts to 8.08 t. In comparison with these data, some reduced values were obtained in the variant soil-peat (Table 2). This can be explained by the fact, that in spite of a vast diversity of peat microflora, its biological activity is weak, consequently the productivity of the bacteria is low. Upon introduction of clinoptilolite into the soil, the productivity of the bacteria for 22 days of observation is 5.32 mg/g, that is 15.96 t/ha, twice as much as in the control sample. The presence of clinoptilolite is apt to promote wetting of the soil, improvement of aeration, adjusting neutral reaction of the medium - all this taken together have a favourable effect on the formation of bacterial flora, and thus its productivity increases. In the system soil-peat-clinoptilolite the production of bacteria is somewhat reduced though, as a whole, it retains its high level in comparison with the control sample. The obtained test results were confirmed by setting up more prolonged experiments for 5 months (May - September, 1990). For comparison the experiment was carried out on humus-carbonate soil (Table 3).

Table 3

Total number of bacteria on different soil types (in thousands/g soil)

Soil Types	Acidity of Soil, pH	Sum of Bacteria within 5 months	In % as comp. with the control	In % comp. with humus carbonate soil
1. Humus-carbonate (the control)	7.2	890.0	100	100
Soil-clinoptilolite containing tuff (10:1)	7.45	880.0	99	-
2. Podzolic (the control)	4.6	830.0	100	-
Soil CCT (10:1)	5.2	1646.0	198	185
3. Red soil (the control)	4.2	824.0	100	-
Soil-CCT (10:1)	5.0	1642.0	199	185

As seen from Table 3, zeolite does not practically affect the total activity of bacteria in humus-carbonate soils, while in acidic soils (podzolic and red soil) the number of bacteria increases almost twice. This fact is of further concern, as it is, apparently, associated with the effect of different factors, taking place in the soil, upon application of the zeolites. The quantitative composition of microorganisms in the soil was also determined as well as changes in the soil content under the influence of CCT. A method developed by B. V. Perfilyev and D. R. Gabbe [11] and perfected by T.V. Aristovskaya [12] - capillary microscopy was used. The essence of the method was as follows: glass capillaries with flat-parallel walls, the under parts of which were covered with thin layers of agar-agar from the soil extract, were placed into the soil. These capillaries were gradually filled with a soil solution, then on the surface of agar, the organisms began to develop, just the same as those, developed on the soil particles. On the walls of the capillaries mi-

crobe flora is being formed, corresponding to the test soil. The capillaries are incubated for several weeks, then they are taken out of the soil and examined through a biological microscope.

Microexamination showed that in the control sample (soil-red soil) mold-line fungi comprise a focus in the microflora. Bacterial flora is presented comparatively poorly, with amoebas of small size occurring in some places [7, 13]. With the presence of clinoptilolite in the soil, both quantitative and qualitative changes are observed in the microflora, that is mycolitic bacteria prevail, causing lysis - eating up of mold-line fungi. This is apparently associated with the increase in pH medium in the soil. The quantity of mold-line fungi in red and podzolic soils tends to diminish by half. Gigantic amoebas of 50-60 mm in size were observed in the same samples. This fact indicates that clinoptilolite increases the soil porosity, loosens it (improves its texture), thus favouring the growth of amoebas. Appearance of actinomyces is also taking place, promoting sterilisation of soils of undesirable microflora. Introduction of clinoptilolite into the acidic soils favours a 30-40% increase in the quantity of azotobacters (fixers of atmospheric nitrogen). Simultaneous application of peat and clinoptilolite tends to make the soil microflora much more diverse, which is most likely to be associated with the creation of favourable conditions for the formation of autochthonous microflora, that is the quantity of microorganisms increases, accelerating the process of decomposition of organic materials. Subsequent tests were carried out to reveal the significance of clinoptilolite-containing tufts in combination with such a source of microorganisms as poultry manure for the genesis and accumulation of mobile forms of nitrogen [14].

The experiment was performed according to the four - variant scheme.

Variant 1. A sample of gray-brown soil, characteristic of Eastern Georgia was placed into the desiccator filled with air.

Variant 2. Two separate Petri dishes of soil and of fresh poultry manure were placed into the desiccator filled with air.

Variant 3. Separate Petri dishes of wetted natural zeolites were placed into the desiccators filled with air, nitrogen and argon media.

Variant 4. Separate Petri dishes of wetted natural zeolites in 300 g quantity were placed side by side into the dessiccators filled with air, nitrogen and argon media.

A fine fraction (0.5-1.0 mm) of CCT was chosen for the tests. The experiment lasted 163 days. Once a month the samples were selected to determine the content of ammonia (Nessler's reagent was used) and nitrate nitrogen (desulphophenol method was used) in them.

In variants 1 and 2 the presence of ammonia nitrogen in the soil is negligible. In the case of variant 3 at an early stage, the zeolites do not practically contain ammonium -nitrogen. However, with the time, the zeolite creates favourable conditions for the development of nitrogen-fixers, mainly bluish-green algae, and azotobacters, as shown in ref. [15]. This is, evidently, promoted not only by the specificity of zeolite structure and alkalinity of the reaction of these minerals, but also by the presence in their chemical composition of microelements, such as iron and molybdenum.

Studies on the fixation of molecular nitrogen by microorganism cultures showed that the reduction of molecular nitrogen to ammonia proceeds intensively in the



presence of the above mentioned elements [2]. Relatively intensive is the process of accumulation of ammonium nitrogen in air medium, while nitrification occurs only on the 120th day of the experiment.

In variant 4 the accumulation of ammonium -nitrogen in the zeolite proceeds 25 times more intensively than in variant 3. This is due to the influence of poultry manure and CCT. Fresh poultry manure practically does not contain ammonium-nitrogen [16]. Nitrogen is present in it mainly as an uric acid which decomposes to form ammonia and carbon dioxide. However, poultry manure is the carrier of a great variety of microorganisms. All of them favour a rapid reproduction of nitrogen fixers not only anaerobic, but aerobic ones as well. Two processes are apt to take place in this case, due to the effect of microorganisms: reduction processes, resulting in the ammonia formation from molecular nitrogen, and the decomposition of the uric followed by the adsorption of ammonia by the zeolite.

The pulsating character of ammonium-nitrogen accumulation characteristic to variant 4, is evidently associated with the process of alteration of the reproduction and dying off of the microorganisms [9]. The intensity of the accumulation of ammonium-nitrogen decreases sharply, depending upon the environmental conditions in the sequence air-nitrogen-argon. Maximum content of this mobile form of nitrogen is respectively 0.45, 0.40 and 0.08 g/kg of zeolite. The process of nitrification begins on about the thirtieth day of the experiment and reaches 0.7 g of mature per kg of zeolite in the air medium. For growing various agricultural products it is common practice to apply nitrogen fertilizers at 0.15-0.30 g/kg of soil [17].

Field Tests.

In the period of 1990-92 field tests were carried out to investigate the effect of organo-zeolite fertilizers on the formation of microbial landscape in weakly alkaline soils (pH=7.4) of Gardabani region of Eastern Georgia [18-20]. According to agrochemical characteristics these soils belong to meadow, gray-brown, well irrigated type of soils. Organo-zeolite fertilizers represent a loose mixture of fresh poultry manure and CCT in the ratio 1:1. The experiment was carried out according to the scheme:

1. Absolute background - the soil fertilizer omitted;
2. The quantity of the applied fertilizer - 20 t/ha;
3. The quantity of the applied fertilizer - 40 t/ha;
4. The quantity of the applied fertilizer - 60 t/ha;
5. A control with mineral fertilizers $N_{60}P_{60}K_{45}$ kg/ha;
6. A mixture of mineral and organo-zeolite fertilizers $N_{60}P_{60}K_{45}$ kg/ha - 20t/ha;
7. A mixture of mineral and organozeolite fertilizers ($N_{60}P_{60}K_{45}$ kg/ha - 40 t/ha);
8. A mixture of mineral and organo-zeolite fertilizers ($N_{60}P_{60}K_{45}$ kg/ha -60 t/ha).

Total area of the experimental plot was 400 m², of each trial plot - 40 m², replication of the test - 4 fold. Selection of samples was performed monthly from the depth of soil 0-0.20 cm. Fertilizers were applied preliminary in November 1989 at ploughing the soil to a full depth of arable layer. Analysis of selected samples is indicative of the considerable positive effect of the organozeolite fertilizers on the microbial landscape. An increase in the content of the fertilizer results in a rapid growth of microorganisms in the soil especially in the spring-summer period (Fig. 1). Application of only mineral fertilizers has some small effect on the change in the quantity of microorganisms in the soil. Combination of both fertilizers (mineral and organo-zeolite) and an increase in their quantities while applied, lead to a considerable rise in the number of microorganisms in soil, during the spring-

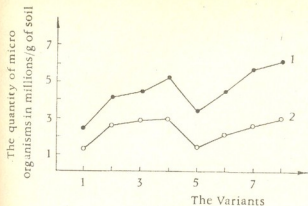


Fig. 1 Changes in the quantity of microorganisms (in thousands/g of soil) depending upon the variants of the experiment. Curve 1 - summer-autumn period (1990). Curve 2 - winter period (1991)

summer period and is so far 2-2.5 times as much, compared with the absolute background. The effect of organo-zeolite fertilizers does not practically show itself during the first year of their application (winter period), however, later on, in successive winter period, presence of organo-zeolite fertilizers promotes the development and lifetime of microbial associations in the soil. No similar effect was observed on fertilizer omitted plots or on those enriched only with the mineral fertilizers (Fig. 1).

During the period of 1990-1991 experiments were performed to grow water melons on these plots. Fig. 2 shows the averaged two-year results of the harvest productivity of water melons depending on the number of microorganisms in the soil.

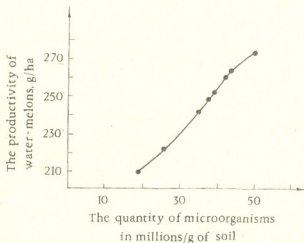


Fig. 2 Changes in the productivity of water melons (averaged data, 1990-91) depending upon the quantitative composition of microorganisms in the soil

It is obvious from the data that the productivity with quantitative composition of this culture is in direct correlation with quantitative composition of the microorganisms in soil. It should be noted, that no organo-zeolite fertilizers were applied in the successive year (1991). However, the effect of afteraction was being observed in this case.

A 20% increase in productivity was observed in variant 4 in comparison with the control (mineral fertilizers $N_{60}P_{60}K_{45}$).

The presence of separate groups of microorganisms in the soil depending on the variant of the experiment was also determined. Thus, the determination was made particularly of 1) nonidentified associations of microflora, 2) Spore-forming bacteria, 3) fungi, 4) nitrifying bacteria, 5) denitrifying bacteria, 6) nitrogen-fixing microorganisms, 7) cellulose-decomposing bacteria.

The analysis of the data obtained indicated that with an increase in the quantity of the organo-zeolite fertilizer, the quantities of nonidentified microorganisms with the absolute background grows, to a maximum - 2.5 times, of spores ~ 1.6 times, of fungi ~ 2.1 times, of denitrifiers ~ 2.0 times and those of nitrifiers ~ 18 times, nitrogen fixers ~ 18 times, and of cellulose-decomposing microorganisms ~ 13 times; evidently the presence of the mixture of poultry manure and CCT encourages the vital activity of those three last groups of microorganisms.

It is of certain interest to observe quantitative changes of separate groups of microorganisms, particularly nitrogen-fixing bacteria depending on the seasons of the year under the effect of the organo-zeolite fertilizers (Tab. 4). The data obtained permit one to make a conclusion that on the absolute background (variant 1) and on the background with the mineral fertilizers (variant 5) in the autumn-winter period the activity of nitrogen-fixers is slowed down. Upon application of organo-zeolite fertilizers this and a saprophytic bacteria increase, as the compared effect, show them selves only slightly. In other words, vital activity of these bacteria in the autumn-winter period does not stop and is of high intensity in comparison with the control sample. The second conclusion of no less importance is an afteraction effect of organo-zeolite fertilizers observed. In comparison with the year of 1990, the number of nitrogen fixers increased approximately twice in 1991. The third conclusion to be made is that the use of organo-zeolite fertilizers practically excludes the application (at least partially) of mineral (nitrogenous) fertilizers.

Table 4

The effect of organo-zeolite fertilizers on the number of nitrogen fixers in gray-brown soils of Gardabani region (eastern Georgia) depending on the season of the year (in thousands/g of soil)

variants	winter period 1989/90	spring period 1990	summer period 1990	autumn period 1990	winter period 1991	spring period 1991	summer period 1991	autumn period 1991	winter period 1991/92
1	4.0	12.0	19.8	18.0	13.1	18.6	29.6	24.4	22.7
2	18.0	56.0	32.0	82.0	46.0	71.3	96.0	84.0	79.6
3	23.5	68.0	123.5	121.7	62.7	102.0	252.0	201.2	106.7
4	50.9	161.4	218.0	140.4	83.7	183.0	282.0	244.6	127.2
5	10.0	30.0	32.0	20.0	24.75	43.0	65.0	56.0	45.2
6	15.0	46.0	57.7	80.0	40.5	84.5	168.8	106.8	76.4
7	18.0	54.0	113.8	112.0	60.5	112.5	206.4	134.0	100.8
8	40.8	128.0	201.8	120.0	69.5	143.5	240.4	204.0	110.8

Conclusion. Thus, the significance of CCT in vital activity of microorganisms of the soil, stimulating the formation of favourable conditions for needs of the agriculture microbial landscape is shown.



ორგანულ-ცეოლითოვანი სასუქის გავლენა ნიადაგის მიკრობულ
პეიზაჟზე

რ ე ზ ი უ მ ე

დადგენილია კლინოპტილოლიტშემცველი ტუფების, აგრეთვე ფრინველის ახალი ნაკელისა და წმინდათ დაფქვილი ცეოლითის ბაზაზე შექმნილი ორგანულ-ცეოლითური სასუქების დადებითი გავლენა ნიადაგში მიკროორგანიზმების წარმოქმნაზე.

კვლევის ობიექტი იყო საქართველოს სხვადასხვა რეგიონის წითელმიწები და მდელოს რუხი-ყავისფერი ნიადაგები. კლინოპტილოლიტშემცველი ტუფების და ზემოთნახსენები სასუქების გამოყენება კეთილსასურველ გავლენას ახდენს ნიადაგზე, მიკროორგანიზმების როგორც რაოდენობრივ, დაახლოებით 2-2,5-ჯერ ზრდაზე, ისე მათ ხარისხობრივ შედგენილობაზე. გარდა ამისა შემოდგომა-ზამთრის პერიოდში მიკროორგანიზმების ცხოველყოფილობა ისე მკვეთრად არ ქვეითდება, როგორც ეს ხდება მინერალური სასუქების გამოყენების დროს.

АНДРОНИКАШВИЛИ Т. Г., ЦИЦИШВИЛИ Г. В., КАРДАВА М. А.,
ГАМИСОНИЯ М. К.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНО-ЦЕОЛИТНЫХ УДОБРЕНИЙ НА
МИКРОБНЫЙ ПЕЙЗАЖ ПОЧВЫ

Р е з ю м е

Исследовано влияние клиноптилолитсодержащих туфов органо-цеолитовых удобрений, приготовленных на основе смеси свежего птичьего помета и тонко измельченного клиноптилолита, на образование микроорганизмов в почве. Объектом исследования служили красноземные и луговые серокоричневые почвы различных регионов Грузии. Применение клиноптилолитсодержащих туфов, а также вышеуказанных удобрений, благоприятно влияет на почву, как в смысле возрастания количества микроорганизмов, приблизительно в 2-2,5 раза, так и на их качественный состав. Кроме того, в течение осенне-зимнего периода жизнедеятельность микроорганизмов так резко не уменьшается, как это имеет место в случае использования только минеральных удобрений.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Pochvovedeniye Pod redak. Kovdi V. A. Rosanova B. G. 1988, Moskva, Vish. shk., 400, 247.

2. *Mishustin E. N., Emtsev V. T.* Mikrobiologiya, Moskva, Agroptomisdad, 1987, 368.
3. *Aristovskaya T. V.* Mikrobiologiya protsesov pochvoobrazovania, Leningrad, Nauka, 1980, 350.
4. *Zvyagintsev D. G.* Pochva I mikroorganizmi, MGU Moskva, 1987, 250.
5. *Tsitsishvili G. V., Andronokashvili T. G., Kirov G. N., Filizova L. D.* Natural Zeolites Ellis Horwood Limited, Chechester, U. K., 1992, 295.
6. *Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kardava M. A.* Prirodnye zeoliti v zemledelii, Tbilisi, Metsniereba, 1993, 128.
7. *Tsitsishvili G. V., Andronokashvili T. G., Gamisonia M. K., Gogebashvili Z. A., Rusadze A. V.*, in "Slovzeo 84", Czechoslovakia, Vysoke Tatry, 1984, 2, 149-157.
8. *Khudyakov I. D.* Voprosi chislennosti, biomassi I produktivnosti pochvennikh mikroorganizmov, Leningrad, Nauka, 1972, 126-136.
9. *Tsitsishvili G. V., Andronokashvili T. G., Gamisonia M. K., Gochelashvili Z. A., Rusadze A. B.* Dokladi Akademii Nauk SSSR, 1985, 284, N4, 983-985.
10. *Vinogradski S. V.* "Mikrobiologiya pochvi, Izd. AN SSSR, 1952, 789.
11. *Perfilyev B. V., Gabbe D. R.* Metodi kapillarnoi mikroskopii, Moskva, Nauka, 1961, 350.
12. *Aristovskaya T. V.* Mikrobiologiya podzolistikh pochv. Moskva, Nauka, 1965, 187.
13. *Gamisonia M. K., Andronikashvili T. G., Rusadze A. V.* in Primenenie clinoptilolite-soderzhashikh tufov v rasteniievodstve, Tbilisi, Metsniereba, 1988, 85-116.
14. *Tsitsishvili G. V., Kardava M. A., Andronikashvili T. G., Mikhailova N. N., Gamisonia M. K., Maisuradze G. V.* Dokladi Akademii Nauk SSSR, 1989, v. 307, 2, 470-473.
15. *Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Gamisonia M. K.* Proceedings of the Academy of Science of the Georgian SSR; Ser. biol., 1984, v. 10, 5, 356-359.
16. *Vasilyev V. A., Lukyanenkov I. I., Mineev V. G.* Organicheskie udobrenia v intensivnom zemledelii, M., Kolos, 1984, 303.
17. *Agrokhimia* ed. B. A. Jagodin, M., Kolos, 1982, 574.
18. *Andronikashvili T. G., Kardava M. A.* Bulletin of the Academy of Sciences of Georgia, 1993, v. 147, 3, 467-492.
19. *Andronikashvili T. G., Kardava M. A., Kovalchuk N. A.* Bulletin of the Academy of Sciences of Georgia, 1994, v. 149, 2, 300-305.
20. *Kardava M. A., Kovalchuk N. A., Andronikashvili T. G.* Bulletin of the Academy of Sciences of Georgia, 1995, v. 151, 104-109.



UDC 543.544

ANDRONIKASHVILI T., AMIRKHANASHVILI K., UROTADZE S.,
BURKIASHVILI N., OSIPOVA N.

**INFLUENCE OF THE MOBILE PHASE ON THE
PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE
PHENOL-CARBOXYLIC ACIDES**

A right choice of the mobile phase is of a great importance, because it takes active part in the process of separation of the mixture, exerts an influence on the retention characteristics of the components under investigation and sometimes even a little difference in the mobile phase composition completely changes the mechanism of the separation process [1].

The aim of our work has been to study the influence of the special modifiers, added to the mobile phase, on the process of separation. For this purpose the mobile phase acetonitrile-water (60:40), operating mechanism of which we had already studied [2], was used [2]. As the special modifiers tetramethylammonium-iod (TMA), tetramethylammonium-chloride (TEA) and tetrabutylammonium chloride (TBA) were used. The model mixture was composed of five components: gallic acid, benzoic acid, p-oxybenzoic, m-oxybenzoic and o-oxybenzoic acids.

Experiments were carried out on the liquid chromatograph Milixrom - 555, at the wave length of 254 nm.

Separation of the mixture under investigation by the "classical" reversed-phase chromatographic method has not been achieved and to improve the separation the above modifiers were added to the mobile phase in the amount of $3 \cdot 10^{-3}$ M, that drastically improved the separation of the mixture.

Fig. 1 shows the chromatogram of the separation of acids using the mobile phase with the ions of modifiers in it.

The modifiers, added to the mobile phase, change the mechanism of the separation. Tetralkylammonium salts must have undergone complete dissociation under the influence of the aqueous eluent and cations of the above salts adsorb on the non-polar surface of the stationary phase and form a monomolecular layer of the charged particles there. Molecules of the components actively interact with the newly formed surface that causes the improvement of the separation [3, 4].

In Table 1 the retention volumes of the components of interest, capacity factors and efficiency of the chromatographic column are given for the case of the same amount of the modifiers in the mobile phase ($3 \cdot 10^{-3}$ M). The Table clearly shows that the retention volumes of the acids are increased in accordance with length of the alkyl radical in the molecule of the modifier. Accordingly an increase in the values of the capacity factors varying within the range of 1-7 is also observed.

The relationship between the logarithm of the capacity factor ($\lg k'$) and the total number of carbon atoms in the molecule of the modifier has been found

(Fig. 2). With increasing alkyl radical length the retention characteristics also increase and the separation is improved which is confirmed by the number of theoretical plates, values of which are especially high (5200 theoretical plates per metre) in the case of ions of TBA in the mobile phase.

Table 1

Retention volumes of acids of interest, capacity factors and efficiency (number of theoretical plates per metre) of the chromatographic column in the case of the same amount (3.10 M) of the modifiers in the mobile phase

Acids	Retention volumes			Capacity factors			Column efficiency		
	TMA	TEA	TBA	TMA	TEA	TBA	TMA	TEA	TBA
Gallie	121,2	131,2	195,8	1,17	1,35	5,51	3994	4384	5000
p-oxybenzoic	133,9	155,7	245,9	1,4	1,79	3,4	2764	3014	3116
m-oxybenzoic	145,16	173,1	270,8	1,6	2,1	3,9	4325	4838	5152
o-oxybenzoic	159,2	187,1	304,7	1,85	2,35	4,46	4042	4754	5199

Calculation of the resolution of two neighboring peaks of acids and the uniformity criterion of the five-component mixture shows that the best separation has been obtained by using TBA as the modifier (Table 2).

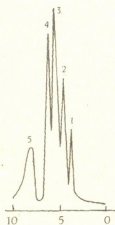


Fig. 1. Chromatogram of the separation of the model mixture of the phenolcarboxylic acids. Mobile phase: acetonitrile-water (60:40) + $3/10^{-3}$ M TBA; stationary phase: Silosorb C-18, Peaks: 1. Gallie acid, 2. p-oxybenzoic acid, 3. m-oxybenzoic acid, 4. o-oxybenzoic acid, 5. benzoic acid.

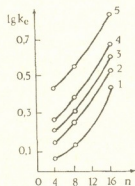


Fig. 2. The relationship between the logarithm of the capacity factor ($\lg k_e$) and the total number of carbon atoms in the molecule of the modifier. 1. Gallie acid, 2. p-oxybenzoic acid, 3. m-oxybenzoic acid, 4. o-oxybenzoic acid, 5. benzoic acid.

Resolution of two neighboring peaks of phenolcarboxylic acids and (R) the uniformity criterion of five component mixture (A) in the case of the same amount of specific modifiers in the mobile phase

acetonitrile-water 60:40			
	TMA	TEA	TBA
1-2	0,71	0,71	0,74
2-3	0,43	0,44	0,59
3-4	0,5	0,57	0,59
4-5	1,1	1,16	1,2
	0,14	0,16	0,19

Thus, it is better to use ions of tetrabutylammonium as the specific modifiers for the separation of phenolcarboxylic acids by the method of ion pair chromatography.

Institute of Physical and Organic Chemistry
Academy of Sciences of Georgia

Received 12.05.1999

Т. АРДРОНИКАШВИЛИ, К. АМИРХАНАШВИЛИ, С. УРОТАДЗЕ,
Н. БУРКИАШВИЛИ, Н. ОСИПОВА

ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕНОЛКАРБОНАТНЫХ КИСЛОТ

Резюме

Изучено влияние специфических модификаторов, солей тетраалкиламмония, в составе подвижной фазы ацетонитрил-вода (60:40) в количествах ($3 \cdot 10^{-3}$ М) на характер разделения некоторых фенол-карбоновых кислот.

Вычислением удерживаемых объемов разделяемых веществ, коэффициентов емкости и эффективности хроматографических колонок, коэффициентов разделения и равномерности пятикомпонентной смеси установлено, что в ион-парной хроматографии наиболее полное и четкое разделение пятикомпонентной смеси имеет место при использовании в качестве специфического модификатора ионов тетрабутиламмония.

მოდრავი ფაზის გავლენა ფენოლკარბონმჟავების დაყოფის
ფიზიკო-ქიმიურ მახასიათებლებზე

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია მოძრავ ფაზაში (აცეტონტრილი-წყალი 60:40) დამატებული სპეციალური მოდიფიკატორის, ტეტრაალკილამონიუმის (3.10 რაოდენობით) მარილების გავლენა ზოგიერთი ფენოლკარბონმჟავების დაყოფის ხასიათზე.

საანალიზო ნივთიერების შეკვებითი მოცულობების, სვეტის ტევადობის კოეფიციენტების და ეფექტურობის, აგრეთვე დაყოფის კოეფიციენტების და ხუთკომპონენტური ნარევის თანაბრობის კოეფიციენტების გამოთვლით დადგინდა, რომ იონ-წყვილურ ქრომატოგრაფიაში ფენოლკარბონმჟავების დასაყოფად უმჯობესია ტეტრაბუთილამონიუმის იონების გამოყენება მოდიფიკატორის სახით.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Стыский Е. Л., Гциксон П. Б., Брауде Е. В* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1992, 2, 18, 153.
2. *Адроникашвили Т. Г., Осипова Н. Ф., Буркиашвили Н. О., Сакодынский К. И.* Изв. АН Грузии, сер. химическая, 1992, 2, 18, 153.
3. *Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии, М.: Химия, 1986, 269 с.
4. *Яшин Я. И.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, н. 1, с. 18-25.



УДК 543.544

С. Л. УРОТАДЗЕ, Т. К. КВЕРНАДЗЕ, Н. А. ОСИПОВА,
К. М. ГОБЕДЖИШВИЛИ**ИДЕНТИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ
"БОРЖОМИ" МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Определение неорганических катионов в различных напитках, пищевых продуктах, а также в питьевых и сточных водах является практически важной и достаточно сложной аналитической задачей [1,2].

Наиболее общий и универсальный метод решения этой задачи - сравнительно недавно предложенный вариант ионообменной хроматографии, так называемая ионная хроматография [5].

Однако в большинстве работ не проводится совместное определение катионов щелочных и щелочноземельных металлов, так как для их разделения требуются элюенты различной элюирующей силы. Наличие такого элюента, который был бы в состоянии одновременно элюировать и разделять смеси вышеуказанных катионов, не известно.

Нами предложен метод использования градиентного элюирования в варианте ионной хроматографии для идентификации катионов щелочных и щелочноземельных металлов в минеральной воде.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось на ионном хроматографе "Цвет-3006" производства ДОКБА-НПО Химавтоматика (Хроматограф жидкостный ионный). Был избран двухколоночный вариант ионной хроматографии, в котором используются разделяющая колонка (4x100мм) и колонка, компенсирующая проводимость элюента (6x100мм).

Пики анализируемых ионов представляют собой сигналы положительной электропроводности относительно очень низкой фоновой проводимости элюента.

Разделяющая колонка заполнялась катионитом "ДИАКАТ-1", содержащим на своей поверхности функциональные группы сульфоновой кислоты ($-SO_3H$). Удельная емкость указанного катионита 0,01-0,02 мг-экв/г. Подавляющая колонка заполнялась сополимером стирола с дивинилбензолом (удельная емкость 3-5 мг-экв/г), содержащим четвертичные аммониевые группы, в OH^- - форме.

Количество вводимой пробы - 25 мкл. Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Контролем служила модельная смесь катионов щелочных и щелочноземельных металлов, имитирующая состав минеральной воды "Боржом".

В качестве элюента использовали разбавленный раствор азотной кислоты ($10^{-5}M$), который способен четко разделить только смесь катионов щелочных металлов, в то время как в случае двухвалентных катионов, он

даст размытые кривые и их разделение практически не имеет место. Для разделения был взят более концентрированный раствор азотной кислоты, содержащий модификатор - фенилендиамин [5].

Результаты и их обсуждение

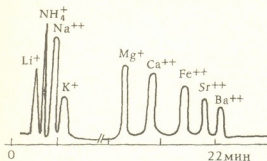


Рис. 1. Хроматограмма разделения катионов щелочных *и щелочноземельных металлов минеральной воды "Боржом"

ны щелочноземельных металлов, которые сильнее взаимодействуют с катионитом разделяющей колонки, чем щелочные металлы (рис. 1).

Время анализа этих смесей составляет в среднем 23 мин (табл. 1)

Т а б л и ц а 1

Величины времен удерживания одно- и двухзарядных катионов

Катионы	Время удерживания (мин)	
	Модельная смесь	"Боржом"-минеральная вода
Li ⁺	1,1	1,7
NH ₄ ⁺	1,6	2,1
Na ⁺	2,4	2,8
K ⁺	3,2	3,8
Mg ⁺⁺	7,0	8,5
Ca ⁺⁺	10,15	12,6
Sr ⁺⁺	17,2	20,6
Ba ⁺⁺	20,5	23,0

Значения критериев равномерности $\bar{\Delta}$ [4] для хроматограммы воды "Боржом" и имитирующей ее состав модельной смеси соответственно равны: модельная смесь - 0,815, анализируемая проба - 0,785. Значения этого критерия для обеих смесей находятся в соответствии.

Таким образом, показана целесообразность использования метода ионной хроматографии с градиентным элюированием для анализа катионного состава минеральных вод типа "Боржом".

ტუტამ და ტუტამიწათა მეტალების კათიონების
ინდიკაციკაცია ბორჯომის მინერალურ წყალში
ქრომატოგრაფიის მეთოდით

რ ე ზ ი უ მ ე

იონური ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით, ელუენტის შერჩევის საფუძველზე, მიღწეულია ტუტე და ტუტემიწათა მეტალების კათიონების დაყოფა ბორჯომის მინერალურ წყალში.

ექსპერიმენტალურ მონაცემებზე დაყრდნობით გამოთვლილია აღნიშნული კათიონების შეკავებითი დროები და თანაბრად განაწილების კრიტერიუმები.

S. UROTADZE, T. KVERNADZE, N. OSIPOVA, K. GOBEJISHVILI

INDICATION OF ALKALI- AND ALKALINE-EARTH METAL
CATIONS IN BORJOMI MINERAL WATER BY MEANS OF ION
CHROMATOGRAPHY

S u m m a r y

Alkali- and alkaline-earth metal cation separation in mineral water has been achieved by means of ion chromatography and proper eluent selection.

On the basis of the experimental data cation retention times and uniformity criteria have been calculated.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Дж. Фритц, Д. Гьерде, К. Полаид. Ионная хроматография. М.: Мир, 1984.
2. Е. Л. Стыркин, Л. Б. Ициксон, Е. В. Брауде. Практическая высокоэффективная хроматография. М.: Химия, 1986, 287.
3. Small H., Stevens T. S., Bauman W. S. Anal. Chem., 1975, 47, 180
4. М. С. Вигдергауз. Расчеты в газовой хроматографии, М.: Химия, 1978.
5. Ц.Ф. Штигун, Ю.А. Золотов. Заводская лаборатория, 1982, т. 48, 9, 4.



УДК 541.183:66.093.6

Т. Н. КОРДЗАХИЯ, М. Н. БУРДЖАНАДЗЕ, Н. А. КАХИДЗЕ,
Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ

АДСОРБИЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КАТИОНМОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТ СОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВЛАГЕ

Цеолиты, как синтетические, так и природные, наряду с некоторыми интересными свойствами характеризуются ярко выраженной способностью селективно поглощать влагу. В этом отношении из всех известных в настоящее время адсорбентов цеолиты являются наиболее селективными. Количество влаги, которое они могут поглотить, во многом определяется типом цеолита. Это в значительной степени зависит от свободного объема (пустот) в структуре цеолита. Так, для природных цеолитов доля свободного объема меняется в диапазоне от 47% (для фожазита) до 18% (для анальцина) [1].

Значительное влияние на характер адсорбции воды оказывает и катионный состав цеолита [2].

Данное сообщение посвящено исследованию влияния природы катионов некоторых щелочных и щелочно-земельных металлов, которые методом ионного обмена были введены в структуру клиноптилолитсодержащих туфов месторождения Хекордзула (Грузия). Обмен осуществляется обработкой исходной (природной) формы клиноптилолита растворами соответствующих солей [3].

В таблице приведен катионный состав некоторых форм модифицированных клиноптилолитов, рассчитанный по данным химического анализа.

Т а б л и ц а

Молярный катионный состав исходного и модифицированных клиноптилолитов в расчете на 36 атомов кислорода

Цеолит	Катионный состав
Клиноптилолит исходный	$\text{Ca}_{1,06}\text{Mg}_{0,36}\text{Na}_{1,10}\text{K}_{0,51}$
Клиноптилолит, обогащенный катионами натрия	$\text{Ca}_{0,04}\text{Mg}_{0,15}\text{Na}_{1,52}\text{K}_{0,23}$
Клиноптилолит, обогащенный катионами калия	$\text{Ca}_{0,04}\text{Mg}_{0,13}\text{Na}_{1,01}\text{K}_{3,58}$
Клиноптилолит, обогащенный катионами цезия	$\text{Ca}_{0,04}\text{Mg}_{0,16}\text{Na}_{0,00}\text{K}_{0,07}\text{Cs}_{1,82}$
Клиноптилолит, обогащенный катионами кальция	$\text{Ca}_{1,93}\text{Mg}_{0,26}\text{Na}_{0,09}\text{K}_{0,42}$
Клиноптилолит, обогащенный катионами бария	$\text{Ca}_{0,59}\text{Mg}_{0,27}\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{Ba}_{1,31}$

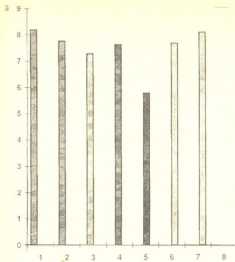


Рис. 1 Диаграмма адсорбции паров воды на некоторых катионмодифицированных клиноптилолитах: 1. Исходная форма (природн.); 2. Na-форма; 3. K-форма; 4. Cs-форма; 5. Ca-форма; 6. Ba-форма. Условия эксперимента: температура - 20°C , $P/P_s = 0,4$

Как видно из таблицы, наиболее легко замещаются катионы кальция и калия, а также катионы натрия

Адсорбционная способность вышеуказанных катионообменных форм клиноптилолита была определена статическим методом, а именно - эксикаторным (согласно нормам государственного стандарта) [4].

Суть этого метода состоит в насыщении помещенной в бюкс навески отрегенированного при 300°C адсорбента парами воды, концентрация которой в объеме эксикатора обеспечивается серной кислотой определенной концентрации. Адсорбционная способность определяется разностью веса навески адсорбента до и после проведения эксперимента.

На рисунке приведены полученные нами результаты эксперимента из которых явствует, что природа катиона, введенного в структуру клиноптилолита, в определенной мере оказывает влияние на их адсорбционную способность по отношению к влаге.

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

Поступило 25.06.1998

თ. კორძაძე, მ. ბურჯანაძე, ნ. კახიძე, ლ. ეპრიკაშვილი

ზოგიერთი კათიონმოდიფიცირებული
კლინოპტილოლითზე ადორბირებული ტუფების ადსორბციული თვისებები
ბენის მიხარტ

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია კლინოპტილოლითის კათიონმოდიფიცირებული ფორმების ადსორბციული თვისებები.

ნაჩვენებია, რომ კათიონის ბუნება მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ცეოლითის ადსორბციულ მახასიათებლებზე.

**THE ADSORPTION PROPERTIES OF SOME CATION-MODIFIED
CLINOPTILOLITE-CONTAINING TUFFS WITH RESPECT TO
MOISTURE**

S u m m a r y

The adsorption properties of cation-modified clinoptilolite-containing tuffs are studied.

It is shown that the nature of cations introduced into the clinoptilolite tuff significantly affect the adsorption characteristics of the zeolite.

საზიარებელი – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Numpton F. A.* Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 1999, v.96, p.3463
2. *Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филизова Л. Д.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, с. 222.
3. *Кордзахия Т. Н., Гамкрелидзе Л. А., Эприкашвили Л. Г., Андроникашвили Т. Г.* Журнал физической химии, 1996, т. 70, 1, 199.
4. *Кельцев И. В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984, с. 591.



შპს 541.128.13:542.05

ს. ჩიქვილაძე, ი. ელილავშილი, მ. ბაქვაძე, ვ. საპუნოვი,
ბ. კაჩუხაშვილი, ბ. ბახტურიძე

ციკლოპქსანის ჟანგბადიანი კატალიზური სისტემების თანაობისას

ოლეფინური ნახშირწყალბადების ჟანგვის პროცესში კატალიზატორების თანაობისას მიიღება ოქსიდები, ეპოქსიდური ნაერთები, ორატომიანი სპირტები, ალდეჰიდები, კეტონები, მჟავები და სხვ. აღნიშნული ნაერთები წარმოადგენენ ძირითადი ორგანული და ნათობიერი სინთეზის უმნიშვნელოვანეს შუალედურ პროდუქტებს, რომელთა საფუძველზე დებულობენ ინჰიბიტორებს, პლასტიფიკატორებს, ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს, სარეცხ საშუალებებს, სურნელოვან ნივთიერებებს და სხვა [1].

მოწოდებულია ოლეფინური ნახშირწყალბადებიდან ოქსიდების და ეპოქსიდების მიღების რამოდენიმე ხერხი, რომელთა შორის ყველაზე პერსპექტიულად სამრეწველო პირობებში განხორციელების თვალსაზრისით თვლიან გამოსავალი ნახშირწყალბადების ჟანგბადით ჟანგვის პროცესებს კატალიზატორების თანაობისას. აღნიშნულიდან გამომდინარე მკვლევართა ყურადღება მიმართულია ისეთი კატალიზატორების გამოვლენისაგან, რომელთა გამოყენებით პროცესი შესაძლებელი იქნება განხორციელდეს მინიმალური პროდუქტების მაღალი სელექტურობით და დიდი გამოსავლით. მნიშვნელოვანი პერსპექტივები ისახება ამ მიზნით მეტალთა კომპლექსური ნაერთების გამოყენების მიმართულებით. ლიტერატურულ მონაცემების თანახმად ოლეფინების ჟანგვისას გამოყენებული ყველა კატალიზატორი შეიძლება პირობითად დაიყოს ორ ჯგუფად, რომელთაგან პირველი ამჟღავნებენ მაღალ აქტივობას ნახშირწყალბადითა ჟანგვის პროცესში და ძირითადად წარმოქმნიან ჰიდროპეროქსიდებს (Co, Cr, Mn, Pb, Rn, Ni), მეორე ჯგუფის კატალიზატორები კი მაღალ აქტივობით წარმოქმნიან ეპოქსინაერთებს და ამჟღავნებენ შედარებით დაბალ აქტივობას ჟანგით პროცესებში (Mo, V, W, Ti) [2,3].

უკანასკნელ პერიოდში მკვლევართა ყურადღება მიიპყრეს ვანადიუმის ნაერთებმა, რომლებიც მაღალ აქტივობას ამჟღავნებენ სპირტების ეპოქსიდირების პროცესში და ხასიათდებიან არატიპური მოქმედებით ციკლოპქსენის ჟანგით რეაქციებში. ჟანგვის ტიპურ პროდუქტებთან - 1,2-ეპოქსიცლოპქსენი, 2-ციკლოპქსენ-1-ოლი და 2-ციკლოპქსენ-1-ონი ერთად ვანადიუმის შემცველი კატალიზატორების თანაობისას წარმოიქმნება აგრეთვე 2,3-ეპოქსიცლოპქსენი-1-ოლი. ეს უკანასკნელი წარმოადგენს მნიშვნელოვან გამოსავალ პროდუქტს პიროპალის მისაღებად სამრეწველო პირობებში. მიუხედავად მრავალრიცხოვანი კვლევებისა, რომლებიც ჩატარებულია ვანადიუმის შემცველი კატალიზატორების გამოყენებით, არსებობს რიგი ფაქტებისა, რომელთა ერთმნიშვნელოვანი ახსნა ჯერჯერობით შეუძლებელია.

აღნიშნულის გათვალისწინებით ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვეწყვიტა ციკლოპქსენის ჟანგვის კინეტიკური კანონზომიერებანი ბინარული კატალიზური სისტე-

მების თანაობისას, სისტემის შემადგენლობაში შეგვეყვება კატალიზატორების მხოველი ჯგუფის ერთ-ერთი ნაერთი $[M(St)_2]$, რომელიც ხელს უწყობდა პირობების როქსიდების სელექტიურ წარმოქმნას, და მეორე ჯგუფის ნაერთი - ვანადიუმის აცეტოტილაციტონატი $[VO(acac)_2]$, ინიციატორად ვიყენებით აზო-იზო-ბუთირონიტროლს (პიზნ).

კლვის პროცესში გამოყენებულ პიზნ და ვანადიუმის აცეტოტილაციტონატი $[VO(acac)_2]$ გადაკრისტალბულ იქნა აცეტონიდან. კატალიზატორები: Co, Pb, Ni, Cr, Mn-ის სტერატები $[M(St)_2]$ - კვლიფიკაციის „ა“ დამატებით არ გაგვილფთავებია.

გამოსავალი ნაშირწყალბადის შერჩევისას მხედველობაში იყო მიღებული ის გარემოება, რომ ციკლოპექსენის ჟანგვა ხორციელდება რბილ პირობებში ($70-75^{\circ}C$) და ჟანგვის შედეგად წარმოიქმნება შედარებით მცირერიცხოვანი პროდუქტები, რაც მნიშვნელოვნად ამარტივებდა კატალიზატორების მოქმედების მექანიზმის დადგენას.

ციკლოპექსენი მიღებული იქნა რუსთავის „აზოტის“ კაროლაქტამის წარმოების კუბური ნარჩენებიდან. მიზნობრივი პროდუქტის გამოსაყოფად გამოვიყენეთ მაღალეფექტურე სარექტიფიკაციო სვეტი. რექტიფიკატიდან წყლის მოსაცილებლად მას 5 საათის განმავლობაში ვაყოვნებდით გაუწყლოებულ Na_2SO_4 -ზე, შემდგომ კი 72 სთ-ის განმავლობაში NaA მარკის ცელოლითზე. განმეორებითი გამოხდის პროცესში შეგროვებულ იქნა $82,5-83^{\circ}C$ მდულარე ფრაქცია, რომელშიც ციკლოპექსენის შემცველობა შეადგენდა 99,5%. პეროქსიდული ნაერთების მოსაცილებლად გამოყენების წინ ციკლოპექსენს ვატარებდით Al_2O_3 -ით შესებულ სვეტში. ჟანგვის პროცესს ვატარებდით რეაქტორში, მუდმივი ტემპერატურის ($75 \pm 1^{\circ}C$) დასამყარებლად მის ორმაგ კედლებს შორის ულტრაიერმოსტატიდან ცირკულირებდა გამთბარი წყალი. რეაქტორი აღჭურვილი იყო მაგნიტური სარეკლით, დიფლექტორით, თერმომეტრით და სინჯის ასაღები პიპეტით. ჟანგვის სათვის ვიყენებდით ჟანგბადს - ბალონიდან, რომელსაც წინასწარ ვაჯერებდით ციკლოპექსენით (ორ დრექსელის ჭურჭელში ვატარების გზით), ამგვარად მინიმუმამდე იყო დაყვანილი რეაქტორიდან ციკლოპექსენის წარტაცვის შესაძლებლობა. პროცესის ჩასატარებლად რეაქტორში ვასხავდით 50 მლ ციკლოპექსენს, ერთავდით თერმოსტატს, მაგნიტურ სარეკლას და მუდმივი ტემპერატურის დამყარების შემდეგ სარეაქციო არეში შეგვქონდა ინიციატორი და კატალიზატორი გაანგარნიშებული რაოდენობით. ერთავდით წამზომს და ვიწყებდით დროის ათვლას. 120 წუთის შემდეგ რეაქტორიდან ვიღებდით სინჯს და ვსაზღვრავდით ციკლოპექსენის გარდაქმნის ხარისხს, აგრეთვე წარმოქმნილი 1,2 - ეპოქსიციკლოპექსანის (C3) და 2-ციკლოპექსენ-1-ოლის (C3(წლ)) კონცენტრაციას. ანალიზს ვატარებდით IXM - 80 ქრომატოგრაფზე, ალურ-იონიზაციური დეტექტორის გამოყენებით. აირმატარებელი - აზოტი, სიჩქარე 50 სმ³/წთ, ამორთქლებლის $T = 250^{\circ}C$. სვეტის სიგრძე 3 მ, დიამეტრი 3 მმ, თხევადი ფაზა OV-225 3%-ის რაოდენობით დატანილი იყო Unerton-N-Supper-ზე.

ჩატარებული კლვის შედეგები მოყვანილია ცხრ. 1. როგორც ცხრილიდან ჩანს, ყველაზე მაღალ აქტივობას ჟანგვით პროცესში ამჟღავნებენ კატალიზური სისტემები $CoSt_2-VO(acac)_2$ და პიზნ - $VO(acac)_2$. მნიშვნელოვნად ნაკლებაქტიურნი არიან კატალიზური სისტემები $PbSt_2-VO(acac)_2$ და $NiSt_2-VO(acac)_2$. სისტემები $CrSt_2-VO(acac)_2$ და $MnSt_2-VO(acac)_2$ არაერთარ აქტივობას არ ამჟღავნებენ ჟანგვით პროცესში. ყურადღებას იპყრობს ის ფაქტი, რომ სისტემის $PbSt_2-VO(acac)_2$ თანაობისას ციკლოპექსენის გარდაქმნის ხარისხი მკვეთრად მცირდება

და მნიშვნელოვნად დაბალია, ვიდრე ინდივიდუალური კატალიზატორების (PbSt₂ ან VO(acac)₂ თანაობისას.



ქართული
საზოგადოებრივი
მეცნიერებათა
აკადემია

კატალიზური სისტემის გავლენა ცილოპექსენის კონვერსიაზე და სელექტურობაზე
($\tau=120$ წთ, $T=75^{\circ}\text{C}$)

M(St) ₂	[M(St)] ₀ · 10 ³	[VO(acac) ₂] ₀ · 10 ³	C3 კონვერსია, მოლი, %	სელექტურობა, %	
				მც3	მც3/ოლ
-	-	2,0	4,8	30	40
Co	1,5	-	12,0	6	-
Co	1,5	1,5	11,8	37	27
Ni	1,0	-	4,6	4,0	0
Ni	1,0	1,0	2,7	32	30
Cr	1,0	-	6,9	6,5	-
Cr	1,0	1,0	0	0	0
Mn	1,0	-	4,9	5,0	0
Mn	1,0	1,0	0	0	0
Pb	1,0	-	12	2	-
Pb	1,0	1,0	3	28	31,5
პიზნ	1,5	-	3,6	2,5	-
პიზნ	1,5	1,5	8,8	25	45

მიღებული შედეგების ანალიზი ნათელიყოფს, რომ ჟანგვის პროდუქტების ურთიერთშეფარდებაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს პირველი ჯგუფის კატალიზატორების ბუნება. აღნიშნული საფუძველს გვაძლევს ექვი გამოვლენითი ზოგიერთი ავტორის მიერ გამოთქმული მოსაზრების სისწორეში [3] იმის თაობაზე, რომ წარმოქმნილი კომპლექსები არააქტიურნი არიან ეპოქსიდირების და ჰიდროპეროქსიდების დაშლის პროცესში.

ცხრილი 2

დანამატების გავლენა ცილოპექსენის კონვერსიაზე და სელექტურობაზე, პიზნ - VO(acac)₂ სისტემის თანაობისას ($\tau=120$ წთ, $T=75^{\circ}\text{C}$)

[პიზნ] ₀ · 10 ³	[VO(acac) ₂] ₀ · 10 ³	დანამატი	დანამატის კონცენტრაცია · 10 ³ მოლი/ლ	C3 კონვერსია, მოლ, %	სელექტურობა, %	
მოლი/ლ				მც3	მც3/ოლ	
1,5	-	-	-		3,6	2,5
-	2,0	-	-	4,8	30	40
1,5	2,0	-	-	8,8	25	45
1,5	-	ღზ1836	1,5	4,4	2,0	-
1,5	2,0	ღზ1836	2,0	11,0	21	58
1,5	2,0	პპზ 1500	2,0	7,3	22	56
1,5	0	პპზ 1500	2,0	3,9	2,0	-
1,5	2,0	პპზ 2000	2,0	7,4	22	57

ლიტერატურული მონაცემების თანახმად ეპოქსიდირების პროცესის სელექტურობის გაზრდა შესაძლებელია მიღწეულ იქნეს დანამატების, მათ შორის კომპლექსირების, გამოყენებით [4]. აღნიშნულის გათვალისწინებით ჩვენს მიერ ჩატარებული იყო წინასწარი კვლევები დიბენზო - 18-კარაუნ-6-ის (ღზ 1836) და პპზ-1500, პპზ-2000 მოქმედების ეფექტურობის დასადგენად ცილოპექსენის



ჟანგვის პროცესში $\text{VO}(\text{acac})_2$ სისტემის თანაობისას. მიღებულმა შედეგებმა (ცხრ. 2) გვიჩვენეს, რომ ლბ 1836-ს დამატებისას მნიშვნელოვნად იზრდება პროცესის სიჩქარე და ეპოქსიდების გამოსავალი. შედარებით ნაკლებ ეფექტური ამ მხრივ აღმოჩნდნენ დანამატები ლბ-1500 და ლბ-2000. გამოთქმულია მოსაზრება ლბ 1836-ის მოქმედების მექანიზმის თაობაზე, რომელიც შემდგომ ექსპერიმენტულ დადასტურებას საჭიროებს.

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

შემოსულია 24.11.1997

S. A. CHIKVILADZE, I. L. EDILASHVILI, M. I. O. BAEVSKIY,
V. N. SAPUNOV, G. SH. KACHUKHASHVILI, G. SH. BAKHTURIDZE

**ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ
БИНАРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Резюме

Исследовано влияние бинарных каталитических систем на процесс иницированного АИБН окисления циклогексена. Установлено, что наибольшую каталитическую активность в процессе окисления проявляют каталитические системы $\text{CoSt}_2\text{-VO}(\text{acac})_2$ и $\text{AIBN-VO}(\text{acac})_2$. Менее активны каталитические системы $\text{PbSt}_2\text{-VO}(\text{acac})_2$ и $\text{NiSt}_2\text{-VO}(\text{acac})_2$. Обращает на себя внимание система $\text{PbSt}_2\text{-VO}(\text{acac})_2$, для которой наблюдается резкое снижение конверсии исходного углеводорода по сравнению с окислением циклогексена в присутствии индивидуальных соединений PbSt_2 или $\text{VO}(\text{acac})_2$. Установлено также, что соотношение продуктов окисления резко меняется в зависимости от природы металла первой группы катализаторов.

S. CHIKVILADZE, I. EDILASHVILI, M. BAEVSKI, V. SAPUNOV,
G. KACHUKHASHVILI, G. BAKHTURIDZE

**CYCLOHEXENE OXYDATION IN THE PRESENCE OF BINARY
CATALYTIC SYSTEMS**

Summary

The effect of binary catalytic systems on the AIBN activated cyclohexene oxidation is studied. It has been established that in the process of oxidation the catalytic systems $\text{CoSt}_2\text{-VO}(\text{acac})_2$ and $\text{AIBN-VO}(\text{acac})_2$ revealed the highest-catalytic activity. Catalytic systems $\text{PbSt}_2\text{-VO}(\text{acac})_2$ and $\text{NiSt-VO}(\text{acac})_2$ appeared to be the least active. Of special interest is the system $\text{PbSt-VO}(\text{acac})_2$

for which a sharp decrease in conversion of initial hydrocarbons has been observed compared with the cyclohexene oxidation in the presence of individual compounds - $PbSt_2$ or $VO(acac)_2$. It has also been shown that the ratio of products oxidation undergoes drastic changes according to the nature of a metal of the "first group of catalysts".

ՄՈՑՈՂՈՒՄ - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988.
2. Takehira K. Utsikawa T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, 49, 9, 2351.
3. Крылов И.А., Герасимова И.Н., Сапунов В.Н., Литвинцев И.Ю., Лебедев Н.Н. Основной органический синтез и нефтехимия, 1981, 14, с. 47.
4. Варданян В.Д. Канд. дисс. М.: МХТИ, 1982.



ბ. ცაბარელი, ლ. ჯაფარიძე, შ. მახათაძე, ლ. ჰიშიძე

Pt/MnO_2 – ელექტროდის ანოდური ძეგვა ნატრიუმის სულფატის ხსნარში

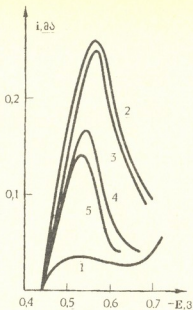
რიგ სამუშაოებში, რომლებიც ეძღვნება $Mn(II)$ იონთა დაქანგვის ანოდზე, ავტორები თვლიან, რომ თავდაპირველად მიიღება დაბალი დაქანგულობის ხარისხის მანგანუმის ნაერთები, ხოლო შემდეგ ხდება მათი მყარფაზური დაქანგვა დიოქსიდურ პოლარიზაციის ხსნარებში, რომლებიც $Mn(II)$ იონებს არ შეიცავდნენ. ამ პირობებში შეინიშნებოდა ანოდური დენები. შესაბამის ვოლტამპერულ მრუდეებს ჰქონდათ პიკის ფორმა $Mn(II)$ იონების დაქანგვისათვის დამახასიათებელ პოტენცილების უბანზე. ნაშრომში [1] ასეთ ქცევას ხსნიან $MnOx$ ოქსიდის მყარფაზური ელექტროქიმიური დაქანგვით (ინდექსი x ყოველთვის 2-ზე ნაკლებია). ავტორები თვლიან, რომ დაბალი დაქანგულობის ხარისხის მქონე ნაერთს, რომელიც იქანგება მყარ ფაზაში, წარმოადგენს $MnOOH$. პროცესის ნელ სტადიად მიიჩნევენ ამ რეაქციის შედეგად გამოყოფილი პროტონის მყარფაზურ დიფუზიას. ჩვენს ადრინდელ სამუშაოში იყო გამოთქმული იგივე მოსაზრება, თუმცა არ გამოვრიცხავდით, რომ ზემოაღნიშნული ეფექტები შეიძლება აიხსნას ზედაპირული მოვლენებით [6]. უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგიერთი მკვლევარის აზრით იქანგება ადსორბირებული მანგანუმის ნაწილაკი [2,7,8]. ამასთან ერთად გამოთქმულია მოსაზრება, რომ პროცესი მიმდინარეობს ადსორბციის გარეშე [9].

შრომა მიზნად ისახავდა $Mn(II)$ იონების დაქანგვის ხასიათის დადგენას: მყარფაზურია ის თუ ზედაპირულია და უსწრებს თუ არა ადსორბცია დაქანგვას.

ანოდურ გამოყენებული იყო პლატინის მბრუნავ ელექტროდზე წინასწარ დასმული მანგანუმის დიოქსიდი. ხსნარების დასამზადებლად ვიყენებდით ორჯერ გადაკრისტალბულ მანგანუმის სულფატს და ნატრიუმის სულფატს, გამოხდილ გოგირდმკვას და ორჯერ გამოხდილ წყალს. გაზომვებს ვაწარმოებდით უნივერსალური პოლაროგრაფის (GWP-673) მეშვეობით სამელექტროდიანი სქემით. ვიყენებდით თერმოსტატირებულ უჯრედს. ყველა პოტენციალი მოტანილია ვერცხლისწყლის სულფატური ელექტროდის მიმართ. მანგანუმის დიოქსიდის წინასწარ დასმას პლატინის ზედაპირზე ვახდენდით $0,6 \times 10^{-2}$ გ-ზე პოტენციოსტატურ რეჟიმში $2 \cdot 10^{-2}$ მოლი/ლ $MnSO_4 + 0,4$ მოლი/ლ Na_2SO_4 -ის ხსნარში, კულონომეტრული კონტროლის პირობებში.

ნახ. 1-ზე მოტანილია Na_2SO_4 -ის ხსნარში Pt/MnO_2 ელექტროდზე მიღებული ვოლტამპერული მრუდეები. უნდა აღინიშნოს, რომ დენის მნიშვნელობა პიკის მაქსიმუმში ახლად მომზადებული Pt/MnO_2 ელექტროდის შემთხვევაში (მრუდი 2), აღემატება $Mn(II)$ იონების თანაობისას დიოქსიდის ელექტროგამოლექციის დენის სიდიდეს. მყარ ფაზაში მიმდინარე პროცესისათვის დენის ასეთი მაღალი მნიშვნელობა ძნელად ასახსნელია.

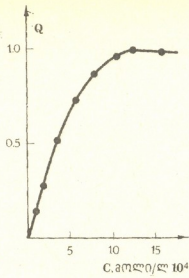
ახლად მომზადებული Pt/MnO_2 ელექტროდის $0,6$ გ-ზე წინასწარი პოლარიზაციის შემდეგ გადაღებული ანოდური მრუდი ფონს უახლოვდებოდა, (მრუდი 1).



ნახ. 1. ანოდური პოლარიზაციული მრუდები Pt/MnO₂-ელექტროდზე 0,4 მოლი/ლ Na₂SO₄-ის ხსნარში, w = 250 ბრ/წთ, V = 0,63 წთ, 25° C. 1 - ახლად დამზადებული Pt/MnO₂-ელექტროდი, 2 - Pt/MnO₂-ელექტროდის წინასწარი პოლარიზაცია 0,6 ვ-ზე, 3-5 - ელექტროდის შემდგომი დაყოვნება სხვადასხვა შედგენილობის ხსნარებში: 3 - 1,5 · 10⁻³ მოლი/ლ MnSO₄; 4 - 1,5 · 10⁻³ მოლი/ლ MnSO₄ + 0,4 მოლი/ლ Na₂SO₄; 5 - 5 · 10⁻⁴ მოლი/ლ MnSO₄.

თუ ასეთნაირად 0,6 ვ-ზე დამუშავებულ ელექტროდს ვაყოვნებდით MnSO₄-ის ხსნარში, გულმოდგინედ ვრეცხავდით და ისევ ვაყოვნებდით წყალში, გადაღებული ვოლტამპერული მრუდი (3) პრაქტიკულად იმეორებდა თავდაპირველ მრუდს (2). ეს შედეგი პირდაპირ მიუთითებს შესწავლილი პროცესის ზედაპირულ ხასიათზე. მანგანუმის სულფატის ხსნარში დაყოვნებისას ხდება Mn(II) იონების ადსორბცია MnO₂-ის ზედაპირზე. ამასვე ადასტურებს პიკის შემცირება Pt/MnO₂ ელექტროდის MnSO₄+Na₂SO₄ ხსნარში დაყოვნებისას (მრუდი 4). როგორც ჩანს, უცხო კათიონი კონკურენციას უწევს Mn(II) იონების ადსორბციას. დასკვნა, რომე-მოდულიცაციის პიდრატირებულ მანგანუმის დიოქსიდს გააჩნია კათიონური ადსორბციის უნარი უფრო ადრე იყო გამოთქმული იაპონელი ავტორების სამუშაოში [2]. მყარფაზური დაქანგვის დროს უნდა იზრდებოდეს დაქანგულობის ხარისხი. მანგანუმის დიოქსიდის ანოდური დამუშავებისას ხსნარში Mn(II) იონების გარეშე ანოდური პოლარიზაციის შედეგად იყო მიღებული დაქანგულობის ხარისხის ზრდა. ამ შემთხვევაში მართლაც მყარფაზური პროცესის დენი ძალზედ მცირე იყო და ამიტომაც დამუშავება რამდენიმე დღეღამე გრძელდებოდა [10].

ამრიგად, ჩატარებული ცდების პირობებში ანოდური დენების არსებობა აიხსნება ადსორბირებული Mn(II) დაქანგვით. დენის მკვეთრ ვარდნას იწვევს მორეაგირე ნაწილაკების ზედაპირული კონცენტრაციის სწრაფი შემცირება პრაქტიკულად ნულამდე. პოლარიზაციული მრუდით შემოხაზული ფართი შეესაბამება ადსორბირებული მანგანუმის ნაწილაკების დაქანგვაზე დახარჯული ელექტრობის რა-



ნახ. 2. მანგანუმის ნაწილაკებით Pt/MnO₂-ელექტროდის შევსების ხარისხის დამოკიდებულება ხსნარში Mn(II) იონების კონცენტრაციაზე, 25⁰.

ოდენობას. შესაძარებლად ამ შემთხვევაში უნდა იყოს გამოყენებული მრუდი 1. მრუდის ფართი და მასასადამე დახარჯული ელექტრობის რაოდენობა დამოკიდებულია მანგანუმის (II) იონების კონცენტრაციაზე დაყოვნებისათვის გამოყენებულ ხსნარებში (მრუდები 3 და 5). ამ მონაცემებიდან შესაძლებელია გამოითვალოს სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარებიდან აღსორბირებული Mn(II) იონების რაოდენობა. ამგვარად იყო აგებული აღსორბციის იზოთერმა (ნახ. 2). როგორც ჩანს, ზედაპირის მაქსიმალური შევსება ხდებოდა ხსნარიდან, რომელიც შეიცავდა 10⁵ მოლი/ლ MnSO₄.

განგარიშებამ გვიჩვენა, რომ აღსორბირებული ნაწილაკების მაქსიმალური ზედაპირული კონცენტრაცია 500 ნმ სისქის მქონე მანგანუმის დიოქსიდზე შეადგენდა 5 · 10⁻⁸ მოლი/სმ², ხოლო 1000 ნმ სისქის შემთხვევაში - 6,3 · 10⁻⁸ მოლი/სმ². ეს შედეგები ცხადყოფს, რომ დიოქსიდის მუშა ზედაპირი დამოკიდებულია MnO₂-ის რაოდენობაზე, რაც შეესაბამება მის ფოროვან სტრუქტურას.

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

შემოსულია 15.06.1998

**ПОВЕДЕНИЕ Pt/MnO₂ ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА
НАТРИЯ**

Резюме

Существование анодного тока при поляризации Pt/MnO₂ электрода в фоновом растворе было объяснено окислением ионов Mn(II), адсорбированных из раствора, содержащего эти ионы.

Вольтамперные кривые позволяют рассчитать адсорбцию ионов Mn(II) на поверхности диоксида марганца и построить изотерму адсорбции.

G. TSAGARELI, L. JAPARIDZE, SH. MAKHATADZE, D. JIKIDZE

**BEHAVIOR OF THE Pt/MnO₂ ELECTRODE IN THE SODIUM
SULFATE SOLUTION**

Summary

The existence of the anodic current polarization in the base electrolyte at the Pt/MnO₂ electrode was explained by the oxidation of Mn (II) ions adsorbed from the solution containing these ions. The anodic voltammetric curve allows one to calculate the adsorption of Mn (II) ions on the manganese dioxide surface and to draw an adsorption isotherm.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Sugimori M., Sekine. Denku Kagaku, v. 37, 1, p. 63-69.
2. Sato M., Masuki K., Sugawaza M. Kogyo Kagaku Zasshi, 1970, v. 73, 5, p. 1073-1076.
3. Сладкий Г.Я., Спруйс А.А. Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 6, с. 926-929.
4. Paul R.L., Gartwright A. Electroanal. Chem., 1986, v. 201, p. 113-122.
5. Paul R.L., Catwright A. Electroanal. Chem., 1986, v. 201, p. 123-131.
6. Г.А. Цагарели., Л.Н. Джапаридзе., Ш.М. Махатадзе. Сообщ. АН СССР, 1983, т. 112, 3, с. 557-559.

7. *Fleischman H.R., Thirsk M.R., and Tordesillas I.M.* Trans Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 1865-1877.
8. *Sato M., Macuki K., Sugawaza M.* Nippon Kagaku Kaishi, 1972, 10, p. 1878-1841.
9. *Barchese E., Chages H.C., Wolynce S.* Acad. Brasil, 1981, v. 53, 2, p. 309-312.
10. *Калиновский Е.А., Москалевич В.Л., Хани О.М.* Цветные металлы, 1974, 3, с. 16-19.

შპს 541.645.539.199

ლ. ნადარეიშვილი, ნ. თოფურიძე, შ. გვათუა,
კ. ჯაფარიძე, ნ. ლევიშვილი, ლ. ასათიანი, ლ. შარაშიძე

ბარდატხის მაჩვენებლის დადგენილი რადიალური გრადიენტის მქონე პოლიმერული არამების შემწენა

ოპტიკური თვისებების გრადიენტის მქონე მასალებმა განაპირობეს თანამედროვე ოპტიკის ახალი მიმართულების - გრინ-ოპტიკის (Gradient refractive index optic) ჩამოყალიბება. ასეთი მასალების საფუძველზე შეიძლება პრინციპულად ახალი ოპტიკური სისტემების შექმნა და არსებული სისტემების მახასიათებლების გაუმჯობესება (ლინზური და ბოქოვანი ოპტიკა, ინტეგრალურ-ოპტიკური სისტემები).

პოლიმერული გრადიენტული ოპტიკის განვითარება ტრადიციულ ოპტიკურ მასალებთან - არაორგანულ მინებთან შედარებით მათი კონსტრუქტურულიანობის გაზრდის თვალსაზრისით ხორციელდება რამდენიმე მიმართულებით: პოლიმერული გრადიენტის ოპტიკური მახასიათებლების გაუმჯობესება მათი დამზადების ცნობილი მეთოდების სრულყოფისა და ახალი ხერხების შემუშავების შედეგად; ახალი ოპტიკური პოლიმერული მასალების ძიება და ოპტიმალური შედგენილობის შერჩევა; პოლიმერული გრადიენტის ახალი მეთოდების შემუშავება სპეციფიკური მოწყობილობებისათვის, რომლებშიც არ შეიძლება ან მიზანშეწონილი არაა სხვა მასალების გამოყენება.

ნაშრომში განხილულია გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტული ოპტიკური არეების შექმნის არატრადიციული გადაწყვეტის - მართვადი გრადიენტურმოქმნის მეთოდის არსი. მაჩვენებია დადგენილი დიამეტრის და გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი რადიალური განაწილების მქონე თხელფენოვანი და დიზებდაპირიანი არეების შექმნის შესაძლებლობა პოლიმერიზაციული და პოლიკონდენსაციური პოლიმერების ბაზაზე. აღწერილია კონკრეტული მაგალითები.

საწყის საკვლევ პოლიმერად აღებული იყო პოლივინილაცეტატი (მპმ, $n_D^{20} = 1,4665$, ფირის სისქე 0,015მმ), პოლივინილის სპირტი (მპს, $n_D^{20} = 1,530$, ფირის სისქე 0,015მმ), გელ-პოლიმერული მატრიცები დიალილიზოფტალატის (დაიფ $n_D^{20} = 1,5254$) და დიეთილენგლიკოლისალილკარბონატის (დეგბაკ, $n_D^{20} = 1,4570$) ბაზაზე, პოლიპერფტორალკილმეტაკრილატები ($n_D^{20} \leq 1,430$).

პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა პპმ \rightarrow პპს ხორციელდებოდა პპმ-ფირების ალკოპოლიომით 60°C-ზე კალიუმის ჰიდროქსიდის 10%-იანი ხსნარით ეთანოლში, ხოლო გარდაქმნა პპს \rightarrow პოლივინილბუთირალი - პეს-ფირების ურთიერთქმედებით ნ-ერბოს ალდეჰიდის 5%-იან წყალხსნართან 40°C-ზე (კატალიზატორი - მარილმჟავა).

საწყისი პოლიმერების გარდატეხის მაჩვენებელს ვზომავდით [1] მიხედვით. გარდატეხის მაჩვენებლის ცვლილების გაზომვა ტარდებოდა მახ-ცენდერის ინტერფერომეტრზე.

მართვადი გრადიენტურმოქმნის განხორციელების ერთერთი შესაძლო გზაა მართვადი ჰეტეროგენული გრადიენტული პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა, რომ-

ლის ზოგადი პრინციპები შემდეგში მდგომარეობენ [2]: ოპტიკურად გამჭვირვალე პოლიმერული ფირი ასრულებს მატრიცის — გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის მატარებლის ფუნქციას. გრადიენტმატარებლის არჩევანი არაა ლიმიტირებული მისი სინთეზის პირობებით, რომლებიც განისაზღვრებიან შესაბამისი მონომერების აგრეგატული მდგომარეობითა და ქიმიური ბუნებით. ამიტომ გრადიენტმატარებელი შეიძლება იყოს ნებისმიერი გზით მიღებული პოლიმერი. გრადიენტმატარებელს უნდა ახასიათებდეს პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის უნარი, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ოპტიკურად გამჭვირვალე პოლიმერი გარდატეხის მაჩვენებლის განსხვავებული — მეტი ან ნაკლები მნიშვნელობით. ამავე დროს ახლად მიღებული პოლიმერი არ უნდა იხსნებოდეს პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პირობებში. გარდა ამისა, გრადიენტმატარებელს მოეთხოვება საწყისი ნიმუშის (ფირის, ფირფიტის) ფორმის და ახლად შექმნილი თვისებების სტაბილურობა.

გრადიენტმატარებლის პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა ხორციელდება მისი ურთიერთქმედებით გრადიენტწარმოქმნელთან — ქიმიურად აქტიური სითხესთან, რომელიც წარმოადგენს თხევად ინდივიდუალურ ნივთიერებას ან აირადი, თხევადი ან მყარი ნივთიერების თხევად ხსნარს. რიგ შემთხვევებში გრადიენტწარმოქმნელი შეიძლება იყოს აირად აგრეგატულ მდგომარეობაში [3]. გარკვეული ამოცანების გადაწყვეტისას გამოიყენება ქიმიურად აქტიური სითხის, საწყისი და ახლად წარმოქმნილი პოლიმერების მიმართ ინერტული სითხე. დასმული ამოცანის მიხედვით ინერტულ სითხეს უნდა ჰქონდეს მეტი ან ნაკლები სიმკვრივე აქტიურ სითხესთან შედარებით. ინერტული სითხის სახით შეიძლება გამოვიყენოთ მაგნიტური სითხე, ამ შემთხვევაში მისი სიმკვრივეს მნიშვნელობა არა აქვს.

მართვადი პეტეროგრაფული გრადიენტული პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის რეალიზაციისას არსებით მნიშვნელობა ენიჭება პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის მიმდინარეობის კანონზომიერებათა ცოდნას რეაქციის პროდუქტის გამოსავალზე პროცესის ხანგრძლივობის გავლენის დადგენის მიზნით. ამ მახასიათებლის ინდიკატორ ხორციელდება გარდაქმნის პროცესში გარდატეხის მაჩვენებლის ცვლილების, ე. ი. ფუნქციის $n = f(\tau)$ გამოკვლევით, სადაც n — გარდატეხის მაჩვენებელია, ხოლო τ — ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობა.

პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის რეჟიმის დადგენისას სასტარტო რაოდენობრივი მახასიათებელია: საწყისი პოლიმერისა და რეაქციის პროდუქტის გარდატეხის მაჩვენებლების მნიშვნელობები; გარდატეხის მაჩვენებლის რადიალური (ღერძული) განაწილების დადგენილი პროფილი, ე. ი. ფუნქცია $n = f(R)$, სადაც R — ნიმუშის რადიუსია (სიგრძე); ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობაზე გარდატეხის მაჩვენებლის ცვლილების ექსპერიმენტულად დადგენილი დამოკიდებულება, ე. ი. ფუნქცია $n = f(\tau)$, რომლის საშუალებათაც დადგენილი დამოკიდებულება $n = f(R)$ გარდაიქმნება ფუნქციად $\tau = f(R)$.

ფორმულირებული ალგორითმის საფუძველზე შეიძლება დადგენილი ზომებისა და გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის დადგენილი პროფილის მქონე პოლიმერული არეგების შექმნა. მართლაც, აქტიური სითხისა და გრადიენტმატარებლის სხვადასხვა ხანგრძლივობით კონტაქტი გრადიენტმატარებლის ზედაპირზე, მაგალითად, სწორი ხაზის გასწვრივ განლაგებულ წერტილებში, ქიმიური გარდაქმნის შედეგად, რომლის სისრულე დამოკიდებულია ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობაზე, ამ წერტილებში უზრუნველყოფს გარდატეხის მაჩვენებლის ადეკვატურ ცვლილებას. დროის დისკრეტული მონაკვეთისათვის დადგენილი გარდატეხის მაჩვენებლის მნიშვნელობათა ინტერპოლაციით რეალიზდება ამ ფიზიკური მახასიათებლის უწყვეტი თანმიმდევრობა კონტინუუმის მასშტაბით.



ამრიგად, მართლაც ჰექტროგენულ გრადიენტულ პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის მეთოდში გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის წარმოქმნა განპირობებულია გრადიენტმატარებლის ზედაპირზე ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობის დიდებით. ამიტომ პოლიმერული ნიმუშის ზედაპირზე დადგენილი მიმართულებით ამ პარამეტრის ზუსტი რეგულირება შეადგენს განსახილველი მეთოდის არსებით ტექნიკურ მოთხოვნას.

გრადიატების მაჩვენებლის რადიალური გრადიენტის შექმნა მიიღწევა პოლიმერული ნიმუშის (ფირის, ფირფიტის) ზედაპირზე ქიმიური რეაქციის ზონის რეგულირებული დიაფრაგმებით.

ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ გარდატეხის მაჩვენებლის რადიალური გრადიენტის შექმნისას ერთიდაიგივე პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის საფუძველზე შეიძლება ორი პრინციპულად განსხვავებული შედეგის მიღწევა – პოლიმერული არეების მიღება შექმრები ან განმზნევი ბრტყელი ლინზის თვისებებით.

მართლაც, თუ n_1 (საწყისი პოლიმერი) $> n_2$ (პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პროდუქტი), მაშინ ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობის შემცირებისას პოლიმერული ფირის (ფირფიტის) რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ მიიღება არე შექმრები ლინზის თვისებებით, და პირიქით, ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობის გაზრდისას ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ მიღებულ პოლიმერულ არეს ექნება განმზნევი ლინზის თვისებები.

საწინააღმდეგო შედეგებს მივიღებთ, თუკი პოლიმერანალოგიურ გარდაქმნასთან სდევს გარდატეხის მაჩვენებლის მნიშვნელობის გაზრდა, ე. ი. როცა $n_1 < n_2$. ამ შემთხვევაში ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობის შემცირება ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ მოგვცემს განმზნევი ლინზის თვისების მქონე არეს, ხოლო გაზრდა – არეს შექმრები ლინზის თვისებებით. ერთიდაიგივე პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის მაგალითზე აღნიშნული შედეგები მიიღწევა სარეაქციო ზონაში ქიმიურად აქტიური და ინერტული სითხეების განსხვავებული კონცენტრაციებით მიწოდების პირობებში.

ქიმიური რეაქციის ზონის დიაფრაგმირება შეიძლება ცენტრიფუგალურ ველში, რომელიც ექმნება ვერტიკალურ სიბრტყეში საკუთარი ღერძის გარშემო მბრუნავ ცილინდრულ რეაქტორში. სათანადო მოწყობილობის პრინციპული სქემა (დიაფრაგმული კვთა) წარმოდგენილია ნახ. 1, ა-ზე. მოწყობილობა შედგება ცილინდრული რეაქტორისგან 4, რომელშიც რგოლურ მომჭერებს 3, 20 შორის ჩამაგრებულია პოლიმერული ნიმუში 18 (ფირი, ფირფიტა). რეაქტორს 4 აქვს წრიული დარაკი 11, ხოლო მომჭერებს 3, 20 ნახერტები 2, 10, 14, 21. რეაქტორის 4 ტორსზე და სახურავზე 19 არის შვერილები - ლილვები 7, 16, რომლებშიც მოთავსებულია სითხის შესავანი მილები 6, 15, რომელთა ბოლოება რეაქტორში მოხრილია 90°-ით, ხოლო გარეთა ბოლოები დაკავშირებულია სითხის ჭურჭელთან მიერთებულ მილთან 12. მილებში 6, 15 ჩასმულია სითხის შესავანი მილები შესაბამისად 5, 17, რომელთა გარე ბოლოები დაკავშირებულია სითხის ჭურჭელთან მიერთებულ მილთან 1. მილები 5, 17 საჭიროების მიხედვით ასრულებენ საჭიროს ფუნქციასაც. რეაქტორს აქვს სითხის გამოსაშვები ნახერტი საცობით 13. ლილვი 7 სოლური ღვედის 8 საშუალებით ბმულია ელექტროდრავსთან 9.

რეაქტორში რეაქციის ზონის დიაფრაგმირება შეიძლება მხოლოდ აქტიური ან აქტიური და ინერტული სითხეების გამოყენებით. მეორე შემთხვევაში რეაქტორში სითხეების მოწოდების თანმიმდევრობა განისაზღვრება დასახული ამოცანის შინაარსით - როგორც, შექმრები თუ განმზნევი ლინზის თვისებების მქონე პოლიმერული არე გესურს შექმნათ. კონკრეტული ამოცანის გადაწყვეტისას მხედველობაში

უნდა მივიღოთ: აქტიური და ინერტული სითხეების სიმკვრივეთა ფარდობა, საწერი-
 სი პოლიმერისა და პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პროდუქტის გარდაქმნის
 მაჩვენებლის მნიშვნელობათა ფარდობა და განვსაზღვროთ პოლიმერულ-მნიშვნელობის
 პერიფერიიდან ცენტრისაკენ რეაქციის ხანგრძლივობის ცვლილების (გაზრდა, შემ-
 ცირება) ხასიათი.

რეაქტორი თავდაპირველად შეიძლება შეივსოს როგორც აქტიური, ისე ინერ-
 ტული სითხით. პირველი სითხე, მიუხედავად მისი ფარდობითი სიმკვრივისა, ყო-
 ველთვის შეყავთ მზრუნავი რეაქტორის პერიფერიაზე (მიღებით 12, 6, 15). ამი-
 ტომ საპაერო ყოველთვის რეაქტორის ცენტრშია (მიღები 5, 17, 1). მეორე სით-
 ხე, თუ იგი მძიმეა პირველზე, შეყავთ პერიფერიაზე და ამ შემთხვევაში პირველი
 სითხე გამოიდევნება ცენტრიდან (მიღებით 5, 17, 1). თუ მეორე სითხე მსუბუქია
 პირველზე, იგი შეყავთ ცენტრიდან და პირველი სითხე გამოიდევნება პერიფერიი-
 დან.

პოლიმერული ნიმუშის რადიუსზე პერიფერიიდან ცენტრისაკენ ქიმიური რეაქ-
 ციის ხანგრძლივობის ცვლილების ხასიათი განისაზღვრება აქტიური და ინერტულ-
 სითხეების სიმკვრივეთა მნიშვნელობების ფარდობით. როცა აქტიური სითხის
 სიმკვრივე მეტია (ნაკლებია) ინერტული სითხის სიმკვრივეზე, მიუხედავად სითხეთა
 მიწოდების თანმიმდევრობისა, ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობა პერიფერიიდან
 ნიმუშის ცენტრისაკენ მცირდება (იზრდება). ცხრ. 1-ში შეკამბებულია ამ ნაშრომში
 განხილული მართვადი გრადიენტწარმოქმნის ყველა ვარიანტი, მითითებულია მა-
 თი განხორციელების პირობები და წარმოქმნილი ბრტყელპარატელური პოლიმე-
 რული არეების ოპტიკური თვისებები.

თავდაპირველად გუვიცნოთ მართვადი პეტროგენული გრადიენტული პოლი-
 მერანალოგიური გარდაქმნის ვარიანტს, როცა ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობა
 მცირდება პოლიმერული ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისა-
 კენ [4]. გამოთვლების გამარტივების მიზნით ნიმუშის რადიუსი გავუტოლოთ რე-
 აქტორის შიდა R - რადიუსს. რეაქტორის შიდა მოცულობა $V = \pi R^2 h$, სადაც h -
 ცილინდრული რეაქტორის სიმაღლეა. რეაქტორში შემცვებული ქიმიურად აქტიურ-
 სითხე (ვარიანტი N1, ცხრ. 1) ცენტრიფუგალური ველის მოქმედების შედეგად
 გაიტყორცნება რეაქტორის ყელისაკენ და მიიღებს ცილინდრული მილის ფორ-
 მას ყელის სისქით x. ამრიგად, პოლიმერული ნიმუშის R-რადიუსის მონაკვეთი,
 რომელიც შეხებაშია აქტიურ სითხესთან, ასევე x-ის ტოლია. აქტიური სითხის მი-
 წოდების ველობაზე x მნიშვნელობა იზრდება 0-დან R-მდე. აქტიური სითხის მო-
 ცულობის დამოკიდებულება x-ზე ჩაიწერება შემდეგნაირად:

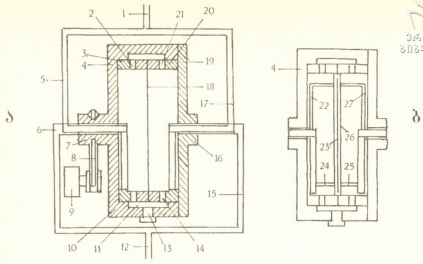
$$V(x) = V_0 - \pi(R-x)^2 h \quad V(x) = \pi h x(2R - x) \quad (1)$$

ქიმიური რეაქციის τ -ხანგრძლივობაზე რეაქტორში მიწოდებული აქტიური სით-
 ხის მოცულობის დამოკიდებულების ჩასაწერად დადგენილია $\alpha(x)$ - მნიშვნელობი-
 სს, რომელიც განისაზღვრება ფუნქციით $\pi = f(R)$, აიგება შებრუნებული ფუნქცია
 $x(\tau)$ და ჩაისმება (1):

$$V(\tau) = \pi h x(\tau)[2R - x(\tau)] \quad (2)$$

ეს განტოლება გამოსახავს რეაქტორში ქიმიურად აქტიური სითხის მიწოდების
 დინამიკას, რომელიც უზრუნველყოფს პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პრო-
 დუქტის წარმოქმნას გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი გრადიენტით ქიმიური
 რეაქციის ფრონტის ისეთი გავრცელების პირობებში, როცა მისი ხანგრძლივობა
 მცირდება ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ.

განვიხილოთ ვარიანტი, როცა ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობა იზრდება პო-
 ლიმერული ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ [5]. ამ შემ-
 თხვევაში (ვარიანტი N6, ცხრ. 1) რეაქტორი თავდაპირველად მთლიანად დასწრა



ნახ. 1. მოწყობილობა ცენტრიფუგალურ ველში მართვადი რადიალურ გრადიენტული პოლიმერანალოგიური გარდაქმნისა და მიმოცულოთი დიფუზიისათვის. პრინციპული სქემა (დიამეტრული კვეთა). ექსპლაცაცია ტექსტში

ფად შეივსება აქტიური სითხით, შემდეგ კი დოზირებულად მიეწოდება ინერტული სითხე, რომლის სიმკვრივე აღემატება აქტიური სითხის სიმკვრივეს. ინერტული სითხე ცენტრიფუგალური ველის მოქმედებით გაიტყორცნება რეაქტორის კედლისაკენ და მიიღებს ცილინდრული მილის ფორმას კედლის სისქით y . ინერტული სითხის მიწოდების კვალობაზე y თანდათან იზრდება 0-დან R -მდე. აქტიურ სითხეს აქვს ცილინდრის ფორმა, რომლის რადიუსი $x = R - y$ (ზევით განხილული ვარიანტის ანალოგიურად ამ შემთხვევაშიც x არის ნიშუმის R -რადიუსის ის მონაკვეთი, რომელიც კონტაქტშია აქტიურ სითხესთან) თანდათან მცირდება R -დან 0-მდე. ინერტული სითხის მოცულობის დამოკიდებულება აქტიური სითხის x -რადიუსზე გამოისახება ტოლობით:

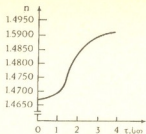
$$V(y) = \pi h(R^2 - x^2) \quad (3)$$

ქიმიური რეაქციის τ -ხანგრძლივობაზე რეაქტორში მიწოდებული ინერტული სითხის მოცულობის დამოკიდებულების ჩასაწერად დადგენილი $\tau(x)$ - მნიშვნელობისას, რომელიც განისაზღვრება ფუნქციით $\tau = f(R)$, აიგება შებრუნებული ფუნქცია $x(\tau)$ და ჩაისმება (3)-ში:

$$V(\tau) = \pi h[R^2 - x^2(\tau)] \quad (4)$$

განტოლება (4) გამოსახავს რეაქტორში ინერტული სითხის მიწოდების დინამიკას, რომელიც უზრუნველყოფს პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პროდუქტის წარმოქმნას გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტით ქიმიური რეაქციის ფრონტის ისეთი გავრცელების პირობებში, როცა მისი ხანგრძლივობა იზრდება ნიშუმის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ.

მართვადი გრადიენტწარმოქმნის მეთოდის საილუსტრაციოდ ქვემოთ განხილულია მართვადი პეტროგენული გრადიენტული პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა $\beta\beta\beta \rightarrow \beta\beta\beta$ (ვარიანტი NI, ცხრ. 1). სურ.2-ზე მოცემულია ფუნქციის $n = f(\tau)$ ექსპერიმენტული გრაფიკი - გრადიენტმატარების გარდატეხის მაჩვენებლის ცვლილების დამოკიდებულება $\beta\beta\beta \rightarrow \beta\beta\beta$ გარდაქმნის ხანგრძლივობაზე. სურ. 2-ის მიხედვით ამ რეაქციის მაგალითზე 4 საათის განმავლობაში მიიღწევა გარდატეხის



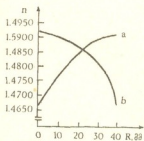
ნახ. 2. პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პვე → პვე პროდუქტის გარდატეხის მაჩვენებლის (n) დამოკიდებულება ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობაზე (τ)

სიღის ხსნარის მოცულობები, რომლებიც უნდა მიეწოდოს რეაქტორში დროის-მომენტისათვის.

იგივე პვე → პვე გარდაქმნის განხორციელება რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ნიშნის ცენტრისაკენ ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობის გაზრდის პირობებში (ვარიანტი N6, ცხრ. 1) წარმოქმნის არეს შემკრები ლინზის თვისებებით. სურ.3-ზე მრუდი "ბ" გამოსახავს დამოკიდებულებას $n = f(R)$ დადგენილ გრაფიკს 40 მმ რადიუსის მქონე ნიშნებში. სურ.2 და სურ.3-ის (მრუდი "ბ") საფუძველზე აიგება პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის τ -ხანგრძლივობის პვე-ფირის R-რადიუსზე დამოკიდებულების გრაფიკი (სურ. 4, მრუდი "ბ"). განტოლების (4) და სურ.4-ის (მრუდი "ბ") საშუალებით გამოითვლება ინერტული სითხის (მაგ. ვერცხლისწყლის) მოცულობები, რომელიც უნდა მიეწოდოს რეაქტორში დროის-მომენტისათვის.

განხილულ მაგალითებში საწყისი პოლიმერის გარდატეხის მაჩვენებელი ნაკლებია პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პროდუქტის გარდატეხის მაჩვენებელზე. გასაგებია, რომ გარდატეხის მაჩვენებლების უკუთანაფარდობისას, როგორც მაგალითად პოლიმერანალოგიური გარდაქმნისას პვე ($n = 1,53$) → პოლიმერული (ნ = 1,485), პოლიმერული არე შემკრები ან განმზვევი ლინზის თვისებებით მიიღება ქიმიური რეაქციის ფორანტის საწინააღმდეგო (ზემოთ განხილულთან შედარებით) გავრცელების პირობებში. კერძოდ, ამ რეაქციის მაგალითზე 5 საათის განმავლობაში მიიღწევა სხვაობა $\Delta n = 0,02$.

ნახ. 3. გარდატეხის მაჩვენებლის (n) დადგენილი დამოკიდებულება პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პვე → პვე პროდუქტის რადიუსზე (R): ა - პოლიმერული არე განმზვევი ლინზის თვისებებით; ბ - პოლიმერული არე შემკრები ლინზის თვისებებით

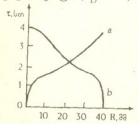


მართვადი გრადიენტწარმოქმნის ჩვენს მიერ შემუშავებული ალგორითმი შეიძლება განვარცთო გრადანების დამზადების ორსტადიან დიფუზიური მიმოცვლის კარგად ცნობილ მეთოდზეც [6]. ამ შემთხვევაში გრადიენტმატარებელია ფორპოლიმერული მატრიცა ფირის (ფირფიტის) სახით, ხოლო აქტიური სითხის ფუნქციას ასრულებს მონომერ-დიფუზანტი [7]. ამ შემთხვევაში საჭიროა ზო-



გეგმით პრევენტული ზომების მიღება. მონომერ-დიფუზანტით გაჯირჯევებული პოლიმერული ნიმუში ხდება ლაბილური და ცენტრიფუგალურ ველში განიცდის ფორმაციას - ნიმუშის მასალა გადაადგილდება ცენტრიდან პერიფერიისაკენ, ხოლო ბრუნვის დიდი სიხშირისას, რაც აუცილებელია დიფუზიის მკაცრად წრიული ფრონტის უზრუნველსაყოფად, ნიმუშის მოლიანობა საერთოდ შეიძლება დაირღვეს კიდეც. ამას ადვილად ავიცილებთ თავიდან (ნახ. 1, ბ), თუ წრიულ ჩარჩოს 26 ფორპოლიმერული ნიმუშით 23 მივამაგრებთ მბრუნავი რეაქტორის 4 შიგნით არსებულ უძრავ დეტალზე 22, 24, 25, 27. გარდა ამისა, ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ დიფუზიის ხანგრძლივობის შემცირების რეჟიმში პროცესის წარმართვისას, რომელიც ხორციელდება განტოლების (2) თანახმად, მონომერ-დიფუზანტის დოზირებული მიწოდების დაწყებამდე რეაქტორი შეიცვება ინერტული სითხით (ვარიანტი N2, ცხრ. 1), რომლის სიმკვრივე ნაკლებია მონომერ-დიფუზანტის სიმკვრივეზე. ამით თავიდან ავიცილებთ გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის დადგენილი პროფილის დამახინჯების შესაძლებლობას უძრავი გელოპოლიმერული ნიმუშის ზედაპირზე მონომერ-დიფუზანტის წვეთების არაკონტროლირებული მოხვედრის შედეგად. ამის შემდეგ რეაქტორში დოზირებულად მიწოდებული უფრო მაღალი სიმკვრივის მონომერ-დიფუზანტი გადაიტვირთება რეაქტორის კედლისაკენ და გამოდევნის ინერტულ სითხეს. ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ მიმოცვლითი დიფუზიის ხანგრძლივობის გრადიენტი განაპირობებს შედგენილობის რადიალურ გრადიენტს, რომელიც დიფუზიის პროცესის დამთავრების შემდეგ ფიქსირდება ჩვეულებრივი გზით - ფორპოლიმერული მატრიცის თანაპოლიმერიზაციის დასრულებით. პოლიმერიზაცია უმჯობესია ჩატარდეს ბრტყელპარატელურ ზედაპირებს შორის მცირე წნევის ქვეშ.

ცენტრიფუგალურ ველში მართვადი გრადიენტწარმოქმნა ორსტადიანი დიფუზიური მიმოცვლით შეიძლება განხორციელდეს შემდეგი საწყისი ნივთიერებების გამოყენებით: გრადიენტმატარებელი - გელოპოლიმერული მატრიცა დაიფ-ის (კონვერსია 35%) ან დეგბაკ-ისგან (კონვერსია 40%); მონომერ-დიფუზანტი - ფთორმეტაკრილატი ($\rho^{20} = 1,3750, \rho^{20} = 1,239\text{გ/სმ}^3$), ინერტული სითხე - PIMC-100 ($\rho^{20} = 0,970\text{გ/სმ}^3$).



ნახ. 4. ქიმიური რეაქციის ხანგრძლივობის (τ) დამოკიდებულება პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის პპპ → პპს პროცესში გრადიენტმატარებლის რადიუსზე (R); ა და ბ - შესაბამისად განმზნევი და შემკრები ლინზის თვისებების მქონე პოლიმერული არეების წარმოქმნის რეჟიმები

განხილულ მეთოდებში პროცესის (პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა, მიმოცვლითი დიფუზია) ზონის დიაფრაგმირება მიიღწევა ცენტრიფუგალური ველის საშუალებით. შეიძლება ამ ამოცანის განსხვავებული ტექნიკური გადაწყვეტა, მაგალითად, ნაცვლად ცენტრიფუგალურისა მაგნიტური ველის, ხოლო ინერტული სითხის სახით ფერომაგნიტური სითხის გამოყენება. სათანადო მოწყობილობის პრინციპული სქემა (დიამეტრული კვეთა) ნაჩვენებია სურ. 5-ზე. მოწყობილობა შედგება არამაგნიტური მასალისაგან დამზადებული ცილინდრული რეაქტორისაგან 12, რომელიც სურ. 1-ზე გამოსახული რეაქტორის ანალოგიურია. რგოლურ მომჭერებს 7, 9 შორის ჩამაგრებულია პოლიმერული/გელოპოლიმერული ნიმუში (ფირი, ფირფიტა) 11. რეაქტორს აქვს წრიული დარაკი 14, ხოლო მომჭერებს ნახვრეტები 3, 6, 10, 13. რეაქტორს აქვს სახურავი 4. რეაქტორთან მიერთებულია სითხის

მისწოდებული მიღები 1, 2, 8, რომლებიც საჭიროების მიხედვით საპაეროს ფუნქციას ასრულებენ. რეაქტორი თავსდება რგოლურ ელექტრომაგნიტში 15 ან 18 სანტიმეტრიანი ელექტრომაგნიტის 5 პოლუსებს შორის.

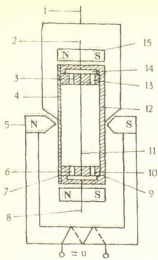
რეაქტორი თავდაპირველად ივსება აქტიური ან ფერომაგნიტური სითხით. რეაქტორში სითხეების მიწოდების თანმიმდევრობის მიუხედავად ნალისებური მაგნიტის გამოყენებისას პროცესის ხანგრძლივობა ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ მცირდება, რგოლური მაგნიტის შემთხვევაში კი იზრდება.

ფერომაგნიტური სითხე, როცა რეაქტორი მოთავსებულია რგოლურ მაგნიტში, მიეწოდება და გამოიღვენება პერიფერიიდან (მილი 2). ნალისებური მაგნიტის პოლუსებს შორის მოთავსებულ რეაქტორში ფერომაგნიტური სითხე მიეწოდება და გამოიღვენება ცენტრიდან (მილი 1). ამის შესაბამისად, აქტიური სითხე რგოლური მაგნიტის შემთხვევაში გამოიღვენება ცენტრიდან (მილი 1). ნალისებურის შემთხვევაში - პერიფერიიდან (მილი 2). აქტიური სითხით რეაქტორის თავდაპირველი შევსება ყოველთვის ხდება პერიფერიიდან (მილი 8). როცა აქტიური სითხით უნდა გამოიღვენოს ფერომაგნიტური სითხე, ნალისებური მაგნიტის შემთხვევაში რეაქტორში იგი მიეწოდება პერიფერიიდან (მილი 8), რგოლურის შემთხვევაში კი ცენტრიდან (მილი 1).

განვიხილოთ შემთხვევა (ვარიანტი N8, ცხრ.1), როცა რეაქტორი მოთავსებულია რგოლურ ელექტრომაგნიტში მაგნიტური ძალხაზების გავრცელების პერპენდიკულარულ სიბრტყეში [8]. რეაქტორს თავდაპირველად სწრაფად შეავსებენ ქიმიურად აქტიური სითხით/მონომერ-დიფუზანტით და მაშინვე იწყებენ ფერომაგნიტური სითხის დონირებულ მიწოდებას, რომელიც რეაქტორში დაიკავებს იმ სივრცეს, სადაც მაგნიტური ძალხაზები იცვრება უმოკლესი გზით, ე. ი. რგოლური მაგნიტის შიდა კედლის მახლობლობაში, და ამდენად წარმოქმნის ცილინდრულ მილს, რომლის შიგნით იქმნება ცილინდრული სხეულის ფორმის მქონე აქტიური სითხე. ფერომაგნიტური სითხის მოწოდების კვალობაზე ცილინდრული მილის კედლის სისქე იზრდება 0-დან R-მდე და შესაბამისად მცირდება აქტიური სითხის ცილინდრის რადიუსი R-დან 0-მდე, რომელიც გამოიღვენება რეაქტორიდან. პროცესის დამთავრების შემდეგ გამოირთვება ელექტრომაგნიტი და გაიხსნება მილი 8.

ამრიგად, განხილულ ვარიანტში ქიმიური რეაქციის/მიმოცვლითი დიფუზიის ზონა თანდათან მცირდება, პროცესის ხანგრძლივობა პოლმერული/გელოლიმერული ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ იზრდება. ამიტომ წინასწარი გამოთვლები, რომელიც საჭიროა გარდატეხის მანქანების დადგენილი გრადიენტის მქონე არეების შესაქმნელად, ისეთივეა, როგორც განტოლების (4) გამოყენების შემთხვევაში.

პროცესის ფრონტის ისეთი ცვლილების პირობების შესაქმნელად, როცა მისი ხანგრძლივობა ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ მცირდება, რეაქტორი პოლიმერული/ფორპოლიმერული ფირით (ფირიფიტით) თავსდება ნალისებური მაგნიტის პოლუსებს შორის მაგნიტური ძალხაზების გავრცელებისადმი პერპენდიკულარულ სიბრტყეში [9]. თავდაპირველად რეაქტორს შეავსებენ ფერომაგნიტური სითხით (ვარიანტი N5, ცხრ.1). შემდეგ იწყებენ აქტიური სითხის მიწოდებას, რომელიც თანდათან გამოიღვენის ფერომაგნიტურ სითხეს. რეაქტორში დარჩენილი ფერომაგნიტური სითხე იკავებს სივრცის იმ უბანს, სადაც მაგნიტური ძალხაზები იცვრება უმოკლესი გზით, ე. ი. მაგნიტის პოლუსებს შორის, და ამდენად მას აქვს ცილინდრული სხეულის ფორმა, ხოლო აქტიურ სითხეს, რომე-



ნახ. 5 მოწყობილობა მაგნიტურ ველში მართყადი რადიალურ-გარადიენტული პოლიმერანალოგიური გარდაქმნისა და მიმოცვლითი დიფუზიისათვის. პრინციპული სქემა (დიამეტრული კვანძი). ექსპლიკაციები ტექსტში

ლიც იკავებს სივრცის დანარჩენ ნაწილს აქტიური ცილინდრული მილის ფორმა. აქტიური მილის მიწოდების კვალობაზე ცილინდრული მილის კედლის სისქე იზრდება 0-დან R-მდე, ე. ი. იზრდება ქიმიური რეაქციის/მიმოცვლითი დიფუზიის ზონა, ხოლო ფერომაგნიტური სითხის ცილინდრის რადიუსი მცირდება R-დან 0-მდე. წინასწარი გამოთვლები ამ ვარიანტში ისეთივეა, როგორც განტოლების (2) გამოყენებისას.

რეაქტორში ფერომაგნიტური და აქტიური სითხეების აღნიშნული თანმიმდევრობით მიწოდებამ რიგ შემთხვევაში შეიძლება გამოიწვიოს საკვლევი ნიშუმის ზედაპირის დაქუჩვიანება ფერომაგნიტური სითხით, რასაც მოკვება ნიშუმის ზედაპირზე რადიუსის გასწვრივ აქტიური სითხის კონტაქტის დადგენილი ხანგრძლივობის დამახინჯება და მამასადამე, გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი რადიალური განაწილების დამახინჯებაც. ეს ეხება გრადიენტების მიღების ზევით აღწერილ შემთხვევასაც (ვარიანტი N2, ცხრ. 1), როცა ცენტრიფუგალურ ველში მოთავსებულ რეაქტორს, რომელშიც გეოლოგიური მატრიცა ჩამაგრებულია უძრავად, თავდაპირველად შეკავებენ ინერტული სითხით, ხოლო შემდეგ აწვდიან მეტი სიმკვრივის მქონე მონომერ-დიფუზანტს.

ამ შესაძლო გართულებებს ორივე შემთხვევაში ადვილად ავიცილებთ თავიდან (ვარიანტები N3, 4, ცხრ. 1), თუ რეაქტორს თავდაპირველად მთლიანად შევავსებთ ქიმიურად აქტიური სითხით/მონომერ-დიფუზანტით, შემდეგ კი მივაწვდით ნაკლები სიმკვრივის მქონე ინერტულ/ფერომაგნიტურ სითხეს, რომელიც თანდათან გამოდევნის ქიმიურად აქტიურ სითხეს/მონომერ-დიფუზანტს. ამ უკანასკნელს თავდაპირველად ექნება ცილინდრული სხეულის ფორმა ($x = R$), შემდეგ მიიღებს ცილინდრული მილის ფორმას ($x < R$) და ბოლოს გამოიდეინება მთლიანად ($x = 0$). შესაბამისად, მიწოდებული ინერტული/ფერომაგნიტური სითხე აღმოჩნდება რეაქტორის ცენტრში და მას ექნება ცილინდრის ფორმა რადიუსით y , რომელიც თანდათან გაიზრდება R-მდე. ქიმიურად აქტიური სითხის/მონომერ-დიფუზანტის მოცულობა ტოლია:

$$V(x) = \pi R^2 h - \pi(R-x)^2 h = \pi h(2Rx - x^2) \quad (5)$$

ინერტული სითხის/ფერომაგნიტური სითხის მოცულობა ტოლია:

$$V(y) = \pi R^2 h - \pi h(2Ry - y^2) = \pi h(R-y)^2 \quad (6)$$

პროცესის (პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა, მიმოცვლითი დიფუზია) ხანგრძლივობაზე რეაქტორში მიწოდებული ინერტული/ფერომაგნიტური სითხის მოცულობის დამოკიდებულებებს ჩასაწერად დადგენილად (x)-ის მნიშვნელობებისას, რომელიც განისაზღვრება ფუნქციით $t = f(R)$, აიგება შეზღუდული ფუნქცია $x(t)$ და ჩაისმება (6)-ში:

$$V(t) = \pi h |R - x(t)|^2 \quad (7)$$



განტოლება (7) გამოსახავს გრადიენტწარმომქმნელით (აქტიური სითხე/მონომერ-დიფუზანტი) შეესებულ რეაქტორში (ცენტრიფუგალურ ველში პოლიმერული/ფორპოლიმერული ნიმუში ჩამაგრებულია უძრავად ან რეაქტორი თავისებურია ნალისებური მაგნიტის პოლუსებს შორის) ინერტული/ფერომაგნიტური სითხის მიწოდების დინამიკას, რომელიც უზრუნველყოფს პოლიმერული არის წარმოქმნას გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი გრადიენტით პროცესის ფრონტის ისეთი გავრცელების პირობებში, როცა მისი ხანგრძლივობა მკირდება ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ

აღნიშნავთ ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ პროცესის ხანგრძლივობის გაზრდის კიდევ ორ შესაძლო ვარიანტს, რომლის განხორციელება შეიძლება როგორც ცენტრიფუგალურ (ნიმუში ბრუნავს ან ჩამაგრებულია უძრავად), ისე მაგნიტურ (რგოლური მაგნიტი) ველში (ვარიანტები N7, 9, ცხრ. 1). თავდაპირველად რეაქტორი შეიქმნა ინერტული/ფერომაგნიტური სითხით, შემდეგ მიწოდება ნაკლები სიმკვრივის აქტიური სითხე/მონომერ-დიფუზანტი, რომელსაც აღმოჩნდება რა რეაქტორის ცენტრში, ექნება ცილინდრული სხეულის ფორმა. აქტიური სითხის/მონომერ-დიფუზანტის მიწოდების კვალობაზე ცილინდრის რადიუსი x გაიზრდება 0-დან R -მდე და თანდათან გამოადვენის ინერტულ/ფერომაგნიტურ სითხეს. აქტიური სითხის/მონომერ-დიფუზანტის მოცულობა ტოლია:

$$V(x) = \pi x^2 h \quad (8)$$

პროცესის t -ხანგრძლივობაზე რეაქტორში მიწოდებული აქტიური სითხის/მონომერ-დიფუზანტის მოცულობის დამოკიდებულების ჩასაწერად დადგენილია $x(t)$ მნიშვნელობისას, რომელიც განისაზღვრება ფუნქციით $t \in (R)$, აიგება შეზრუნებული ფუნქცია $x(t)$ და ჩაისმება (8)-ში:

$$V(t) = \pi x^2(t) h \quad (9)$$

განტოლება (9) გამოსახავს ინერტული/ფერომაგნიტური სითხით წინასწარ შეესებულ რეაქტორში აქტიური სითხის/მონომერ-დიფუზანტის მიწოდების დინამიკას, რომელიც უზრუნველყოფს პროცესის ხანგრძლივობის ზრდას ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ.

შემუშავებული ალგორითმის მიხედვით შეიძლება მივიღოთ გარდატეხის მაჩვენებლის განაწილების დადგენილი პროფილისა და ზომების ღერძული გრადანებიც [3].

გრადანების დამზადების ზევით აღწერილ ყველა შემთხვევაში გამოიყენება პრინციპულად ახალი მიდგომა: პოლიმერულ/ფორპოლიმერულ სისტემებზე მართვადი შემოქმედება - პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა/მიმოცვლითი დიფუზია ხორციელდება ოპტიკური ღერძის პარალელური მიმართულებით გარკვეული ალგორითმის მიხედვით (სათანადო მოწყობილობების გამოყენებით). ასეთი გზით მიღებული პოლიმერული გრადიენტული არეები ხასიათდებიან სპეციფიკური გეომეტრიული ზომებით - თხელფენოვანობით და დიდი ზედაპირით. გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის დადგენილი ღერძული და რადიალური პროფილიანი თხელფენოვანი გრადანების გამოყენების მნიშვნელოვანი სფეროა ლინზური ოპტიკა (ნარჩენი აბერაციების კორექცია) და ინტეგრალურ-ოპტიკური სისტემები (სინათლის კონის მიმართულების ტალღამტარული გარდაქმნელები და ლინზების თხელფენოვანი მფოკუსირებელი ანალოგები), რომელიც გამოიყენება შეიძლება ინფორმაციის დამუშავების ინტეგრალურ-ოპტიკურ მოწყობილობებში.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
კაბერეტის ინსტიტუტი,
თბილისის ფ. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД С ЗАДАННЫМ РАДИАЛЬНЫМ ГРАДИЕНТОМ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Резюме

Рассматривается нетрадиционный подход к проблеме создания полимерных сред с заданным градиентом показателя преломления - метод управляемого градиентообразования, основанный на гетерогенном градиентном полимераналогичном превращении твердого полимерного (полимеризационного или поликонденсационного) образца, а также на диффузионном обмене в форполимерной матрице, осуществляемых в центрифугальном или магнитном полях в условиях управляемого распространения фронта химической реакции (диффузии) согласно предложенному алгоритму. Принципиальная особенность рассматриваемого метода - воздействие параллельнооптической оси - обуславливает специфические геометрические размеры среды - тонкослойность и большую поверхность. Такие среды могут найти применение в линзовой оптике (коррекция остаточных аббераций) и в интегрально-оптических системах (волноводные преобразователи, тонкослойные фокусирующие аналоги линз).

L. NADAREISHVILI, N. TOPURIDZE, SH. G VATUA, K. JAPARIDZE,
N. LEKISHVILI, L. ASATIANI, L. SHARASHIDZE

PRODUCTION OF POLYMERIC MEDIA WITH THE SPECIFIED RADIAL REFRACTIVE INDEX GRADIENT

Summary

The nontraditional approach to the problem of creation of polymeric media with the specified refractive index gradient, i.e. the method of controlled gradient formation, is discussed. The method is based on heterogenic polymer-like gradient transformation of the solid polymeric (polymerisation, polycondensation) samples and on the diffusive change in the polymeric matrix. These processes are carried out in the centrifugal or magnetic fields under conditions of controlled extension of the chemical reaction (diffusion) front according to the given algorithm. The fundamental peculiarity of the method - the effect along the optic axis determines the specific geometric dimensions of the media, i.e. large surface and thin layers. The above-mentioned media can be used in lens optics (correction of residual aberrations) and integral-optic systems (wave guide transformers, thin-layer focusing lens analogs). The quantitative description of the method is given.

1. *B. A. Afanas'ev*. Оптические измерения, М.: ВШ, 1981, 107.
2. *L. I. Nadareishvili, N. G. Lekishvili, K. G. Japaridze, L. M. Khananashvili*, Russian Polymer News, vol.2, N3, 1997, p.30.
3. *Л. И. Надарейшвили, Ш. Ш. Гватуа, И. С. Тонуридзе, К. Г. Джaparидзе*. Оптический журнал. Санкт-Петербург, 1997, т. 64, №12, с. 69.
4. *ლ. ი. ნადარეიშვილი, ვ. ნ. ახოზაძე, კ. გ. ჯაფარიძე*. „ლინზის დამზადების ხერხი“. საქართველოს პატენტი N997 (4843032). ც. ბ. 7(16), 1997.
5. *ლ. ი. ნადარეიშვილი, კ. ნ. ახოზაძე, კ. გ. ჯაფარიძე*. „ბრტყელი პოლიმერული ლინზების მიღების ხერხი“. საქართველოს პატენტი N996 (4842673). ც. ბ. 7(16), 1997.
6. *I. Ohtsuka*, J. Appl. Phys. Letters, 1973, v. 23, p. 247.
7. *ლ. ი. ნადარეიშვილი, კ. გ. ჯაფარიძე, ნ. გ. ლეკიშვილი, ნ. ბ. გრძელიძე, შ. შ. გვათუა, ლ. პ. ასათიანი*. „ბრტყელი პოლიმერული ლინზების დამზადების ხერხი“. დადებითი გადაწყვეტილება საქართველოს რესპუბლიკის პატენტის გაცემაზე (განაცხადი N3135).
8. *ლ. ი. ნადარეიშვილი, ნ. ს. თოფურაძე, კ. ნ. ახოზაძე, კ. გ. ჯაფარიძე*. „ლინზის დამზადების ხერხი“. საქართველოს პატენტი N887 (4887568). ც. ბ. 5(4), 1997.
9. *ლ. ი. ნადარეიშვილი, კ. ნ. ახოზაძე, კ. გ. ჯაფარიძე*. „ლინზის დამზადების ხერხი“. საქართველოს პატენტი N1012 (4887585). ც. ბ. 9(18), 1997.

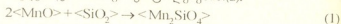


დ. ცაბარაიშვილი, რ. მაჭიშვილი

**მაგნუმის ორთოსილიკატის წარმოქმნის
 თერმოდინამიკური ანალიზი**

MnO-SiO₂ სისტემაში არსებობს ორი ქიმიური ნაერთი(1): ტეფროიტი (Mn₂SiO₄) და როდონიტი (MnSiO₃). Mn₂SiO₄ დნება კონგრუენტულად 1345°C-ზე, ხოლო MnSiO₃ ინკონგრუენტულად 1291°C-ზე, ე.ი. განიცდის პერიოქტიკულ დაშლას ტრიდომიტად და თხევად ფაზად. ამრიგად, თანახმად მდგომარეობის დიაგრამისა, ამ სისტემაში მდგრადია მანგანუმის ორთოსილიკატი. ამ სისტემის თერმოდინამიკურ ანალიზს მიყვავართ ანალოგიურ დასკვნაშიდე.

ტეფროიტის და როდონიტის ოქსიდებთან წარმოქმნის ჯიბსის ენერჯის ცვლილება ტემპერატურის მიხედვით გამოისახება განტოლებებით(2):



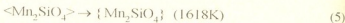
$$\Delta G_{(1)} = -12800 + 5,91T \quad (298 - 1618K) \quad \text{დნობა} \quad (2)$$



$$\Delta G_{(3)} = -6700 + 0,66T \quad (298 - 1564K) \quad \text{დაშლა} \quad (4)$$

ამ რეაქციების ჯიბსის ენერჯის მნიშვნელობების შედარება 1000°C გვიჩვენებს, რომ მანგანუმის ორთოსილიკატი- Mn₂SiO₄ თერმოდინამიკურად უფრო მდგრადი ნაერთია, ვიდრე MnSiO₃, ამიტომ მანგანუმის ოქსიდების სილიკოთერმული აღდგენის პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზისას უნდა გათვალისწინებულ იქნას Mn₂SiO₄-ის წარმოქმნა,

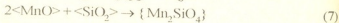
(2) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ მყარი Mn₂SiO₄-ის წარმოქმნა (1) რეაქციით ეგზოთერმულია და თეორიულად იწყება T_გ = 12800/5,91 = 2160K, ე.ი. მისი დნობის ტემპერატურის ზევით და მაღალი ტემპერატურა მისი წარმოქმნის არახელმწიფობი ფაქტორია, მაგრამ ვინაიდან Mn₂SiO₄ დნება 1618K-ზე, ცხადია, რომ მისმა გადნობამ ხელი უნდა შეუწყოს მის წარმოქმნას უფრო დაბალ ტემპერატურებზე. ამ საკითხის გასარკვევად შევადგინეთ თხევადი Mn₂SiO₄-ის მყარი მარტივი ოქსიდებიდან წარმოქმნის რეაქციის ΔG = f(T) განტოლება. თანახმად (2) რეაქციისათვის.



ΔG = f(T) განტოლებას აქვს სახე:

$$\Delta G = 21420 - 13,24T \quad (6)$$

(2) და (6) განტოლებათა კომბინაცია რეაქციისათვის



იძლევა შემდეგ გამოსახულებას ჯიბსის ენერჯისათვის:

$$\Delta G_{(7)} = 8620 - 7,33T$$

(8)

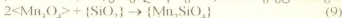


ამ განტოლების თანახმად, რეაქცია (7) ენდოთერმულია და $\Delta S > 0$, ე.ი. მალაქი ტემპერატურა ხელშემწყობი პირობაა თხევადი Mn_2SiO_4 -ის წარმოქმნისა. მე- (8) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ (7) რეაქციის დაწყების თეორიული ტემპერატურა

$$T_c = \frac{8620}{7,33} = 1175K \quad (902^\circ C)$$

ამრიგად, თეორიული T_c ნაკლებია Mn_2SiO_4 -ის დნობის ტემპერატურაზე, რაც ნიშნავს, რომ Mn_2SiO_4 წარმოიქმნება მისი დნობის ტემპერატურაზე თხევადი ფაზის სახით.

თუ მოვახდენთ მე-(8) განტოლების კორექტირებას SiO_2 -ის დნობის ჯიხისს ენერჯის განტოლების ($\Delta G = 1840 - 1,08T$) გათვალისწინებით, მაშინ რეაქციისათვის



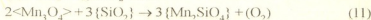
გვექნება

$$\Delta G_{(9)} = 6780 - 6,25T \quad (10)$$

მანგანუმის ოქსიდების ელექტროსილიკოთერმული ხერხით აღდგენის პროცესის შეიძლება დავყოთ ორ ძირითად ქიმიურ აქტად: მანგანუმის ორთოსილიკატის Mn_2SiO_4 წარმოქმნა და შემდგომ მისი აღდგენა სილიკომანგანუმით ლითონურ მანგანუმად.

აღნიშნული პროცესის დროს Mn_2SiO_4 -ის წარმოქმნა შესაძლებელია ხორციელდებოდეს შემდეგი ორი რეაქციის საფუძველზე:

1. მანგანუმის ოქსიდის პირდაპირი ურთიერთქმედება ლუმენში სილიციუმის დაქანვეის შედეგად წარმოქმნილ SiO_2 -თან:



ამ რეაქციის ჯიხისს ენერჯის ტემპერატურისაგან ცვლილების განტოლების თანახმად (10) და ($<Mn_3O_4> \rightarrow 3(<MnO> + 1/2(O_2)) \Delta G = 55500 - 27,96T$) გამოსახულებებისა ექნება სახე:

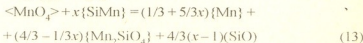
$$\begin{aligned} \Delta G_{(11)} &= 3\Delta G_{(9)} - 2\Delta G = 3(6780 - 6,25T) - \\ &- 2(-55500 + 27,96T) = 131340 - 74,67T \end{aligned} \quad (12)$$

როგორც მე-(12) განტოლებიდან ჩანს, (11)-ე რეაქცია ენდოთერმულია და მაღალი ტემპერატურები ხელს უწყობს Mn_2SiO_4 -ის წარმოქმნას; თხევადი Mn_2SiO_4 -ის წარმოქმნის დაწყების თეორიული ტემპერატურა, ე.ი. როდესაც P_{O_2} აღწევს 1 ატმოსფეროს, ტოლია:

$$T_c = \frac{131340}{74,67} = 1750K \quad (1477^\circ C),$$

რაც სავსებით რეალურია და არ ეწინააღმდეგება საწარმოო პრაქტიკას.

2. მანგანუმის ოქსიდის ნაწილობრივი აღდგენა სილიკომანგანუმით, რომელიც შეიძლება ჩავეწეროთ შემდეგი ზოგადი სახით:



ეს რეაქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ როგორც მარტივი რეაქციების ჯამი:

1. $\langle \text{Mn}_3\text{O}_4 \rangle \rightarrow 3 \{\text{Mn}\} + 2(\text{O}_2)$
2. $x\{\text{SiMn}\} \rightarrow x\{\text{Si}\} + x\{\text{Mn}\}$
3. $2(4/3 - 1/3x)\langle \text{MnO} \rangle + (4/3 - 1/3x)\langle \text{SiO}_2 \rangle \rightarrow (4/3 - 1/3x)\{\text{Mn}_2\text{SiO}_4\}$
4. $2(4/3 - 1/3x)\langle \text{Mn} \rangle + (4/3 - 1/3x)(\text{O}_2) \rightarrow 2(4/3 - 1/3x)\{\text{MnO}\}$
5. $(4/3 - 1/3x)\{\text{Si}\} + (4/3 - 1/3x)(\text{O}_2) \rightarrow (4/3 - 1/3x)\{\text{SiO}_2\}$
6. $4/3(x-1)\{\text{Si}\} + 2/3(x-1)(\text{O}_2) \rightarrow 4/3(x-1)\{\text{SiO}\}$

ჯამური (13)-ე რეაქციის $\Delta G = f(T)$ განტოლებას ექნება სახე:

$$\begin{aligned} \Delta G_{(13)} &= \Delta G_{(1)} + \Delta G_{(2)} + \Delta G_{(3)} + \Delta G_{(4)} + \Delta G_{(5)} + \Delta G_{(6)} = \\ &= 339700 - 84,22T + x(15480 - 1,4T) + (4/3 - 1/3x)(6780 - 6,25T) + \\ &+ 2(4/3 - 1/3x)(-95840 + 20,14T) + (4/3 - 1/3x)(-227040 + \\ &+ 48,09T) + 4/3(x-1)(-36980 - 12,55T) = -160340 + \\ &+ 103580x + (42,00 - 45,50x)T \end{aligned} \quad (14)$$

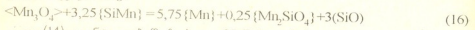
რეაქციის დაწყების თეორიულ ტემპერატურას განვსაზღვრავთ პირობიდან $\Delta G_{(14)} = 0$, მაშასადამე

$$T_c = \frac{160340 - 103580x}{42,00 - 45,50x} \quad (15)$$

როგორც მე-(15) განტოლებიდან ჩანს, T_c არის ფუნქცია x -ტს; ანუ აღმდგენელის SiMn-ის მოლეკლის რიცხვისა ერთ მოლ Mn_3O_4 -ზე. იმისათვის, რომ დავადგინოთ x -ის მნიშვნელობა, საჭიროა გამოვიყენოთ საწარმოო დნობის მაჩვენებლები, რომლის თანახმად T_c ახლოსაა 1700K, ამასთან T_c დაკავშირებულია თხევადი Mn_2SO_4 -ის წარმოქმნასთან (1618 K). მაშასადამე, შეიძლება მივიღოთ, რომ $T_c \approx 1665\text{K}$; მაშინ (15)-დან შეიძლება დავწეროთ:

$$x = \frac{160340 - 42,00T}{103580 - 45,50T} = \frac{160340 - 42,00 \cdot 1665}{103580 - 45,50 \cdot 1665} = 3,25$$

ამრიგად, მანგანუმის ოქსიდის სილიკომანგანუმით ნაწილობრივი აღდგენის რეაქციას ექნება სახე:



თუ (14)-ე განტოლებაში ჩავსვავთ მნიშვნელობას $x = 3,25$, მივიღებთ მე-(16)

რეაქციის $\Delta G = f(T)$ განტოლებას

$$\Delta G_{(16)} = 176300 - 105,88T \quad (17)$$

როგორც ვხედავთ, (16) რეაქცია ენდოთერმულია, ამასთან მაღალი ტემპერატურები ხელს უწყობს Mn_2SiO_4 ფაზის წარმოქმნას, რაც სრულ თანხმობაშია საწარმოო დნობის მაჩვენებელთან.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ
ОРТОСИЛИКАТА МАРГАНЦА

Резюме

Образование ортосиликата марганца в процессе электросиликотермического восстановления оксидов марганца, возможно, осуществляется по двум реакциям: непосредственным взаимодействием оксида марганца с кремнеземом, образующимся в результате окисления кремния, и при частичном восстановлении оксида марганца силикомарганцем. В работе приводится термодинамический анализ указанных реакций и составлены уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры.

D. TSAGAREISHVILI, R. MAZMISHVILI

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE MANGANESE
ORTHO-SILICATE FORMATION

Summary

The formation of manganese orthosilicate in the process of electrosilicothermal reduction of manganese oxides can be realized in two reactions: direct interaction of manganese oxide with silicon resulting from silicon oxidation and partial reduction of manganese oxide with silicomanganese.

In the present work the thermodynamic analysis of the above-mentioned reactions is given and the equations of temperature dependence of Gibbs energy are obtained.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, вып. 1. Л.: Наука, 1969.
2. Е. Т. Туркдоган. Физическая химия высокотемпературных процессов, М.: Металлургия, 1985.



შპს 541.11:536.722

ბ. ვარაზეშვილი, თ. ფავლენიშვილი, მ. ხუნდაძე

მკროკიუმის, სამარიუმის და ტერბიუმის ფერომაგნიტის ენთალპია 300-1700 K ინტერვალში

ლანთანიდების ოქსიდებისა R_2O_3 და რკინის ოქსიდის Fe_2O_3 ორმაგ სისტემაში წარმოიქმნება ორი სახის ნაერთი, რომლებსაც ახასიათებთ პეროვსკიტის სტრუქტურა (RF_2O_3) და ძოწის სტრუქტურა ($R_2Fe_2O_{12}$). ამ ნაერთების გამორჩეული ფიზიკური თვისებები განაპირობებს მათი ფართო პრაქტიკული გამოყენების თანამედროვე ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში. ამის გამო იქმნება აუცილებლობა მათი თერმოდინამიკური მახასიათებლების დადგენისა ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში.

Eu, Sm და Tb-ის ფერომაგნიტების თბოტევადობა 15-300K ფარგლებში გამოილია დაბალტემპერატურულ ადიაბატურ კალორიმეტრზე [1,2], ხოლო 300-900 K-ის ფარგლებში ამავე ნაერთების ქიმიური თბოტევადობა და ფერომაგნიტური გარდაქმნის მახასიათებლები დადგენილია დიფერენციალურ სკანირების კალორიმეტრის გამოყენებით [3].

წარმოდგენილი ნაშრომი მიზნად ისახავს ევროპიუმის, სამარიუმის და ტერბიუმის ფერომაგნიტების ენთალპიის დადგენას 298, 15-1700K-ის ფარგლებში. ამ მიზნით ექსპერიმენტული კვლევა ჩატარდა ორ კალორიმეტრულ დანადგარზე: 298, 15-1300 K-ის ინტერვალისათვის გამოყენებული იყო ადიაბატური მასიური შერევის ტიპის კალორიმეტრი, რომლის სიზუსტე 0,2%-ია. ამ კალორიმეტრის დახასიათება, ცდის ჩატარების თანმიმდევრობა, ექსპერიმენტული მასალის დამუშავება და მაროქსიმეტრიული განტოლებების კოეფიციენტების გამოთვლა აკად. ნ. ლანდიას მიერ შემუშავებული მეთოდის მიხედვით აღწერილია [4-6], ხოლო 1300 K-ის ზემოთ კი კვლევები ჩატარდა მაღალტემპერატურულ დიფერენციალურ კალორიმეტრ HT-1500-ზე.

კალორიმეტრი HT-1500 საშუალებას გვაძლევს ჩავატაროთ ცდები ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში (300-1700 K-მდე), კონტროლირებულ ატმოსფეროში. ტემპერატურის რეგულატორი საშუალებას იძლევა როგორც იზოთერმულ, ასევე სკანირების რეჟიმში. იზოთერმული რეჟიმი ძირითადად გამოიყენება მყარი ნივთიერებების ენთალპიების გასაზომად. კალორიმეტრი HT-1500 მეტად ეფექტურია. მას შეუძლია ისეთი მცირე თერმული ეფექტების აღნუსხვაც კი როგორც არის 20 მილი/ჯოული, ანუ 0,005 კალორია. ჩამწერი ქაღალდის მოძრაობის სიჩქარე - 2,5 მმ/წუთში. გალვანომეტრის მგრძობიარობა - 500 მილივოლტი.

HT-1500 კალორიმეტრში, განსხვავებით ადიაბატური კალორიმეტრიდან, ცდები ტარდება რეჟიმით ცივიდან - ცხელში, ანუ ნიმუშს ვაგდებდით სტანდარტული ტემპერატურიდან - ცდის ტემპერატურამდე მიყვანილ კალორიმეტრში. ამ რეჟიმის უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ შესაძლებელია თავიდან ავიცილოთ ნიმუშების წრთობის ეფექტები, რასაც ხშირად აქვს ადგილი განსაკუთრებით ფერომაგნიტულ სისტემაში.



დიდი სიზუსტით (10^{-5} გრ) წინასწარ აწონილი მცირე ზომის ნიმუშები თავსდება კალორიმეტრის სპეციალურ ჩამგდებ მოწყობილობაში, სადაც ჩვენს მიერ ტემპერატურულად მოწესრიგებული იყო სტანდარტული ტემპერატურის გასაზომი თერმომოწყობილობის საშუალებით, ნიმუშებს ვაგდებდით მოცემულ ტემპერატურამდე მიყვანილ კალორიმეტრში (ერთი და იგივე ტემპერატურაზე ტარდება 10-12 ცდა). ტემპერატურის სიდიდის სტაბილურობა არის 0,001 C.

კალორიმეტრი HT-1500 (10%-იანი Pt/Rd - Pt) დაგრაფირებული იყო კორუნდით (Al_2O_3 -ით). კალორიმეტრის თერმული მნიშვნელობა დადგენილი იყო ფორმულით:

$$K = \frac{\Delta H G}{A M}$$

სადაც G-კორუნდის მასა (გრამებში), M - მოლეკულის მასა (101,96 გრამი/მოლი), ΔH - კორუნდის ენთალპია [7], A - ქაღალდის მასა, რომელიც შეესატყვისება პეის ფართს და ე. ი. გარკვეულ თბურ მნიშვნელობას, რომელიც იხარჯება ნიმუშის - კორუნდის - გაცხელებაზე 298,15-დან ცდის ტემპერატურამდე.

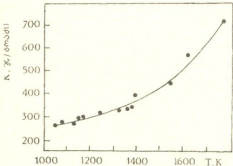
კორუნდის ΔH -ის მნიშვნელობა გამოითვლება შემდეგი განტოლებით:

$$\Delta H = 1,12807T + 0,0578610 T^2 + 343881T^{-1} - 456,81 - \text{ჯ/გრ}$$

ყველა გამოთვლილი მნიშვნელობები მოყვანილია I ცხრილში და ნახ. 1.

ევროპიუმის, სამარიუმის და ტერბიუმის ფეროდოწების ენთალპიის გაზომვის ცდები მიმდინარეობდა რეპერული ნივთიერების - კორუნდის - გაზომვის ანალოგიურად. სითბოს ის რაოდენობა, რომელიც მიიტაცებოდა ნიმუშის მიერ ჩაგდების პროცესში, იანგარიშებოდა შემდეგი ფორმულით:

$$\Delta H = KA \frac{M}{G}$$



სადაც K - კალორიმეტრული მუდმივაა, რომლის მნიშვნელობაც აღემატება გრადირების მრუდიდან (ნახ. 1), A - ქაღალდის წონა იგრამებში, რომელიც შეესატყვისება პეის ფართს, M ფეროდოწების მოლეკულური მასა, გრამებში, G ფეროდოწების ნიმუშის მასა (გრამებში).

ნახ.1. HT-1500 კალორიმეტრის ტემპერატურული დამოკიდებულება.

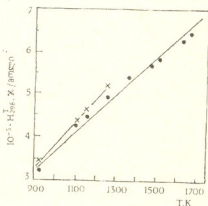
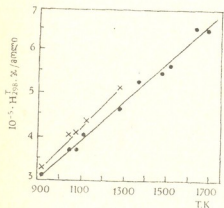
ცხრილი 1

HT-1500 კალორიმეტრის გრადირების მონაცემები

T, K	K, ჯ/გრ	T, K	K, ჯ/გრ
1025	254	1367	354
1087	264	1377	348
1145	279	1405	387
1163	306	1533	443
1173	284	1653	560
1245	313	1771	712
1351	345		

სამარიუმის, ევროპიუმის და ტერბიუმის ფეროძოწების ენთალპიები 300-1700 K ინტერკალში

T, K	Ht-H ₂₉₈ , კმ/მოლი					
	SmFe ₃ O ₁₂		EuFe ₃ O ₁₂		Tb ₂ Fe ₃ O ₁₂	
	აღმართური კალორიმეტრი	კალორიმეტრი HT-1500	აღმართური კალორიმეტრი	კალორიმეტრი HT-1500	აღმართური კალორიმეტრი	კალორიმეტრი HT-1500
300	826		863		814	
400	49070		50500		478770	
500	102530	103630		99100		
T _g	140260		141280		131930	
	141730		141960		131930	
600	161210		159420		155010	
700	217430		214560		208050	
800	274410		270460	261880		
900	332130	3.2·10 ⁵	327060	3.1·10 ⁵	316540	3.0·10 ⁵
1000	390610	3.8·10 ⁵	384360	3.8·10 ⁵	372060	3.5·10 ⁵
1100	449910	4.3·10 ⁵	442350	4.3·10 ⁵	428500	4.0·10 ⁵
1200	510060	4.9·10 ⁵	501060	4.7·10 ⁵	485900	4.4·10 ⁵
1300	571160	5.4·10 ⁵	560500	5.2·10 ⁵	544330	3.0·10 ⁵
1400		6.0·10 ⁵		5.6·10 ⁵		5.4·10 ⁵
1500		6.6·10 ⁵		6.1·10 ⁵		5.9·10 ⁵
1600		7.1·10 ⁵		6.5·10 ⁵		6.2·10 ⁵
1700		7.6·10 ⁵		6.9·10 ⁵		6.8·10 ⁵
T _g	565 K		568 K		556 K	

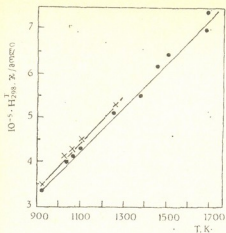


ნახ.2. სამარიუმის ფეროძოწის ენთალპიის ტემპერატურული დამოკიდებულება: 1 - აღმართური კალორიმეტრის გაზომვები; 2 - HT-1500 კალორიმეტრის გაზომვები.

ნახ.3. ევროპიუმის ენთალპიის ტემპერატურული დამოკიდებულება: 1 - აღმართური კალორიმეტრის გაზომვები; 2 - HT-1500 კალორიმეტრის გაზომვები.

სამარიუმის, ტერბიუმის და ევროპიუმის ფეროძოწების მოლეკულური მასები ტოლია 922, 942 და 928 გ/მოლზე შესაბამისად. იმისათვის, რომ ენთალპიის ცდისული მონაცემები დაგვეყვანა სტანდარტულ ტემპერატურამდე ვიყენებდით ცნობილ ფორმულას:

$$Ht - H_{298,15} = \Delta H_{\text{კალ}} + C_{p,298,15}(T_k - T_{298,15})$$



ნახ.4. ტერმისტების ენთალპიის ტემპერატურული დამოკიდებულება: 1 - ადაბატური კალორიმეტრის გამოყენებით; 2 - HT-1500 კალორიმეტრის გამოყენებით.

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

შემოსულია 14.03.1998

А. ВАРАЗАНШИВИЛИ, Т. ПАВЛЕНИШВИЛИ, М. ХУНДАДЗЕ

ЭНТАЛЬПИЯ ФЕРРОГРАНАТОВ ТЕРБИЯ, САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300-1700 К

Резюме

Приводятся результаты изучения энтальпии феррогранатов тербия, самария и европия в широком температурном интервале 300-1700 К на двух калориметрах: адиабатическом калориметре смешения и дифференциально-сканирующем калориметре HT-1500 фирмы "Сетрам".

Различие между значениями энтальпии феррогранатов Sm, Tb, Eu, полученными на двух калориметрах, ~5%. Установлены температуры Кюри изучаемых феррогранатов. Полученные экспериментальные данные подтвердили близость таких характеристик РЗФГ, как температура Кюри, энтальпия и энтропия ферромагнитного разупорядочения.

Табулированные значения энтальпии феррогранатов Sm, Tb, Eu в интервале 300-1700 К с шагом 100⁰ приведены в таблице 2.

CP_{298,15}-ს განვსაზღვრავდით დაბალტემპერატურული თბოტევადობის მნიშვნელობებიდან. მიღებული შედეგები და აგრეთვე ადაბატური ტიპის შერევის კალორიმეტრის საშუალებით გამოძილი ამავ ნიმუშების ენთალპიები მოცემულია ცხრილში 2 და ნახ. 2-4.

როგორც ნახაზებიდან და ცხრილიდან ჩანს, ორ კალორიმეტრზე 1300 K-მდე გამოძილი ნიმუშების ენთალპიების სიდიდეებს შორის განსხვავება არ აღემატება 5%-ს, თუმცა ტემპერატურის ზრდასთან ერთად შეიმჩნევა არსებული განსხვავების ზრდაც, რაც აიხსნება, ჩაგდების მეთოდის დროს HT-1500 კალორიმეტრით შესრულებული გამოძიების სიზუსტის კლებით.

THE ENTHALPY OF SM, EU, TB IRON GARNETS IN 300-1700 K TEMPERATURE RANGE

Summary

The enthalpy of Sm, Eu, Tb Iron garnets $R_3Fe_5O_{12}$ has been determined over the temperature range from 300 to 1700 K by using the adiabatic drop calorimeter and high-temperature differential calorimeter HT-1500.

Measurements of the Curie temperature are in good agreement with the data in the literature.

The enthalpies of Sm, Eu, Tb iron garnets measured with the differential scanning calorimeter HT-1500 and those measured with the adiabatic calorimeter are the same in the 5% range.

The tabulated data on the high temperature enthalpy are given below.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. *Ландия Н. А., Чачанидзе Г. Д., Варазашвили В. С., Царахов М. С., Павленишвили Т. А.* IX Всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике. Расширенные тезисы докладов. Тбилиси, 1982, с. 294-296.
2. *Павленишвили Т. А., Царахов М. С., Варазашвили В. С., Хуцишвили Д. И.* XII Всесоюзная конференция по химической термодинамике и калориметрии. Тезисы докладов. Горький, 1992, ч. 1, с. 36.
3. *Варазашвили В. С., Царахов М. С., Чачанидзе Г. Д.* Неорганические материалы, 1990, 26, с. 602-604.
4. *Ландия Н. А., Чуприн А. А., Чачанидзе Г. Д., Павленишвили Т. А., Лежава Н. Г., Варазашвили В. С.* Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1956, 2, 11, с. 2050-2057.
5. *Павленишвили Т. А., Царахов М. С., Варазашвили В. С., Хуцишвили Д. И.* Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1991, 27, 1, с.99-102.
6. *Ландия Н. А., Варазашвили В. С., Чачанидзе Г. Д., Царахов М. С., Павленишвили Т. А.* Термодинамика и материаловедение полупроводников, том II, 1986, Зеленоград, 84-85.
7. *K. K. Kelly*, Bur. Mines Bull., 1960, 584, 230 p.



შპს 541. 135.5-183:547

3. ჩაბაღალაშვილი, ჯ. ჯავახიძე, ზ. ხუციშვილი

წყალხსნარებიდან იზომერული ორატომიანი სპირტების პერცხლისწყალზე აღსორბციის უნარის დამოკიდებულება OH-ჯგუფების განლაგებისაგან მათ მოლეკულაში

ვერცხლისწყლის ელექტროდსა და იზომერულ ორატომიან სპირტებს შორის ფაზათა გამყოფი საზღვრების კვლევების საფუძველზე წინათ ჩვენს მიერ დადგინდა იყო, რომ ამ კლასის ნაერთებში ჰიდროქსიდის ჯგუფის 1,2-ჩანაცვლებულნიდან 1,3-ჩანაცვლებულზე გადასვლისას მნიშვნელოვნად იცვლება ფაზათა გამყოფი საზღვარზე ორიმაგი ელექტრული შრის პარამეტრები და ელექტროდის ზედაპირთან გამხსნელების დიპოლის ურთიერთქმედების ენერგია, რაც ამ იზომერებში – OH-ჯგუფებს შორის წყალბადური ბმების ხასიათის ცვლილებით იყო ახსნილი [1-3]. აღნიშნულ სამუშაოებში იზომერული ორატომიანი სპირტები გველონებოდნენ გამხსნელების როლში და მათი გამყოფი საზღვარზე ქცევა განპირობებული იყო მხოლოდ და მხოლოდ ივით ამ გამხსნელების სტრუქტურული თავისებურებებით.

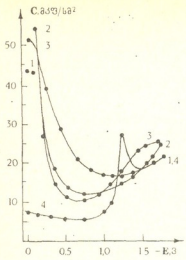
ამავე იზომერების ქცევა ფაზათა გამყოფი საზღვარზე შესაძლოა მნიშვნელოვნად შეიცვალოს წყალხსნარებიდან ელექტროდზე აღსორბციის დროს წყლის დიპოლურთან ურთიერთქმედებისა და ელექტროდის ზედაპირზე ადგილისათვის მათი კონკურენტის გამო. ამდენად იზომერული ორატომიანი სპირტების წყალხსნარებიდან აღსორბციის კანონზომიერების დადგენა გარკვეულ ინტერესს იწვევს.

წინამდებარე სამუშაოში მოტანილია წყალხსნარებიდან ეთილენგლიკოლის (მზ), 1,2-პროპილენგლიკოლის (1,2-პზ) და 1,3-პროპილენგლიკოლის (1,3-პზ) ლითონ/ხსნარისა და ჰაერ/ხსნარის საზღვარებზე აღსორბციული ქცევის კვლევების შედეგები.

სრული აღსორბციული სურათის მიღების მიზნით გადაღებულია როგორც ვერცხლისწყლის ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის (C) და ზედაპირული დაჰიმულობის (σ) ელექტროდის პოტენციალისაგან (E) დამოკიდებულების (C, E და σ, E), ასევე ჰაერ/ხსნარის გამყოფი საზღვრის ზედაპირული დაჰიმულობის (γ) აღსორბატის კონცენტრაციაზე (C) დამოკიდებულების (γ, C) მრუდები.

C, E მრუდები გადაღებული იყო დაბალი სიხშირის იმპედანსურ დანადგარზე [4], σ, E მრუდები მიღებული იყო ვერცხლისწყლის მუქთავე ელექტროდზე წვეთის პერიოდის პოტენციალისაგან დამოკიდებულების მეთოდით [5], ხოლო γ, C - მრუდები - ხსნარში ჰაერის ბუშტის მაქსიმალური წვეთის გაზომვის მეთოდით [6]. ექსპერიმენტები ტარდებოდა ინერტულ ატმოსფეროში (ჰელიუმში) 20°C პირობებში. შესადაარებელ ელექტროდად გამოყენებული იყო ნაჭერი კალომელის ელექტროდი, ფონურ ელექტროლიტად 1N Na₂SO₄-ის წყალხსნარი. ორატომიანი სპირტების დანამატის კონცენტრაციები იცვლებოდა 0,001M-5M-ის ფარგლებში. 1,3-პზ-ის მონაცემები ჩვენს მიერ მიღებულია პირველად, მზ-ის და 1,2-პზ-ის აღსორბტიაზე ჩვენი მონაცემები თვისობრივად თანხვედრაშია ლიტერატურულთან [7].

ნახ. 1-ზე წარმოდგენილია ვერცხლისწყლის ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის (C, E) მრუდები: 1N Na₂SO₄-ის ელექტროლიტში (მრ.1), მზ-ის (მრ. 2), 1,2-



ნახ. 1. Hg-ის ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის პოტენციალი-საგან დამოკიდებულების მრუდები. 1 - 1 N Na₂SO₄-ის წყალხსნარებში; ორატომიანი სპირტების დანამატები: 2 - 5 M მზ; 3 - 2,5 M 1,2-მზ; 4 - 0,1 M 1,3-მზ.

ნელობები (C')- მზ-თვის 12 მკფსმ² (მრ.2), 1,2-მზ-თვის 10,4 მკფსმ² (მრ.3) და 1,3-მზ-თვის 5,0 მკფსმ² (მრ.4)¹

საინტერესოა, რომ ეს სიდიდეები ანალოგიური ჯამების სიგრძის მქონე ერთატომიანი სპირტებისათვის ყთანოლისა და ნ-პროპანოლისათვის შესაბამისად შეადგენენ 8,5 მკფსმ² და 4,9 მკფსმ² [7]. ამ უკანასკნელთათვის კი, ისევე როგორც სხვა ნორმალური ერთატომიანი სპირტებისათვის სამეცნიერო ლიტერატურაში მიღებულია ადსორბატის მოლეკულის უპირატესად პერპენდიკულარული ორიენტაცია ელექტროდის ზედაპირის მიმართ. ამის გათვალისწინებით, 1,3-მზ-ის და ნ-პროპანოლის C' მნიშვნელობების დამთხვევა მიანიშნებს, რომ 1,3-მზ-ის დიპოლუბი უპირატესად პერპენდიკულარულად არიან ორიენტირებული ზედაპირისაგან, ისევე, როგორც პროპანოლის დიპოლუბი. მზ-ის და 1,2-მზ-ის შემთხვევაში C'-ის გაზრდილი მნიშვნელობები ყთანოლიან და ნ-პროპანოლიან შედარებით ცალსახად მიუთითებენ ელექტროდის ზედაპირზე ამ ორ-ატომიანი სპირტების დიპოლუბის შედარებით ბრტყელ ორიენტაციაზე.

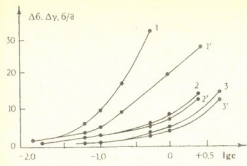
Hg-ის ზედაპირის აღნიშნული ორგანული ადსორბატებით ზღვრული შეესების პრობლემაში მიღებული ელექტროკაპილარული მრუდების მაქსიმუმების შესაბამისი პოტენციალების მნიშვნელობები (რომლებიც ნულოვანი მუხტის პოტენციალებს (ნ. მ. პ.) წარმოადგენენ) შეადგენენ: ფონური წყალხსნარისათვის (1N Na₂SO₄) - 440 მვ, მზ-ის შემცველი იგივე წყალხსნარისათვის - 375 მვ, 1,2-მზ-ის შემცველი წყალხსნარისათვის

მზ-ით (მრ.3) და 1,3-მზ-ით (მრ.4) კლექტროდის ზედაპირის ზღვრული მნიშვნელობები (0 = 1) შესაბამისი კონცენტრაციისათვის. ეს კონცენტრაციებია: 1,3-მზ-თვის - 0,1 M, 1,2-მზ-თვის - 2,5 M და მზ-თვის - 5 M.

ორგანული დანამატების კონცენტრაციებს შორის ასეთი მნიშვნელოვანი განსხვავებანი, რომელთათვისაც მიიღწევა ზედაპირის მთლიანი დაფარვა, განპირობებულია, ერთის მხრივ, ადსორბატის მოლეკულის ზომის ზრდის შესაბამისად ადსორბციის უნარის ზრდით (ყთილენგლიკოლის ადსორბციის უნარი ნაკლებია პროპილენგლიკოლების ადსორბციის უნარზე), რაც ლოგიკურია. განსაკუთრებით ყურადსაღებია იზომერული სხვაობების დიდი გავლენა: 1,3-მზ-ის ადსორბციის უნარი მნიშვნელოვნად მეტი აღმოჩნდა 1,2-მზ-ის ადსორბციასთან შედარებით. ეს, ცხადია, გამოწვეულია არა იზომერების ზომებს შორის განსხვავებით, არამედ OH-ჯგუფების განლაგებით.

ნახ.1-ზე მოცემული C, E მონაცემების განხილვისას განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს მინიმალური ტევადობის მნიშვნელობები (C')- მზ-თვის 12 მკფსმ² (მრ.2), 1,2-მზ-თვის 10,4 მკფსმ² (მრ.3) და 1,3-მზ-თვის 5,0 მკფსმ² (მრ.4)¹

¹ როგორც ცნობილია, 0-1 დროს C'-ის მნიშვნელობები ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ორმაგი ელექტრული შრის მკერძი სისქის (ბრტყელი კონდენსატორის) უკუპროპორციულია და მისი სიდიდე სამუდამოდ იძლევა ემსჯელოა ზედაპირზე დიპოლის ორიენტაციაზე.



ნახ.2. 1 N Na₂SO₄-ის წყალხსნარში Δσ-ს (1,2,3) და Δγ-ს (1', 2', 3') ორატომიანი სპირტების კონცენტრაციებისაგან დამოკიდებულების მრუდები: 1 - 1'-1,3-პე, 2 - 2'-1,2-პე და 3 - 3'-ეფ.

მბ-ის ბრტყლად ორიენტირებული დიპოლები. ასეთი მტკიცება საფუძვლიანია, ვინაიდან $\theta=1$ -ის შესაბამის კონცენტრაციაზე Hg/H₂O გამყოფ საზღვარზე წყლის დიპოლების 1,3-პბ-ის დიპოლებით ჩანაცვლება იწვევს ნ.მ.პ-ის 190 მე-ით გადაადგილებას ანოდური მიმართულებით. ხოლო მბ-სა და 1,2-პბ-ის შემთხვევაში ეს გადაადგილება შეადგენს 65 მე და 90 მე შესაბამისად. საყურადღებოა, რომ გამხსნელებად გლიკოლების გამოყენების შემთხვევაში (1-3) ანოდური მიმართულებით ნ.მ.პ-ის მნიშვნელობების გადაადგილება საწინააღმდეგო სურათს იძლეოდა და შეადგენდა 110 მე-ს მბ-ისა და 1,2-პბ-ისათვის და 50 მე-ს 1,3-პბ-ისათვის, ე.ი. სუფთა გამხსნელებში Hg/ ორატომიანი სპირტების საზღვარზე 1,3-პბ-ისათვის დიპოლის დადებითი ბოლოს ურთიერთქმედება ზედაპირთან პირიქით საგრძნობლად ნაკლები იყო შედარებით 1,2-პბ-სთან, რაც ახსნილი იყო 1,3-პბ-ში OH-ჯგუფებს შორის წყალბადური ბმების არ არსებობით და ამის გამო მათი ელექტროდთან მიახლოებით და მასთან ურთიერთქმედების გაძლიერებით. ზედაპირზე ორატომიანი იზომერული სპირტების დიპოლების განლაგების ასეთი ცვლილება წყალხსნარებიდან მათი ადსორბციის დროს ცხადია დაკავშირებული უნდა იყოს წყლისა და ადსორბატის დიპოლების ურთიერთქმედებით და ელექტროდის ზედაპირზე მათი კონკურენციით.

როგორც ცნობილია, ელექტროდ/ხსნარის ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ორგანულ ნაერთთა ადსორბცია ძირითადად განისაზღვრება ხსნარის მოცულობიდან გამხსნელის მიერ ადსორბატის გამოძევებისა და ელექტროდის ადსორბატთან ურთიერთქმედების ძალებით. გლიკოლების ადსორბციის შემთხვევაში ამ ორი ძირითადი შემადგენლის მეტ-ნაკლები გავლენის დადგენის მიზნით ნახ. 2-ზე წარმოდგენილია 1N Na₂SO₄-ის ელექტროლიტის ხსნარებიდან Δσ-სა და Δγ-ს ადსორბატის კონცენტრაციისაგან (C) - დამოკიდებულების მრუდები. აქ Δσ სუფთა ფონისა და ადსორბატის შემცველ ხსნარებში σ-ებს შორის სხვაობაა ნ.მ.პ-ის მნიშვნელობებისათვის, ხოლო Δγ სუფთა ფონისა და ადსორბატის შემცველ ხსნარებში γ-ებს შორის სხვაობა.

როგორც ცნობილია, გიბსის თერმოდინამიკური განტოლება $d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i$, სადაც σ - ფაზათა გამყოფი საზღვრის ზედაპირული დაჭიმულობაა, Γ_i - ადსორბირებული i-ური ნაწილაკების ზედაპირული სიჭარბე, dμ - i-ური ნაწილაკების ქიმიური პოტენციალი მიესადაგება, როგორც Hg/ ხსნარის საზღვარს (როდესაც ზედაპირს აქვს ნ.მ.პ.), ასევე

-350 მე და 1,3-პბ-ის შემცველი წყალხსნარისათვის -250 მე. ფონისაგან განსხვავებით შედარებით დანამატების შეგავლენით გამოწვეული ნ. მ.პ-ის მნიშვნელობების გადახრა დადებითი პოტენციალებისაკენ მიანიშნებს ელექტროდის ზედაპირზე ადსორბირებული ორატომიანი სპირტების დიპოლების დადებითი ბოლოებით ორიენტაციაზე (შედარებით წყლის დიპოლებთან) და პერპენდიკულარულად ორიენტირებული 1,3-პბ-ის დიპოლის დადებითი ბოლოს უფრო ძლიერ ურთიერთქმედებაზე ზედაპირთან, ვიდრე 1,2-პბ-ის და

პაერი/ხსნარის საზღვარს. აქედან გამომდინარე, ადსორბატის ნებისმიერი მოცულობითი კონცენტრაციისათვის $\Delta\sigma$ და $\Delta\gamma$ -ს შორის სხვაობა გამოწვეული უნდა იყოს ელექტროდისა და ადსორბატს შორის ურთიერთქმედების ძალებით.

ნახ.2-ზე მოტანილი 1^1 , 2^1 , და 3^1 $\Delta\gamma$, $Ig \xi$ მრუდების ერთმანეთთან შედარება გვიჩვენებს, რომ პაერი/ხსნარის გაყოფ საზღვარზე ადსორბატის ერთი და იგივე კონცენტრაციისა მოცულობიდან მათი გამოძევების ინტენსივობა გადმოიცემა რიგით $1,3$ -პბ \gg $1,2$ -პბ $>$ $2,2$ -პბ. თანაც $1,3$ -პბ-ს აქტივობა მკვეთრად გაზრდილია $1,2$ -პბ-თან შედარებით. იგივე ნახაზზე $1,2$ და $3\Delta\gamma$, Igc მრუდების განლაგება გვიჩვენებს, რომ ადსორბატის ელექტროდთან ურთიერთქმედება იგივე რიგით გადმოიცემა, მაგრამ, თუ $2,2$ და $1,2$ -პბ-ში $\Delta\gamma$ და $\Delta\sigma$ $Ig \xi$ მრუდებს შორის განსხვავებები შედარებით უმნიშვნელოა (შედარე $2,2^1$ და $3,3^1$), $1,3$ -პბ-თვის ეს სხვაობა მნიშვნელოვნად არის გაზრდილი (მრუდები $1,1^1$). ეს მონაცემებიც ადასტურებენ დასკვნას, რომ $1,3$ -პბ-ის ელექტროდთან ურთიერთქმედება უფრო მკვეთრად არის გამოხატული, ვიდრე $1,2$ -პბ-ის და $2,2$ -ის.

ამრიგად, თუ Hg/ორატომიანი სპირტების გაყოფ საზღვარზე სამივე გლიკოლების დიპოლები უპირატესად ბრტყლად არიან ორიენტირებული ზედაპირის მიმართ [1-3], წყალხსნარებიდან იგივე ორატომიანი სპირტების ადსორბციის შემთხვევაში $2,2$ და $1,2$ -პბ ინარჩუნებენ ბრტყელ ორიენტაციას და მათი დიპოლების დადებითი ბოლოს ურთიერთქმედება Hg-თან შემცირებულია. რაც შეეხება $1,3$ -პბ-ს, მისი მოლეკულის დიპოლი წყალხსნარებიდან, პერპენდიკულარულად არის ორიენტირებული ზედაპირისადმი და მისი დიპოლის დადებითი ბოლოს ურთიერთქმედება ელექტროდთან მკვეთრად გაზრდილია.

ასეთი განსხვავებული $1,2$ -პბ-სა და $1,3$ -პბ-ს ადსორბციული ქცევა შეიძლება აიხსნას იმით, რომ $1,2$ -პბ-ში OH-ჯგუფები მეზობელ ნაწილადატომთან არიან განლაგებული და მათ შორის შიგამოლეკულურ წყალბადურ ბმას აქვს ადგილი (გარდა მოლეკულათაშორისისა), $1,3$ -პბ-ში კი შიგამოლეკულური ბმა არ გვაქვს და მისი OH-ჯგუფი უფრო ძლიერად არის დაკავშირებული გამხსნელის (წყლის) დიპოლებთან მოლეკულათაშორისი წყალბადური ბმებით, რაც განპირობებს მის ვერტიკალურ ორიენტაციას ელექტროდის ზედაპირისადმი.

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

შემოსულია 09.06.1998

V.A. CHAGELASHVILI, Dzh. I. DJAPARIDZE, Z.A. KHUCHIASHVILI
ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОН-ГРУПП НА СПОСОБНОСТЬ
АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ НА
РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Резюме

Методом кривых дифференциальной емкости и электрокапиллярных кривых для систем Hg/водные растворы, а также измерениями пограничного натяжения на границе раствор/воздух, проведено исследование адсорбции этиленгликоля (ЭГ), 1,2-пропиленгликоля (1,2-ПГ) и 1,3-пропиленгликоля (1,3-ПГ) на ртутном электроде из 1 N водных растворов Na_2SO_4 . Показано, что на границе раздела фаз Hg/раствор поверхностная активность 1,3-ПГ



существенно превышает активности ЭГ и 1,2-ПГ; относительно поверхности электрода диполи 1,3-ПГ ориентированы перпендикулярно, а диполи 1,2-ПГ и ЭГ – плоско. Найдено значительное увеличение взаимодействия электрода с положительными концами диполя при замене молекул ЭГ и 1,2-ПГ молекулами 1,3-ПГ. Различия в адсорбционном поведении изомеров 1,2-ПГ и 1,3-ПГ объяснены наличием внутримолекулярных водородных связей в 1,2-ПГ и их отсутствием в 1,3-ПГ.

V. CHAGELISHVILI, J. JAPARIDZE, Z. KHUTZISHVILI

**ON THE INFLUENCE OF THE POSITION OF OH-GROUPS
ON THE ADSORPTION ABILITY OF BIOATOMIC
ISOMERIC ALCOHOLS ON THE Hg ELECTRODE FROM AQUE-
OUS SOLUTIONS**

Summary

The adsorption of Ethylenglycol (EG), 1,2-Propyleneglycol (1,2-PG) and 1,3-Propyleneglycol (1,3-PG) on the Hg electrode from 1N Na₂SO₄ aqueous solutions was studied using the methods of incremental capacitance curves and electrocapillary curves for the Hg/aqueous solution system, and by measuring the boundary tension on the solution/air interface. It has been shown that at the Hg/solution interface the surface activity of 1,3-PG significantly exceeds that of EG and 1,2-PG the positioning of the dipoles of 1,3-PG is perpendicular to the surface of the electrode, whereas that of 1,2-PG and EG dipoles is plane. A considerable increase in the interaction between the electrode and the positive ends of the glycol has been found during the replacement of the EG and 1,2-PG molecules with 1,3-PG molecules. The differences in the adsorption behaviour of the 1,2-PG and 1,3-PG isomers have been explained by the existence of the intramolecular hydrogen links in the 1,2-PG and their absence in the 1,3-PG.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. *Чагелишвили В.А., Хуцишвили З. А., Джапаридзе Дж. И.* Сообщ. АН ГССР, 1985, т. 120, 1, с. 195-198.
2. *Джапаридзе Дж. И., Чагелишвили В.А., Хуцишвили З. А.* Электрохимия, 1987, т. XXIII, вып. 10, с. 1342-1349.
3. *Japaridze J. J., Khutzishvili Z. A., Chagelishvili V. A., Borgkesani G., De Battisti A., Licotelli G., Trasatti S.J.* Elektroanal. Chem., 1988. 257, 123-131.
4. *Чагелишвили В.А., Джапаридзе Дж. И.* Сообщ. АН ГССР, 1976, т. 82, вып. 5, с. 617-620.
5. *Салом Р. Р.* ЖФХ, 1976, т. 1, 10, с. 2667.
6. Сборник методических разработок по коллоидной химии. М.: МГУ, 1982, с. 5—9.
7. *Каганович Р. И., Дамаскин Б. Б., Ганджина И. М.* Электрохимия, 1968, т. IV, вып. 7, с. 867-871.



УДК 541.15

Р.Г. ТУШУРАШВИЛИ, М.В. ПАНЧВИДЗЕ, С.Е. НАЦВЛИШВИЛИ,
Ц.М. БАСИЛАДЗЕ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАДИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ АЛКАНТИОЛОВ И ДИАЛКИЛСУЛЬФИДОВ

Вопросы, касающиеся радиационной стойкости полимеров, масел, смазок, топлива, теплоносителей или любых других материалов, возникают всегда, когда речь идет об обеспечении надежной работы техники или отдельных узлов механизмов в условиях воздействия ионизирующих излучений.

Изменение химических и физических свойств органических веществ, вызванное действием излучений, приводит к нарушению эксплуатационных свойств. Под радиационной стойкостью понимают способность материалов сохранять свои первоначальные свойства в условиях облучения. Добиваются этого, используя добавки специальных химических соединений, ослабляющих последствия воздействия ионизирующих излучений ("внешняя" защита). Эти соединения обычно называют антирадами, защитными добавками или ингибиторами радиационных повреждений. Концентрации добавок, как правило, невелики (0,1-5 мас.%), поэтому исходные свойства материала практически не изменяются. Повышение радиационной стойкости материалов может быть достигнуто также при введении в молекулы основного вещества ароматических структур или других функциональных групп, обладающих защитным действием ("внутренняя" защита).

Серосодержащие соединения широко известны как радиопротекторы биологических систем. Вместе с тем, эти соединения оказывают защитное действие на различные углеводородные жидкости и полимерные материалы, подвергающиеся воздействию ионизирующего излучения.

В настоящей работе исследован низкотемпературный радиоллиз некоторых представителей алкантиолов (этан-, бутан-, гептан- и додекантиолы) и диалкилсульфидов (диэтил-, дибутил-, дигептил- и дидодецилсульфиды).

Исследованные соединения синтезированы нами по известной методике [1,2]. Облучение проводилось при температуре $T=77\text{K}$ на гамма-установке К-60000. Радикальные продукты определялись на радиоспектрометре ЭПР-2М.

Как показали исследования, природа радикальных продуктов зависит как от величины поглощенной дозы, так и от длины алкильной цепи.

В случае тиоспиртов с короткой длиной цепи ($n \leq 4$, где n — число CH_2 групп) образуются как молекулярные ион-радикалы обоих знаков, так и тиольные радикалы типа $\text{RS}\cdot$, в случае же длинноцепоччатых тиоспиртов — алкильные радикалы.

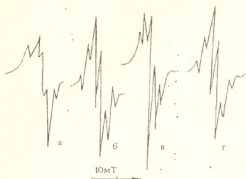


Рис.1. Спектры ЭПР облученных тиолов и сульфидов: а - этантиол; б - додекантиол; в - диэтилсульфид; г - дилаурисульфид.

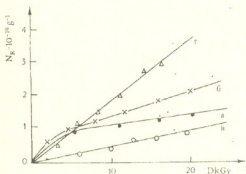


Рис.2. Кривые накопления радикалов в облученных тиолах и сульфидах: а - этантиол; б - додекантиол; в - диэтилсульфид; г - дилаурисульфид.

В частности, это проявляется как в природе образующихся парамагнитных частиц, так и в значениях их радиационно-химических выходов. Сравнение тиоспиртов и спиртов показывает, что при радиолизе спиртов имеет место образование стабилизированных электронов и α -алкилспиртовых радикалов, а в тиоспиртах — ион-радикалов обоих знаков и тиольных радикалов. К тому же выход нейтральных радикалов в тиолах намного ниже, чем в спиртах. Увеличение концентрации ионов приводит к их рекомбинации без образования новых радикалов. В случае же спиртов гибель стабилизированных электронов приводит к образованию новых α -алкилспиртовых радикалов. Таким образом, можно утверждать, что

В отличие от тиоспиртов, во всех диалкилсульфидах стабилизируются α -алкилсульфидные радикалы типа $\text{R}'\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-S-R}$ и алкильные радикалы типа $\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_2$ (рис.1).

Как известно, значение радикально химического выхода парамагнитных центров является основной характеристикой радиационной стойкости вещества. Определенные в настоящей работе значения радиационно-химических выходов (G_R) показали, что в случае этантиола $G_R = 0.5\text{-}1/100$ эВ, а в случае диэтилсульфида $G_R = 0.7\text{-}1/100$ эВ. Необходимо отметить, что значение G_R зависит от длины углеводородной цепи, увеличиваясь с ростом последней (рис.2).

Таким образом, сравнение данных исследования низкотемпературного радиолиза и диалкилсульфидов позволяет заключить, что на протекание радиационно-химических процессов существенную роль оказывает как природа функциональной группы, так и его расположение в молекуле.

замена в спиртовых молекулах гидроксильной группы на сульфгидрильную вызывает увеличение радиационной стойкости молекулы. Так, в спиртах $G_R \approx 4,5$, в тиоспиртах же — $G_R = 0,5 \div 0,9$.

Аналогичная ситуация наблюдается в диалкилсульфидах. Так, замена атома кислорода в эфирах на серу вызывает увеличение радиационной стойкости молекулы ($G_R \approx 3,5$ в эфирах и $G_R = 0,7$ в диэтилсульфиде).

Из полученных данных следует, что введение в молекулу алкана сульфгидрильной и сульфидной серы резко повышает стабильность молекулы к действию излучений высоких энергий. Можно сказать, что имеет место процесс внутримолекулярной защиты. Этим свойством особенно характеризуются низкомолекулярные соединения. С целью оценки эффективности защитного действия этих соединений были изучены модельные бинарные системы — 2-пропанол-этантиол и диэтиловый эфир-диэтилсульфид.

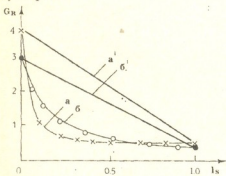


Рис.3. Зависимость суммарного выхода радикалов от электронной доли сернистого акцептора в облученных модельных бинарных системах: а, а' — система 2-пропанол-этантиол, экспериментальные и аддитивные значения, соответственно; б, б' — система диэтиловый эфир — диэтилсульфид, экспериментальные и аддитивные значения, соответственно.

В индивидуальном 2-пропанол радиационно-химический выход парамагнитных частиц составляет $3,8 \cdot 1/100$ эВ, а в диэтиловом эфире $3,1 \cdot 1/100$ эВ. Добавление малых количеств этантиола к 2-пропанолу вызывает резкое уменьшение суммарного выхода радикалов, в частности, при значении электронной доли донора $e_s = 0,2$, $G_R = 0,6$, в случае же диалкилсульфидов значение G_R снижается до $G_R = 1,2$ при $e_s = 0,2$ (рис.3).

Если учесть, что во всех случаях радиационно-химический выход радикалов намного ниже аддитивных значений, можно заключить, что серосодержащие соединения эффективно защищают свои кислородные аналоги от воздействия излучений. Эффективность защитного действия изученных сероорганических соединений оценивалась по формуле Воеводского [3]

$$\alpha = \frac{G_{ад} - G_R}{e_D(G_D - G_A)}$$

где α — эффективность передачи энергии, $G_{ад}$ и G_R — значения аддитивных и экспериментальных радиационно-химических выходов, соответственно, G_D и G_A — значения выходов радикалов донора (спирт или эфир) и акцептора (сернистые соединения), соответственно, e_D — электронная доля донора.

Рисунки
ქვეყნული
ბიბლიოთეკა

Расчеты показали, что в случае системы 2-пропанол-этантиол уже в 20 об.-%-ом растворе ($c_2=0,2$), $\alpha=0,94$, что практически означает полную защиту донора. В случае же системы эфир-сульфид, при той же концентрации акцептора, $\alpha=0,65$.

Исходя из полученных данных, однозначно можно утверждать, что этантиол является наиболее эффективным радиопротектором. При подборе эффективных радиопротекторов следует учесть следующие критерии: низкие значения радиационно-химических выходов, однородность образующихся парамагнитных частиц, исключение возможности образования новых радикалов при рекомбинации ионных продуктов, способность к максимальному рассеиванию поглощенной энергии в виде тепла.

Среди исследованных в настоящей работе соединений вышеперечисленным требованиям наиболее полно отвечает этантиол, что является предпосылкой для его рекомендации в качестве эффективного радиопротектора для химической защиты.

Работа выполнена в соответствии с грантом Академии Наук Грузии на 1997г.

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

Поступило 17.02.1997

რ. თუშურაშვილი, მ. ფანჩვიძე, ს. ნაცვლიშვილი, ც. ბასილაძე

ალკანთიოლებისა და დიალკილსულფიდების
რადიოპროტექტორული თვისებების შედარებითი
დახასიათება

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ალკანთიოლებისა და დიალკილსულფიდების დაბალტემპერატურული რადიოლიზირი როგორც ინდივიდუალურ მდგომარეობაში, ასევე მოდელურ ბინარულ სისტემებში მათ ჟანგბადოვან ანალოგებთან - სპირტებსა და ეთერებთან.

პარსპექტრომეტრის გამოყენებით იდენტიფიცირებულია წარმოქმნილი პარამაგნიტური ნაწილაკები, გამოთვლილია მათი რადიაციულ-ქიმიური გამოსავლები.

შეფასებულია ეთანთიოლისა და დიეთილსულფიდისათვის ენერჯის გადაცემის ეფექტურობა შესწავლილ ბინარულ სისტემებში და ნაჩვენებია, რომ ეთანთიოლი ავლენს უფრო ძლიერ რადიოპროტექტორულ თვისებებს სულფიდთან შედარებით.

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE
RADIOPROTECTIVE PROPERTIES OF ALKANETHIOLS AND
DIALKYL SULFIDES

Summary

The low temperature radiolysis of alkanethiols and dialkylsulfides in pure state as well as in model binary systems with their oxygen analogs – alkanols and ethers has been studied.

The formed paramagnetic species have been identified by using EPR-pectroscopy and their radiation-chemical yields have been evaluated.

The efficiency of energy-transfer from solvent to sulphur acceptor in the binary systems under investigation has been estimated. It is shown that ethanethiol exhibits stronger radioprotective properties than diethylsulfide.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *R. Frank, R. Smith. J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2103*
2. *Общий практикум по органической химии. М.: Мир, 1965, с. 364.*
3. *Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969, с. 413.*



УДК 541.183

О.М. МДИВНИШВИЛИ, К.К. ХАЧАТУРЯН, П.Д. САБЕЛАШВИЛИ,
Т.Н. БЕГИАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИРОДНЫХ И ОРГАНОПРОИЗВОДНЫХ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ОТНОСИТЕЛЬНО ПАРОВ ВОДЫ

Как известно, одним из важных направлений использования коллоидных щелочных бентонитов с высокой ионообменной способностью является производство на их базе органоглинных материалов с заданными свойствами для удовлетворения потребностей различных отраслей народного хозяйства. Обработка гидрофильных бентонитов определенными органическими соединениями приводит к получению органопроизводных, характеризующихся высокой гидрофобностью и другими ценными свойствами [1,2].

В связи с тем, что в настоящее время актуальной проблемой является возможность замены дефицитных и дорогостоящих активированных углей (используемых для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов, а также для рекуперации паров органических веществ) более доступными и недорогими гидрофобными адсорбентами, особого внимания заслуживают также и карбонизированные дисперсные минералы (углеминеральные адсорбенты).

Целью данной работы являлось установление закономерности между природой химических модификаторов и гидрофобными свойствами бентонитов, оценка которых проводилась в динамических условиях [3].

В качестве объектов исследования служили бентонитовые глины Гумбрийского и Асканского месторождений Грузии, а также - асканкол. Для получения органопроизводных форм были использованы различные органические соединения как ионного, так и неионного характера, в частности, цетилапиридиний хлористый, полиакриламид, поливиниловый спирт, малахитовый зеленый, фуксин и нефтепродукты (масляные фракции нефти): газойль, трансформаторное, машинное и соляровое масло.

Исходя из предварительно полученных нами экспериментальных данных, за оптимальную температуру активирования изучаемых образцов, соответствующую максимальному значению динамической активности, была принята температура 100°C.

Результаты исследования адсорбции паров воды, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что по величине динамической активности (a_d) исходные образцы различаются друг от друга, причем лучшей адсорбционной способностью характеризуется гумбрин, для которого

$a_{\Delta} = 370,84 \text{ мг/см}^3$; на 36% ниже активность у аскангеля. Более заниженные показатели получены для асканкола ($a_{\Delta} = 125,80 \text{ мг/см}^3$). Это по-видимому, вызвано тем, что в крушке асканкола тонкодисперсные частицы более уплотнены, чем в крушке гумбрина и аскангеля. В результате этого затруднена диффузия молекул воды внутрь зерен, и поэтому, надо полагать, что в динамических условиях не успевает установиться адсорбционное равновесие. А в статических условиях, как и следовало ожидать, наоборот, асканкол проявляет более высокую адсорбционную емкость по воде по сравнению с гумбрином и аскангелем [4].

Обработка исследуемых образцов всеми использованными модификаторами приводит, как и ожидалось [5,6], к снижению влагоемкости этих адсорбентов, причем в весьма неодинаковой степени; величина динамической активности (a_{Δ}) органопроизводных бентонитов изменяется в довольно широких пределах: от 3,49 до 167,69 мг/см³ (см. табл. 1). Следует отметить, что динамические характеристики аскангеля, асканкола и гумбрина в исходной и модифицированных фуксином и малахитовым зеленым формах были приведены нами в работе [4].

Как показывают данные табл. 1, в случае аскангеля самое сильное гидрофобизирующее действие оказывает обработка масляными фракциями нефти (a_{Δ} снижается в 17-56 раз по сравнению с исходной формой с максимальным проявлением гидрофобных свойств при модифицировании соляровым маслом), малахитовым зеленым - МЗ (~ в 30 раз) и цетилпиридинием хлористым - ЦПХ (~ в 15 раз). В значительно меньшей степени на гидрофобность оказывают влияние фуксин, поливиниловый спирт и полиакриламид; лишь только вдвое падает активность аскангеля в случае фуксина и поливинилового спирта (ПВС), а модифицирование полиакриламидом (ПАА) уменьшает величину a_{Δ} ~ на 30%.

Таким образом, на аскангеле наблюдается следующий ряд снижения гидрофобизирующего действия использованных модификаторов: соляровое масло > МЗ > газойль < трансформаторное масло > машинное масло > ЦПХ > ПВС > фуксин > ПАА.

Из модифицированных органическими соединениями форм асканкола наиболее гидрофобными, также как и в случае аскангеля, оказались адсорбенты, модифицированные минеральными маслами (a_{Δ} асканкола снижается при этом в 11-36 раз), затем - образцы, модифицированные малахитовым зеленым (~ в 25 раз) и цетилпиридинием хлористым (~ в 7 раз). Следует отметить, что относительно указанных модификаторов на данном образце получены немного более заниженные результаты, чем на аскангеле. Незначительное влияние на влагоемкость оказывает фуксин, при этом a_{Δ} уменьшается всего лишь ~ на 15% по сравнению с исходным образцом. При обработке асканкола полиакриламидом и поливиниловым спиртом наблюдается снижение адсорбционной емкости по воде ~ на 30-40% (см. табл. 1).

Динамические характеристики аскангеля, асканола и гумбрина в исходной и модифицированных формах по парам воды при $C_0 = (15,05 \pm 0,60)$ мг/л

Образец	Динамическая активность a_d , мг/см ³	Равновесная адсорбция в статич. условиях a_e , мг/см ³	Степень использования равн. актив. слоя сорбента η , %
Аскангель	234,66	431,75	54,35
-", обр. фуксином	132,62	218,77	60,62
-", обр. малахитовым зеленым	7,90	21,39	36,93
-", обр. цетилапиридинием хлористым	15,58	70,90	21,97
-", обр. полиакриламидом	167,69	-	-
-", обр. поливиниловым спиртом	119,96	-	-
-", обр. газойлем	9,15	-	-
-", обр. трансформаторным маслом	10,01	-	-
-", обр. машинным маслом	13,95	-	-
-", обр. соляровым маслом	4,23	-	-
Асканол	125,80	298,54	42,14
-", обр. фуксином	107,14	-	-
-", обр. малахитовым зеленым	5,0	11,40	43,86
-", обр. цетилапиридинием хлористым	18,63	67,15	27,74
-", обр. полиакриламидом	78,86	-	-
-", обр. поливиниловым спиртом	85,07	-	-
-", обр. газойлем	3,49	-	-
-", обр. трансформаторным маслом	11,73	-	-
-", обр. машинным маслом	7,09	-	-
-", обр. соляровым маслом	6,17	-	-
Гумбрин	370,84	413,24	89,74
-", обр. фуксином	105,97	146,52	72,32
-", обр. малахитовым зеленым	35,79	45,45	78,75
-", обр. цетилапиридинием хлористым	35,26	56,24	62,70
-", обр. трансформаторным маслом	69,81	103,97	67,14
Гумбрин - заводская продукция	216,64	267,40	81,02
-", обр. фуксином	53,34	74,25	71,84
-", обр. малахитовым зеленым	19,95	27,66	72,13
-", обр. газойлем	4,78	95,55	5,00

Исходя из полученных данных, для модифицированных форм асканола можно привести следующий ряд убывания их гидрофобных свойств в зависимости от природы модификатора:

газойль > МЗ > соляровое масло > машинное масло > трансформаторное масло > ЦПХ > ПАА > ПВС > фуксин.



Более чувствительными к модифицированию фуксином оказались оба образца гумбрин; величина их динамической активности по воде убывает при этом ~ на 70-75%. Обработка малахитовым зеленым и цетилпиридинием хлористым дает одинаковый эффект снижения величины a_d (~ в 11 раз). Воздействие на образцы гумбрин газойля и трансформаторного масла приводит к уменьшению динамической активности соответственно ~ в 45 и 5 раз (см. табл. 1).

Использованные для модифицирования гумбрин органические соединения по уменьшению их гидрофобизирующего действия располагаются в ряд: газойль > МЗ > ЦПХ > трансформаторное масло > фуксин.

Для изученных нами образцов бентонитовых глин значение степени использования равновесной активности слоя сорбента η изменяется в довольно широких пределах: $\eta = 5,0-89,74\%$ (см. табл. 1).

Как следует из приведенного исследования, в качестве гидрофобных адсорбентов могут быть рекомендованы образцы аскангеля, асканкола и гумбрин, модифицированные преимущественно масляными фракциями нефти, малахитовым зеленым и цетилпиридинием хлористым, хотя использование и других модификаторов снижает адсорбционную емкость исходных образцов по воде.

Кавказский институт минерального сырья
(КИМС) им. А. А. Твалчреладзе

Поступило 06.06.1997

ო. მღივნეშვილი, კ. ხაჩატურიანი, შ. საბელაშვილი,
თ. ბებიაშვილი

**ბუნებრივი და ორგანოწარმოებული ბენტონიტური თიხების
ბამოკვლევა დინამიურ პირობებში წყლის ორთქლის მიგრაცი**

რ ე ზ ი ე მ ე

გამოკვლეულია საქართველოს ბენტონიტური თიხების, კერძოდ ასკანგელის, გუმბრინის და აგრეთვე ასკანკოლის ორგანული ნაერთებით მოდიფიცირებული ნიმუშების სორბციული თვისებები წყლის ორთქლის მიმართ დინამიურ პირობებში.

შესწავლილია ორგანული ნივთიერებების ბუნების გავლენა თიხის პილროფობურობაზე.

ნაჩვენებია, რომ მოდიფიკატორად ნავთობის ზეთოვანი ფრაქციის, მალაქიტის მწვანის, ცეტილპირიდინის ქლორიდის გამოყენებისას მნიშვნელოვნად იზრდება თიხის პილროფობური თვისებები.

INVESTIGATION OF NATURAL AND ORGANODERIVATIVE BENTONITE CLAYS UNDER DYNAMIC CONDITIONS

Summary

The sorption properties of bentonite clays of Georgia, particularly of askanite gel, gumbrin and askancol, modified with organic materials, have been investigated under dynamic conditions.

The effect of the organic materials nature on hydrophobic properties of clays has been studied.

It has been shown that using oil fractions of petrolium, malachite green and cetilpiridine of chlorine as modifiers the hydrophobic properties considerably increased.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госуд. изд. литер. по строит., архит. и строит. матер., 1959, 288.
2. Мерабишвили М. С. Bentonитовые глины. Тбилиси: Мецниереба, 1979, 310.
3. Хачатурян К.К., Сабелашвили Ш. Д., Мерабишвили М. С., Мдивнишвили О. М. Изв. АН Арм. ССР, Науки о Земле, 1982, 35, 3, 59-61.
4. Сабелашвили Ш. Д., Пирцхалава Н. И., Хачатурян К.К., Бокерия Р.Д. Сообщ. АН Грузии, 1991, 142, 2, 329-332.
5. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981, 208.
6. Кобахидзе Е. И. В кн.: Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве. Тбилиси: Мецниереба, 1975, 96-107.

ტექნოლოგია

შპს 66.097.3:66.094.3::66.094

3. ბახტაძე, ვ. გაფრინდუშვილი, ვ. მოსიძე, ნ. ხარაბაძე,
 ლ. ბალათური, რ. ჯანაშვილი

**ლითოფონის წარმოების წითელი კაპების ფაზური
 უმადგენლობა და კატალიზური თვისებები¹⁾**

სამრეწველო ქიმიურ-ტექნოლოგიური პროცესების უმეტესობა რეალობდება კატალიზატორების გამოყენებით, რომელთა დიდი ნაწილი დეფიციტური და ძვირადღირებულია. ამდენად სადღეისოდ აქტუალურ ამოცანად გვესახება ზოგიერთი ტექნოლოგიური პროცესისათვის ვარგისი კატალიზატორის დასამზადებლად ადგილობრივი საწვავების გამოყენება და მიზანმიმართული კვლევების ჩატარება. ამ მხრივ საყურადღებოა ქუთაისის ლითოფონის წარმოების ნარჩენი წითელი კვანძები, რომელთა შემადგენლობაში შედის რკინის, თუთიის, კალციუმისა და ალუმინის ნაერთები (ცხრ. 1). სინჯში აღნიშნული ელემენტები ძირითადად წარმოდგენილია სულფატური, ოქსიდური და ჰიდროქსიდური ფორმებით. იმის გათვალისწინებით, რომ რკინისა და თუთიის ოქსიდები წარმოადგენენ ნახშირბადის (II) ოქსიდის წყლის ორთქლით კონვერსიის სამრეწველო კატალიზატორების აქტიურ კომპონენტებს, გარკვეულ ინტერესს იწვევს ნარჩენი წითელი კვანძების კატალიზური და ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლების დადგენა.

ცხრილი 1

წითელი კვანძების ქიმიური შემადგენლობა (მას.%)

Zn, საერთო	Zn, წვალში ხსნადი	SiO ₂	Mn	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S, ს- ერთო	ტენშემ- ცხმ- ლობა
13,0-	6,0-	0,6-	0,05-	13,0-	13,0-	0,5-	4,0-	14,0-	2,0-
14,0	6,5	0,7	0,06	13,5	14,0	0,6	4,5	15,0	2,5

წარმოდგენილ ნაშრომში თერმოგრაფიმეტრული ანალიზის მეთოდის გამოყენებით განსაზღვრულია წითელი კვანძების ფაზური შემადგენლობა; დამზადებული კატალიზატორების ნიმუშების აქტიურობა ნახშირბადის (II) ოქსიდის წყლის ორთქლით კონვერსიის პროცესში და მათი გააქტიურება შესაძლო კატალიზური საწამლავეების გამორიცხვით.

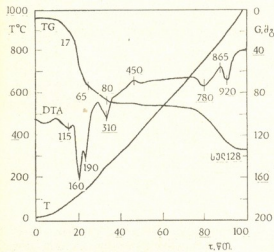
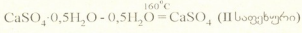
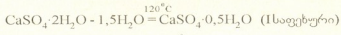
წითელი კვანძის ნიმუშების თერმოგრაფიმეტრული ანალიზები შესრულებულია Q-1000 მარკის დერივატოგრაფზე 0-1000°C ტემპერატურულ ინტერვალში, გახურების სიჩქარით - 10/წთ.

წითელი კვანძის დერივატოგრაფის DTA მრუდზე (სურ. 1) შეინიშნება რამდენიმე დაბალტემპერატურული : 115, 160, 190°C-ზე და მაღალტემპერატურული

¹⁾ სამუშაო შესრულებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის გრანტის საფუძველზე

780 და 920⁰ C-ზე ენდოფექტები. მიღებული ეფექტების ინდენტიფიცირება ხდებოდა საკვლევი ნიმუშების ქიმიური შემადგენლობისა და ინდივიდუალური ნაერთების თერმული დისოციაციის მონაცემების მიხედვით.

დერივატოგრაფის DTA მრუდზე (სურ. 1) ენდოფექტები 115⁰ C ტემპერატურაზე განპირობებულია ადსორბციული წყლის საფეხურებრივი მოცილებით. ენდოფექტების მაქსიმუმები 120 და 160⁰ C ტემპერატურაზე შეესაბამებიან კალციუმის სულფატისაგან კრისტალიზაციული წყლის საფეხურებრივ მოცილებას:



სურ. 1. წითელი კვების დერივატოგრაფია

ალუმინის ჰიდროქსიდიდან წყლის მოცილების ტემპერატურულ მაქსიმუმს შეესაბამება ენდოფექტი 190⁰ C-ზე. თუთიის ჰიდროქსიდი 300⁰ C-ის ზემოთ წარმოდგენილია ZnO-ს სახით: ენდოფექტის ტემპერატურული მაქსიმუმია 310⁰ C.

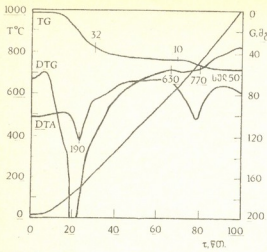
ინდივიდუალური ნაერთების დერივატოგრაფიაზე თუთიის სულფატის თერმული დისოციაცია იწყება 800⁰ C-ის ზემოთ. ამასთანავე, დაშლა მიმდინარეობს შუალედური ნაერთების წარმოქმნით $\text{ZnO} \cdot 3\text{ZnSO}_4$. ენდოფექტის მაქსიმუმი 980⁰ C-ზე შეესაბამება ZnO-ში მთლიან გადასვლას [1]. ალუმინის სულფატი საფეხურებ-

რივი დეჰიდრატაციის შემდეგ ინარჩუნებს მდგრადობას 880⁰ C-ზე, ხოლო შემდგომში მთლიანად გადადის Al_2O_3 -ში.

ინდივიდუალური ნაერთებისა და მათი ნარევიების თერმოგრაფების შედარება გეიჩენებს, რომ ურთიერთგაელენის გამო შეინიშნება გადახრები თერმოფექტების ტემპერატურულ მაქსიმუმებს შორის. ალუმინისა და თუთიის სულფატების ნარევის დერივატოგრაფიაზე (სურ. 1) ალუმინის სულფატის დაშლას შეესაბამება ენდოფექტი 840⁰ C-ზე, ხოლო თუთიის სულფატისას - 890-930⁰ C, ნაცვლად 880, 900, 980⁰ C, რაც დამახასიათებელია ინდივიდუალურ ნაერთებისათვის.

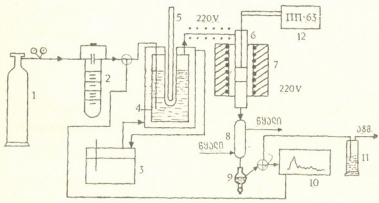
იმისათვის, რომ გამოვჯეროთ წყალში ხსნადი ნაერთების, განსაკუთრებით თუთიის სულფატის გავლენა წითელი კვების კატალიზურ აქტივობაზე, ხდება საწყისი ნიმუშის ჩარეცხვა გამობდილი წყლით თუთიის სულფატის მაქსიმალურ მოცილებაზე, მუდმივ წონაზე დაყვანით.

ასეთი წესით მომზადებულ ნიმუშში თუთიისა და რკინის ფარდობითი შემცველობა $\text{Zn}/\text{Fe} = 1:2$, ხოლო დერივატოგრაფის DTA მრუდზე (სურ. 2) შეინიშნება ორი მკვეთრად გამოხატული ენდოფექტი მაქსიმუმებით 190 და 770⁰ C ტემპერატურაზე. აღნიშნული ეფექტები შეესაბამებიან ალუმინის ჰიდროქსიდისა - 190⁰ C და რკინის სულფატის - 770⁰ C თერმული დაშლის ტემპერატურულ მაქსიმუმებს.

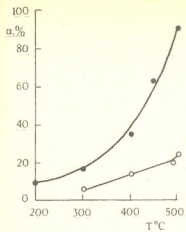


სურ. 2. გამოხდილი წყლით ჩარეცხილი წითელი ქვის დერივატოგრაფა

შის რაოდენობა რეაქტორში 5 სმ, ნაწილაკების ზომები - 2-3 მმ. აირნარევი: 1,3 მოც. % CO+He ბალონიდან (1) W=500 სთ მოცულობითი სიქარით მიეწოდება სატურატორში (3), რომელშიაც საჭირო ტემპერატურა - 70°C, რეგულირდება თერმოსტატით (4), სატურატორში წყლის ორთქლით გაჯერებული აირნარევი, თანაფარდობით 1:0,5, მიეწოდება რეაქტორში (6). რეაქტორიდან გამოშავალი აირი მაცივრისა (8) და წვეთდამკერის (9) გავლით მიეწოდება „გაზოქრომი 3 101“ მარკის ქრომატოგრაფის (10) დოზიმეტრს, ხოლო ნაწილი კი დრექსელის (11) გავლით გაიტყორცნება ატმოსფეროში. რეაქტორი ხურდება ელექტროლუმენით (7). ტემპერატურა სატურატორში იზომება ვერცხლისწყლის თერმომეტრით (დანაყოფის ფასი 0,1°C) (5), ხოლო რეაქტორის სარეაქციო არეში თერმომწველით, რომელიც მიერთებულია მუდმივი დენის 33-63 პოტენციომეტრთან (12).



სურ. 3. ნახშირბადის (11) ოქსიდის წყლის ორთქლით კონვერსიის ლაბორატორიული დანადგარის სქემა



სურ. 4. საწყისი (ნიმ.1) და წყლით ჩარეცილი (ნიმ. 2) წითელი კეკების აქტივობის მრუდები CO-ს წყლის ორთქლით კონვერსიის პროცესში: ○ - ნიმ.1; ● - ნიმ.2.

არასრულად მოცილების შემდეგაც. მიღებული შედეგები მიუთითებენ ამ ნარჩენების CO-ს კონვერსიის პროცესის კატალიზატორების მოსამზადებელ ნედლეულად გამოყენების შესაძლებლობაზე.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 14.09.1998

В. Ш. БАХТАДЗЕ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, В. П. МОСИДЗЕ, Н. Д. ХАРАБАДЗЕ, Л. В. БАГАТУРИА, Р. В. ДЖАНДЖГАВА

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАСНЫХ КЕКОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛИТОПОНА

Резюме

Изучен фазовый состав и каталитическая активность красных кеков производства Кутаисского литопонного завода. Показана возможность использования красных кеков в качестве исходного сырья для производства катализаторов конверсии монооксида углерода (II) водяным паром.

**PHASE COMPOSITION AND CATALYTIC CHARACTERISTICS
OF LITOPON PRODUCTION RED KEKS**

S u m m a r y

The phase composition and catalytic activity of red keks produced by Kutaisi Litopon Works have been studied. It is shown that red keks can be used as the initial material for the production of catalysts of Carbon Monoxide (II) conversion with water steam.

ლიტონის რედაქტორები - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Карпинчик Е. В., Комаров В. С., Эфрос М. Д., Ж.* Неорганические материалы. 1976, т. 12, 8, с. 1448-1452.



ბ. გველესიანი, ვ. ბაზრიანაშვილი, თ. მემურაძე, ლ. მამუკაძე,
 ვ. ზაზაშვილი, რ. ჩაბელიანი, მ. მემურაძე,
 ვ. ბაზარიანი, ტ. ალაშვილი

მადნეულის ოქროსა და ვერცხლის შემცველი კვარციტების გაღვაძის მეთოდების თეორიული პრინციპების კვლევა^{*}

საქართველოში გამოვლენილია ძვირფასი ლითონების შემცველი სხვადასხვა ტიპის მადნეები (კვარციტები, სპილენძულფიდური, პოლიმეტალური და სხვა). მართალია მადნეულის დასაწოვებულ კვარციტებში (12298 ათასი ტონა) ოქროს საშუალო შემცველობაა 1,38 გ/ტ-ზე და მისი მარაგი 15978 კგ-ს შეადგენს; გარდა ოქროსი კვარციტებში 69,3 ტ ვერცხლსაც ვარაუდობენ.

აღნიშნულმა განაპირობა საქართველოს სოციალურ-ეკონომიური განვითარების 1996-2000 წლების ინდიკატურ გეგმაში ადგილობრივი მადნეებიდან ოქროსა და ვერცხლის მოპოვების საკითხების დამუშავების მიზანშეწონილობა.

ძვირფასი ლითონების (Au, Ag) შემცველი ნედლეულის ჰიდრომეტალურგის პრაქტიკაში გავრცელებული ციანიდური პროცესი ხასიათდება დაბალი სიჩქარით და ნაკლები ეფექტურობით რიგი ლითონების (Cu, Sb, As და სხვა) მინარეჟების შემცველი ნედლეულისათვის; აღნიშნული მინარეჟები მნიშვნელოვანწილად ზრდიან ციანიდების ხარჯს და ართულებენ ტექნოლოგიურ პროცესს, ამრიგად, უარყოფითად მოქმედებენ მიღებული ლითონის თეითიღებულობაზე; გარდა აღნიშნულისა, ციანიდური პროცესი ხასიათდება მაღალი ტოქსიკურობით. უკანასკნელი განსაკუთრებით თავს იჩენს მჭიდროდ დასახლებულ და მთავარიანი რელიეფის მქონე რეგიონებში, რაც ქართველი მეცნიერების წინაშე აქტუალურ პრობლემად წარმოაჩენს კეთილმოხილი ლითონების მოპოვების ალტერნატიული მეთოდების შექმნის საკითხებს.

უკანასკნელი წლების სამეცნიერო-ტექნიკური ინფორმაცია [1-12] მიგვანიშნებს, რომ ოქროსა და ვერცხლის შემცველი მადნეების ჰიდრომეტალურგული გაღვაძის პროცესში ციანიდების ნაცვლად თიოკარბამიდის წარმატებით გამოყენება პერსპექტიულადაა მიჩნეული.

ზემოთ მოტანილის გათვალისწინებით მნიშვნელოვან პრობლემად გვესახება კვარციტებიდან ძვირფასი ლითონების (Au, Ag) მაღალი ამოკრევის მქონე ეკოლოგიურად შედარებით უსაფრთხო კარბამიდური პროცესის კვლევა.

შესწავლილი კვარციტის სინჯის ქიმიური ანალიზის მონაცემებია: Au-1,38 გ/ტ, Ag-5,7 გ/ტ, SiO₂-85%, Fe-6,7%, Cu-0,12%, S-1,75%, BaSO₄-8%, Zn, Pb, As, Bi-მცირედი.

მადნეში ოქროს მარცვლები ძალზე წვრილადაა ჩაწინწყობილი, 20 მკმ-ზე წვრილი ოქროს რაოდენობა 40-50%-ის ფარგლებშია; გეოლოგიის დეპარტამენტის მონაცემებით ოქროს მარცვლებისა და აგრეგატების 50-60% მოთავსებულია კვარციტების ნაპრალების სიბრტყეებში და კვარციტების შეწყობების ადგილებში. და-

* საშუალო შესრულებულია საქ. მეცნ. აკადემიის გრანტის საფუძველზე



ნარჩენი ოქრო გვხვდება ჩაკეტულ სიციარიელებში, რის გამოც ოქროს ტექნოლოგიური დეპრესიის ფაქტორებმა გამოტუტვის პროცესში გარკვეული გავლენა იქონია. ნიოს ოქროს ამოკრევის ხარისხზე.

აღნიშნულიდან გამომდინარე მიზანშეწონილია განხორციელდეს წერილად დაფქული მადნის გამოტუტვა, რაზედაც მიგვანიშნებს მადნის გრანულომეტრული ანალიზის შედეგები - ოქროს რაოდენობის ნახევარზე მეტი (52,2%) - 0,04 მმ წერილ კლასშია და აქ მისი შემცველობა 5,0 გ/ტ აღწევს.

კვლევის საწყის ეტაპზე განხორციელდა მადნიდან ოქროს გამოტუტვის პროცესის ექსპერიმენტის მათემატიკური დაგეგმვა "ბოქს-უილსონის" მეთოდით, რის შედეგადაც შეირჩა ცდების ჩატარების წინასწარი პირობები: მადნის დაფქვის ხარისხი - 52% - 0,074 მმ, გამოტუტვის ხანგრძლივობა - 8 საათი, პულპაში მყ:თხ=1:5, პულპის ინტენსიური არევა - 200-500 ბრ/წთ; გამოტუტვაი ხსნარის შემადგენლობა: თიოზარდოვანა - 5 გ/ლ, გოგირდმჟავა - 3,8 გ/ლ, რკინის სულფატი - 6,9 გ/ლ.

მადნის საჭირო ზომამდე დაფქვის შემდეგ შეკვეცის მეთოდით აღებული საჭირო ოდენობის სინჯი (200-300 გ) თავსდება შერჩეული შედგენილობის თიოზარდოვანას ხსნართან ერთად 1 ლ მოცულობის რეაქტორში. ექსპერიმენტების თანაბარ პირობებში ჩასატარებლად გამოტუტვის პროცესი ხორციელდებოდა 5-კამერიან აგრევატში.

ექსპერიმენტის დამთავრების შემდეგ პულპა იფილტრებოდა ვაკუუმ-ფილტრზე, 5-6-ჯერ ჩაირეცხებოდა თბილი წყლით, მიღებული კვკის გამრობა ხდებოდა 105^o -ზე, გამშრალი კვკიდან ცნობილი სტანდარტული მეთოდით მზადდებოდა ნიმუში (100 გ-ის ოდენობით) ქიმიური ანალიზისათვის. გამოტუტვის პროცესში სარეაქციო არის pH და ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი იზომებოდა pH-300 ტიპის ხელსაწყოს გამოყენებით - სტანდარტული მეთოდით.

წისკილში მადნის დაფქვის ხანგრძლივობის და დაფქულ მასაში ~ 80 მკმ კლასის სიმსხოს, რომლის მნიშვნელობები შესაბამისად იცვლებოდა: 40 წთ-40%, 45 წთ-67,5%, 60 წთ-79,7% და 100 წთ-85,2%, ოქროს გამოტუტვის მაჩვენებლებზე გავლენის დასადგენად, განხორციელდა ნიმუშების გამოტუტვა წინასწარ დადგენილი საორიენტაციო პარამეტრების ფარგლებში: მყარის რაოდენობა-200 გ, ხსნარის მოცულობა - 300 სმ³, გამოტუტვის ხანგრძლივობა - 6 სთ, ხსნარში თიოზარდოვანას რაოდენობა - 5 გ/ლ, გოგირდმჟავა - 4 გ/ლ, რკინის სულფატი - 3 გ/ლ, პულპის მორევის ინტენსივობა - 400 ბრ/წთ. მიღებული შედეგებით დადგინდა, რომ მადნის დაფქვის ზემოთ აღნიშნული პარამეტრების შესაბამისად ოქროს ამოკრევა ხსნარში შეადგინა შესაბამისად 63,15; 74,5; 85,78 და 87,23%. ვინაიდან მადნის დაფქვა ~ 80 მკმ-დე 85,2%-ის გამოსავლით საჭიროებს პრაქტიკაში განხორციელდეს შესაბამე საფეხურის დაფქვა, რაც საკმაო კაპიტალურ და საექსპლოატაციო ხარჯებთანაა დაკავშირებული. არჩევანი გაკეთდა ~ 80 მკმ-მდე 79,7% დაფქვის ხარისხზე, რომელიც შესაბამეა ხსნარში ოქროს ამოღების 85,78%-ს.

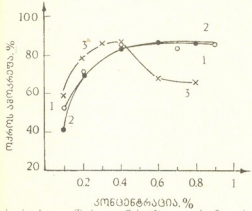
მადნის გამოტუტვის პროცესში ოქროს ამოკრევის მაჩვენებლებზე პულპის ინტენსიური არევისა და პულპაში მყ:თხ-ის ფარდობის გავლენის შესწავლისად დადგინდა: პულპის ინტენსიური არევის ცვლილებით 200-600 ბრ/წთ ოქროს ამოკრევის ხარისხი იზრდება 72,13%-დან 84,78%-მდე; მაქსიმალური და პრაქტიკულად თანაბარი გამოსავლები მიიღება, როცა მყ:თხ ფარდობა 1:2 და 1:3 ფარგლებშია.

შერჩეული პირობებისათვის დადგენილია: მადნის დაფქვის ხარისხი ~ 80% - 0,074 მმ, მყ: თხ = 1:3, პულპის არევის ინტენსიურობა 600 ბრ/წთ, გამოტუტვის ხანგრძლივობა - 8 სთ, ტემპერატურა 18-20^o.

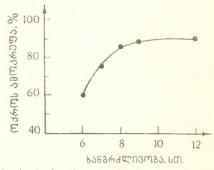
შესწავლილია აგრეთვე გამოტუტავ ხსნარში რეაგენტების: თიომარდოვანას, გოგირდმჟავას და რკინის სულფატის კონცენტრაციების გავლენა მადნიდან ოქროს ამოკრეფის მაჩვენებლებზე.

ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებმა (სურ. 1) გვიჩვენებს, რომ თიომარდოვანას კონცენტრაციის გაზრდით ოქროს ამოკრეფის მაჩვენებლები იზრდება და ხსნარში 4 გ/ლ თიომარდოვანას შეცულობისას აღწევს 86,5%-ს, გოგირდმჟავის ოპტიმალური კონცენტრაცია 5 გ/ლ-ის ფარგლებშია, რომლის დროსაც ოქროს ამოღება 86,7%-ს შეადგენს. გოგირდმჟავის ხარჯის გაზრდა მადანში ტუტე რეაქციის შეზღუდვის (10-15%) ნეიტრალიზაციითაა გამოწვეული. დამჟანგველის - $Fe(SO_4)_3$ ოპტიმალური კონცენტრაცია შეადგენს 3-4 გ/ლ. მისი ოდენობის შემდგომი გაზრდა იწვევს ოქროს ამოკრეფის შემცირებას, რაც შეიძლება აიხსნას რკინის სამკვალენტო იონებთან თიომარდოვანას ურთიერთქმედებით კომპლექსნაერთის წარმოქმნით.

გამოტუტვის მაღალი მაჩვენებლები (~90%) მიღწეულია პროცესის 8-10 საათის განმავლობაში ჩატარების პირობებში (სურ. 2).



სურ. 1. თიომარდოვანას (1), გოგირდმჟავის (2) და რკინის სულფატის (3) კონცენტრაციის გავლენა მადნიდან ოქროს ამოკრეფის ხარისხზე



სურ. 2. მადნიდან ოქროს ამოკრეფის ხარისხზე გამოტუტვის ხანგრძლივობის გავლენა

თიომარდოვანას ხსნარით კვარციტის გამოტუტვის პროცესში შეიმჩნევა pH-ის მნიშვნელობის გაზრდა 2-3 ერთეულით. ამან განაპირობა ამ საკითხის შესწავლა პულპაში გოგირდმჟავის სხვადასხვა ოდენობით (3-9 გ/ლ) მიწოდების პირობებში. ექსპერიმენტული კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ რაც უფრო მცირეა გოგირდმჟავის საწყისი ოდენობა, მით უფრო გამოკვეთილია პულპაში მჟავიანობის შემცირება. უკანასკნელი მიგვაჩვენებს გამოტუტვის პროცესში სარეაქციო არის pH-ის კონტროლის საჭიროებაზე და მისი შენარჩუნებისათვის პულპაში შეტანილი გოგირდმჟავის რაოდენობის რეგულირების აუცილებლობაზე, რაც უთუოდ გაზრდის ოქროს ამოკრეფის მაჩვენებელს და შეამცირებს გამოტუტვის პროცესის ხანგრძლივობას.

მადნიდან ვერცხლის ამოკრეფასთან დაკავშირებით სისტემატური ცდები არ ჩატარებულა; თუმცა ოქროსათვის დადგენილი ოპტიმალური პირობებისათვის ხსნარში ვერცხლის ამოკრეფამ ~ 60%-ს მიაღწია.

კვარციტიდან კონცენტრატის მიღება განაპირობებს გადასამუშავებელი მასალის საგრძნობლად შემცირებას (14-15-ჯერ) და შესაბამისად ოქროსა და ვერ-



ცხლის შეცულობის მნიშვნელოვან გაზრდას. ამ მიმართულებით განხორციელებული გამოკვლევებით მიღებულია კონცენტრატი გამოსავლით 7,4%, რთმულმა ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფა და შეცულობა შესაბამისად 92,2%, 66,7% და 24,5 გ/ტ, 88,1 გ/ტ-ს შეადგენს.

გამოტუტვის შერჩეულ ოპტიმალურ პირობებში კონცენტრატიდან ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფა შესაბამისად 94,22% და 77,86%-ია, ამრიგად, თუ გავითვალისწინებთ ოქროს 7,78%-იან დანაკარგს გამდიდრების კუდებში, ოქროს გამოქოლი ამოკრეფა შეადგენს 86,44%-ს.

შემოთავაზებული პროცესის ტექნოლოგიური შეფასებისათვის ყურადსაღებია თიომარდოვანას ხსნარის გამოტუტვის ციკლში მრავალჯერადი გამოყენების შესაძლებლობის დადგენა. აღნიშნულის შესამოწმებლად შესრულდა კვარციტიდან მიღებული კონცენტრატის (24,5 გ/ტ Au) გამოცდა „გამოტუტვა-სორბცია-გამორტუტვის“ შეკრულ ციკლში. მიღებულმა შედეგებმა მიგვიანიშნეს, რომ თიომარდოვანას ხსნარით ოქროს ამოკრეფის მაჩვენებელი განმეორადი პროცესების შესაბამისად მცირდება. თუ პირველ ციკლში ოქროს ამოკრეფის მაჩვენებელმა შეადგინა 94,22%, მეორე და მესამე ციკლებში ამოკრეფის ხარისხი 90,8 და 85,3% შესაბამისად, ხოლო მეოთხე ციკლში ოქროს ამოკრეფის მაჩვენებელი საგრძნობლად შემცირდა (~ 48%).

სამუშაო ხსნარის (თიომარდოვანა) აქტიურობის ასეთი შემცირება გამოწვეულია გამოტუტვის პროცესში კონცენტრატში შემცველი ზოგიერთი ლითონმინარეცების ხსნადობით - გოგირდმჟავის ოდენობის შემცირებით, შესაბამისი სულფატების წარმოქმნით და პულპაში pH-ის მნიშვნელობის 5-6-მდე გაზრდით.

ოქროს ტექნოლოგიაში განზავებული ხსნარებიდან (ციანური, კარბამიდული) ოქროს სორბციისათვის გამოცდილი სორბენტებიდან აქტიური ნაწიწიკები და იონიტები ხასიათდებიან მაღალი სორბციული მაჩვენებლებით [20].

თიომარდოვანას ხსნარებიდან ოქროს სორბენტებად პერსპექტიულადაა მიჩნეული აქტიური ნაწიწიკები [13, 14]. ისინი გაცილებით იაფია (5-10-ჯერ) ვიდრე იონიტები. ნაწიწიკების ერთჯერადი გამოყენების პირობებში ც მოსალოდნელია მნიშვნელოვანი ეკონომიური ეფექტი [15]. გარდა აღნიშნულისა, ნაწიწიკსორბენტად ოქროს დესორბცია ხასიათდება უფრო მაღალი ტექნოლოგიური მაჩვენებლებით და არ მოითხოვს ძვირად ღირებულ რეაგენტების გამოყენებას. მისანიშნებელია, რომ ბოლო წლებში შემოთავაზებულმა ე.წ. „ნაწიწიკ-პულპაში“ პროცესმა [16, 17] მაღალი შეფასება დაიმსახურა.

აღნიშნულის გათვალისწინებით მადნეულის კვარციტების თიომარდოვანას ხსნარით გამოტუტვის შედეგად მიღებული ხსნარებიდან ოქროს სორბციისათვის გამოცდილია აქტიური ნაწიწიკები (ცხრ. 1).

ცხრილი 1

ოქროს აღსორბციის ხარისხის დამოკიდებულება ნაწიწიკის მარკაზე^{*)}

ნაწიწიკის მარკა	აღსორბციის ხარისხი, %
AGC - 4	63,2
AP - 3	73,7
KAД	79,6
GRC	60,0
CET	55,8

^{*)} ნაწიწიკის რაოდენობა 200 გ; ხსნარის რაოდენობა - 100 მლ; ხსნარში ოქროს შემცველობა - 1 მგ/ლ; პროცესის ხანგრძლივობა - 3 სთ; ხსნარის არევა 350 ბრ/წთ სიჩქარით.



მაღალი სორბციის უნარით ხასიათდება KAD მარკის აქტიური ნაწიერი, პროცესის 3 სთ-ის ხანგრძლივობისას აღსორბციის ხარისხმა ~ 80%-ი შეადგინა. შეჩუქულ პირობებში პულვაში აქტიური ნაწიერის (KAD) შეტანილი რაოდენობის გაზრდით (სურ. 3), როგორც მრუდის მსვლელობა გვიჩვენებს, შესაძლებელია სორბციის მაჩვენებლების გაზრდა. 200-300 მგ ოდენობით KAD-ის გამოყენების შემთხვევაში სორბციის ხარისხი აღწევს 90%-ს (ნაწიერის ტევადობა - 0,5-2 მგAu/გ).

პარალელურად KAD-ის მარკის ნაწიერის, ექსპერიმენტებში გამოცდილია, CKT მარკის ნაწიერიც (ცხრ. 2)

ცხრილი 2

ნაწიერის (CKT) რაოდენობის გავლენა ოქროს აღსორბციის ხარისხზე

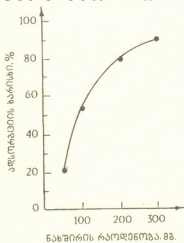
(ხსნარის რაოდენობა 100 მლ (Au - 1 მგ/ლ)

ხსნარის არევის ინტენსივობა - 350 ბრ/წ)

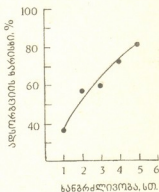
ნაწიერის რაო-ბა, მგ	ხანგრძლივობა, სთ	აღსორბციის ხარისხი, %	ხანგრძლივობა, სთ	აღსორბციის ხარისხი, %
200		39		40,5
300		44,7		57,5
400	2	44,8	3	61,7
500		60,4		61,7
600		64,2		72,35

ოქროს აღსორბცია პროცესის 3 სთ-იანი ხანგრძლივობის პირობებში 70-72%-ია. პულვაში შეტანილი CKT-ს რაოდენობისა და პროცესის ხანგრძლივობის გაზრდით (სურ. 4) შესაძლებელია იზრდება სორბციის მაჩვენებლები, რაც მიგვანიშნებს ამ ნაწიერის წარმატებით გამოყენების შესაძლებლობაზე.

მსგავსად გამოტუტვის პროცესისა ხსნარიდან ოქროს სორბციის მაჩვენებლებზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ნაწიერი-პულვის ინტენსიური არევა (ცხრ. 3). მი-



სურ. 3. ნაწიერის (KAD) რაოდენობის გავლენა ოქროს აღსორბციის ხარისხზე: ხსნარი - 100 მლ (Au - 1 მგ/ლ), პროცესის ხანგრძლივობა 3 საათი, პულვის ინტენსიური არევა - 350 ბრ/წთ



სურ. 4. პროცესის ხანგრძლივობის გავლენა ოქროს აღსორბციის ხარისხზე: ნაწიერი (CKT) - 400 მგ, ხსნარი - 100 მლ (Au - 1 მგ/ლ) ხსნარის ინტენსიური არევა - 350 ბრ/წთ

დებული შედეგები ერთმნიშვნელოვნად მიგვანიშნებს მასზე, რომ სორბციის პროცესი ლიმიტირდება ოქროს მოლეკულების მიგრაციით ადსორბენტის ზედაპირულ დამაკმაყოფილებელი შედეგები მიღწეულია პულპის 300-400 ბრ/წთ არჩევნის ტენსივობის პირობებში.

ცხრილი 3

პულპის არევის ინტენსივობის გავლენა ოქროს ადსორბციის ხარისხზე
(ნაშირი (KAD) - 100 მგ, ხსნარის რაოდენობა 100 მლ
(Au - 1 მგ/ლ), ცდის ხანგრძლივობა - 1 სთ)

სარეველას ბრუნვის სიჩქარე, ბრ/წთ	ადსორბციის ხარისხი, %
200	35
350	45
500	35
650	45
900	35
1100	50

ოქროს სორბციის მაღალი მაჩვენებლების მიღწევა შესაძლებელია პროცესის ხანგრძლივობის გაზრდით (სურ. 5) მაღალი მაჩვენებელი - 89% რეალიზდება პროცესის 4 საათის ხანგრძლივობისას, ხოლო მეხუთე საათიდან მყარდება ადსორბციული წონასწორობა [18] და ხანგრძლივობის შემდგომი გაზრდით სორბციის მაჩვენებელი მცირდება (~80%). უკანასკნელი მიგვანიშნებს დესორბციის პროცესზე. ხსნარში ოქროს საწყისი კონცენტრაცია მითითებულ ინტერვალში (ცხრ. 4). ოქროს სორბციის მაჩვენებლებზე არ ახდენს გავლენას.

ცხრილი 4

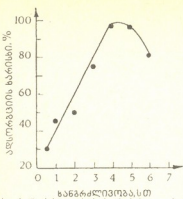
ოქროს კონცენტრაციის გავლენა ადსორბციის ხარისხზე
(ხსნარი - 100 მლ (Au - 1 მგ/ლ), ხანგრძლივობა - 2 საათი, სარეველას ბრუნვის სიჩქარე - 350 ბრ/წთ)

ოქროს კონცენტრაცია ხსნარში, მგ/ლ	ნაშირის (KAD-აქტ.) რაოდენობა, მგ	ადსორბციის ხარისხი, %
0,5	50	70
1,0	50	68
5,0	200	69

შესრულებული ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებზე დაყრდნობით ოქროს კარბამიდული ხსნარებიდან (Au 1 მგ/ლ) ოქროს სორბციის დამაკმაყოფილებელი შედეგები (~90%) რეალიზდება შემდეგ პირობებში: სორბენტი - აქტიური ნაშირი (KAD), სორბენტის რაოდენობა : ~ 1 გ ნაშირი/1 მგ Au-ზე; პულპის ინტენსიური არევა 300-400 ბრ/წთ, პროცესის ხანგრძლივობა - 4-5 საათი. პროცესი განხორციელებადია ნორმალურ ტემპერატურაზე (20-25^o).

გამოკვლეულია და დადგენილია რიგი ლითონების (Fe, Cu, Zn, Sb, As) უარყოფითი გავლენა თიოზარდოვანას ხსნარებიდან ოქროს სორბციის მაჩვენებლებზე. მინარევების უარყოფითი გავლენის დამახასიათებელი შედეგებია მიღებული მადნეულის კვარციტების „გამოტუტვა-სორბცია-დესორბციის“ შერეულ ციკლებში.

გამოტუტვის პირველ ციკლში მიღებული ხსნარებიდან შერჩეულ პირობებში ოქროსა და ვერცხლის სორბციის ხარისხი შეადგენს 85,5 და 90,5%, მეორე ციკ-



სურ. 5. პროცესის ხანგრძლივობის გავლენა ოქროს აღსორბების ხარისხზე:
 ხსნარი - 100 მლ (Au - 1 მგ/ლ), ნაწილი KAu - 100 მგ, ხსნარის არევის ინტენსივობა - 350 ბრ/წთ

ლმი - 77,0 და 84,4%, მესამე ციკლში - 64,7 და 73,6% და ბოლო მეოთხე ციკლში 47,3 და 53,3%. სამუშაო ხსნარში მინარევების რაოდენობის გაზრდა იწვევს ხსნარის pH-ის გაზრდას ~ 6-მდე. უკანასკნელი გამოწვეულია დასახელებული ლითონმინარევებით გოგირდმეცავის შებოჭვით სულფატების სახით.

აღნიშნული მიუთითებს სამუშაო ხსნარის კორექტირების საჭიროებაზე და გარკვეულ ეტაპზე მისი კირის რძით დამუშავების აუცილებლობაზე [19].

ოქროთი გაჯერებული ნაწირებიდან ოქროს დესორბციის პროცესი ხანგრძლივია და პრაქტიკულად მაღალი მაჩვენებლებით მიიღწევა 70-80 საათის განმავლობაში [20].

სორბციის პროცესის მსგავსად ნაწირიდან ოქროს დესორბციის ხარისხზე რიგი ლითონების მინარევების (Cu, Zn, Fe და სხვა) გავლენა უარყოფითია და დესორბციის მაჩვენებლები

მცირდება 50-60%-მდე.

დესორბციის პროცესის მაღალი მაჩვენებლების მისაღწევად რეკომენდირებულია ოქროთი გაჯერებულ ნაწირზე სამუშაო ხსნარის (თიომარღოვანას ხსნარი) მრავალჯერადი გატარება.

ნაწირებიდან (KAu) ოქროსა და ვერცხლის დესორბციისათვის გამოცდილი რეაგენტებიდან შედარებით მაღალი მაჩვენებლებით ხასიათდება მჟავა თიომარღოვანის და DM სულფოვქსიდის ხსნარები (ცხრ. 5).

შემოთავაზებული ტექნოლოგიისათვის უპირატესად მივიჩნევთ თიომარღოვანის ხსნარი (1H₂O-8%, H₂SO₄-2%), რომელიც უზრუნველყოფს ოქროსა და ვერცხლის ხსნარში ამოღებას შესაბამისად 87,2 და 56,2%-ით.

ოქროთი გაჯერებული ნაწირების დესორბციით მიღებული რევენერაციიდან (Au - 0,6-2 მგ/ლ) ოქროს ამოსაღებად გამოყენებული მეთოდებიდან პრაქტიკაში ძირითადად მინიშნებულია: ცემენტაცია, ტუტე-დალეჭვა და ელექტროექსტრაქცია [20]. პირველი ორი მეთოდით მიღებულ ნახევარპროდუქტში ოქროს შეცულობა ძალზე დაბალია (5-15%) და აფინაციის პროცესისათვის უფარგისია, საჭიროა მისი განმეორებითი დამუშავება ოქროს კონცენტრაციის გასაზრდელად [21].

ელექტროქიმიური მეთოდის წარმატებით გამოყენება შესაძლებელი გახდა მოცულობითი-ფოროვანი ელექტროდის (კათოდის) გამოყენებით [22-24]. შემოთავაზებულია და ექსპერიმენტულადაა გამოცდილი ელექტროლიზური მაღალ განვითარებული ზედაპირის მქონე კათოდის გამოყენებით. ელექტროდი (კათოდი) დამზადებულია ნაწიარ-გრაფიტოვანი ზოქო მასალისაგან (ძაფის d = 12,10 სმ, ზედაპირი - 0,2-0,3 მ²/გ-ზე), რომლის ელექტროგამტარობა ტოლია 0,92⁻¹ და მდგრადია აგრესიულ გარემოში.

კათოდზე ტიტანისაგან დამზადებული დენის მიმყვანი თანაურად უზრუნველყოფს კათოდში ელექტროლიტის გადინება - ცირკულაციას და ელექტროვლის თანაბარ განაწილებას ელექტროდის მოცულობაში; უკანასკნელი წინაპირობაა მაღალი მაჩვენებლებით ოქროსა და ვერცხლის ამოღების მისაღწევად (95-97%).

სარეგენერაციო ხსნარის შედგენილობის გავლენა ნახშირიდან
ოქროსა და ვერცხლის დესორბციის ხარისხზე
(დესორბციის ტემპერატურა 50° ,
დესორბციის ხანგრძლივობა - 4 სთ)

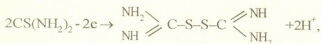
ხსნარის შედგენილობა	დესორბციის შემდეგ ხსნარში შემცველობა, მგ/ლ		დესორბციის ხარისხი, %	
	Au	Ag	Au	Ag
8% ThiO 2% H ₂ SO ₄	3,4	50,1	87,4	56,2
50%DM სულფოქსიდი 50% H ₂ O 1 გ KOH	7,5	50,1	82,2	58,2
50% AH (აცეტონიტრილი) 50% H ₂ O 1 გ KOH	3,9	29,1	42,8	33,8
50% აცეტონი 50% წყალი 1 გ KOH	3,5	23,6	38,3	27,4
8% ThiO 2% KOH	3,4	20,7	35,7	23,8

კვლევისათვის შერჩეულ თიომარდოვანას ხსნარში ოქროსა და ვერცხლის საწყისი კონცენტრაციები ეთანადება რეალურ სამრეწველო ხსნარების შედგენილობას (Au - 5-100 მგ/ლ, Ag - 25-250 მგ/ლ).

შემოთავაზებული ელექტროლიზების (კათოდი - ნახშირ-გრაფიტოვანი ბოქვანი მასალა, ანოდი - რკინა) წარმატებით გამოყენების შესაძლებლობის დასადგენად შესწავლილია ოქროსა და ვერცხლის ელექტროექსტრაქციის მაჩვენებლებზე პროცესის ძირითადი ფაქტორების გავლენა.

ელექტროლიტში (თიომარდოვანას ხსნარი) დენის გატარებისას კათოდზე ოქროსა და ვერცხლის გამოყოფასთან ერთად ზღვრული დენის რეჟიმში გამოიყოფა წყალბადი, $[Au(ThiO)_2]_2^- + 2e \rightarrow Au + 2ThiO; 2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, რომელიც წარმოადგენს კათოდზე რეალიზებულ ძირითად პროცესს; ოქროს კათოდური დენით გამოოსავალი ~5%-ს არ აღემატება.

ძირითადი ანოდური პროცესის - ენგბადის გამოყოფისას თანმიმდევრულად მოსალოდნელია თიომარდოვანას დაჟანგვა ფორმამიდი - დისულფიდამდე:



რომელიც საბოლოოდ იშლება თიომარდოვანას, ციანიდისა და ელემენტალური გოგირდის წარმოქმნით.

მოტანილი გვერდითი პროცესების მინიმუმამდე შესამცირებლად ან თავიდან ასაცილებლად ელექტროლიზებში ანოდური და კათოდური არეები გაყოფილია იონური მემბრანით (KM-20) და ანოდიტად გამოყენებულია განზავებული გოგირდმჟავა (20 გ/ლ).



შესრულებულ ექსპერიმენტებში ოქროსა და ვერცხლის ამოღების მაჩვენებლები შეედრებულია ელექტროლიზებში ელექტროლიტის ერთჯერადი გატარების პირობებში ფორმულით: $R = 1 - \frac{C_x}{C_0}$, სადა C_0 და C_x - ლითონების (Au, Ag)

კონცენტრაცია საწყისში და ექსპერიმენტის შეწყვეტის მომენტში.
 ნანზირგრაფიტოვანი მასალისაგან დამზადებული კათოდის გამოყენების დამახასიათებელ მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს ლითონების (Au, Ag) განაწილება ელექტროლის სისქეში. უკანასკნელის გავლენის დამახასიათებელი შედეგები მოტანილია ცხრ. 6 და სურ. 6-ზე.

ცხრილი 6

ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხის დამოკიდებულება კათოდური დენის სიმკვრივეზე
 (CoAu = 25მგ/ლ; CoAg = 125 მგ/ლ
 $i = 500$ მა/სმ²; $V = 0,1$ სმ/წმ)

I, მა/სმ ²	Au-ის ამოღების ხარისხი, %	Ag-ის ამოღების ხარისხი, %
50	50	60
100	85	90
200	95	97
300	98	99
400	98,2	99
500	98,5	99
600	94,2	96
700	90,3	94

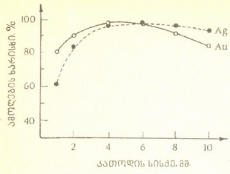
ელექტროექსტრაქციის მაღალი მაჩვენებელი მიღწეულია 5-6 მმ სისქის ელექტროლის გამოყენებით.

ოქროსა და ვერცხლის თანაბარი განაწილება კათოდის სისქეში მიღწეულია 500 მა/სმ² დენის სიმკვრივეების პირობებში. ამასთან კათოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით 200-500 მა/სმ² ინტერვალში ოქროსა და ვერცხლის ელექტროექსტრაქციის მაჩვენებელი შესაბამისად 96 და 98%-ს შეადგენს.

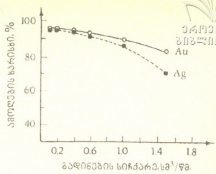
ცხრილი 7

ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხის დამოკიდებულება ხსნარში ოქროსა და ვერცხლის საწყისი კონცენტრაციისაგან ($i = 500$ მა/სმ²)

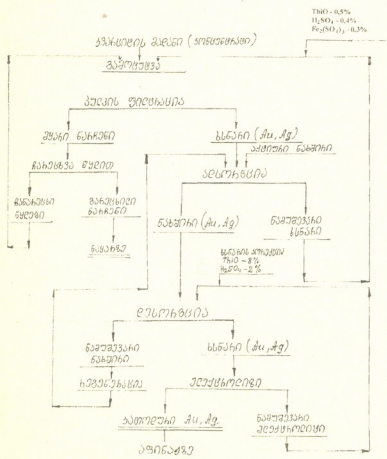
ოქროს საწყისი კონცენტრაცია, მგ/ლ	ვერცხლის საწყისი კონცენტრაცია, მგ/ლ	ოქროს ამოღების ხარისხი, %	ვერცხლის ამოღების ხარისხი, %
5	25	86	83
10	50	92	89
25	125	98	97
40	200	94	98
60	300	91	98



სურ. 6. ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხის დამოკიდებულება ნახშირგრაფიტოვანი ელექტროდის სისქისაგან.



სურ. 7. ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხის დამოკიდებულება ხსნარის (ელექტროლიტის) გადინების სიჩქარისაგან.



სურ. 8. თიოკარბამიდული მეთოდით ოქროსმემკვიცი კვარციტის ჰიდრომეტალურ-გიული გადამუშავების პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა



შესწავლილია ოქროსა და ვერცხლის საწყისი კონცენტრაციებისა და ელექტროლიტის გადინების სიჩქარის გავლენა ელექტროექსტრაქციის მაჩვენებლებზე (ცხრ. 7, სურ. 7). მიღებული შედეგები მიგვანიშნებენ, რომ ელექტროლიტში ოქროს კონცენტრაციის ცვლილებით 5 მგ/ლ - 100 მგ/ლ, ელექტროექსტრაქციის ხარისხი იცვლება 86%-დან 91%-მდე.

ვერცხლის შემთხვევაში მისი საწყისი კონცენტრაციის 25 მგ/ლ-დან - 300 მგ/ლ-მდე გაზრდით ამოღების ხარისხი იცვლება 83%-დან 98%-მდე.

ელექტროლიტის გადინების სიჩქარის გაზრდით (სურ. 7) 0, 1-1,5 მლ/წმ ოქროსა და ვერცხლის ელექტროექსტრაქციის ხარისხი მცირდება: ოქროსათვის 90%-დან 94%-მდე და ვერცხლისათვის 97%-დან 70%-მდე. ელექტროლიტის გადინების (ციკლუალაციის) ოპტიმალურ სიდიდედ მიჩნეულია 0,2 მლ/წმ, რომლის დროსაც ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის ხარისხი 98%-ს შეადგენს. შერჩეულ პირობებში ოქროსა და ვერცხლის მაღალი ამოკრეფის მაჩვენებელია - 98% - მიღწეული 50 წუთის განმავლობაში (ცხრ. 8).

შესრულებულმა გამოკვლევებმა აჩვენეს, რომ ნახშირ-გრაფიტოვანი მასალისაგან დამზადებული ელექტროდის გამოყენებით შესაძლებელია თიოზარდოვანას ხსნარებიდან ოქროსა და ვერცხლის ელექტროექსტრაქცია 0,01-0,05 მგ/ლ ნარჩენ კონცენტრაციამდე.

ც ხ რ ი ლ ი 8

ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხის დამოკიდებულება
 ცდის ხანგრძლივობისაგან
 ($i=200$ მა/სმ², $V=0,2$ სმ³/წმ)

ცდის ხანგრძლივობა, წთ	ამოღების ხარისხი *			
	საწყისი ხსნარის შემდეგი კონცენტრაციების დროს მგ/ლ			
	25	125	5	25
	Au	Ag	Au	Ag
10	88,0	54,4	68	1
20	93,2	67,6	76	26
30	94,8	82,8	80	78
40	96,0	92,0	85	83
50	98,0	98,0	-	-

შესრულებული ექსპერიმენტული კვლევების შედეგების გათვალისწინებით სურ. 8-ზე წარმოდგენილია კვარციტების თიოკარბამიდული გადამუშავების პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
 ფ. თავაძის სახ. მეტალურგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 17.05.1999

ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОКАРБАМИДНОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦИТОВ МАДНЕУЛИ (ГРУЗИЯ)

Резюме

В работе даны результаты экспериментальных исследований гидрометаллургической переработки маднеульских (Грузия) золото- и серебросодержащих кварцитов.

Установлены оптимальные условия процесса выщелачивания золота и серебра из тонкоизмельченных (80%-0,074 мм) кварцитов ($Au \sim 1,38$ г/т, $Ag \sim 5,7$ г/т) посредством карбамидных растворов ($ThiO - 0,5\%$; $H_2SO_4 - 0,4\%$, $Fe_2(SO_4)_3 - 0,3\%$). В этих условиях при продолжительности процесса 8-10 ч извлечение золота составляет $\sim 90\%$.

Показано, что из растворов, полученных выщелачиванием кварцитов в подобранных условиях, извлечение Au и Ag с относительно высокими показателями возможно с использованием в качестве сорбентов активированных углей марки КАД и СКТ. При длительности процесса 4-5 ч степень сорбции составляет для золота - 95-97% (при использовании КАД).

Из насыщенных углей для десорбции золота и серебра опробованы различные зноаты; относительно высокие результаты получены с использованием в качестве десорбента карбамидного раствора ($ThiO - 8\%$, $H_2SO_4 - 2\%$); при этом за 4-5 ч степень десорбции составляет для золота - 87-88%, а серебра - 56-60%.

На активность рабочего карбамидного раствора в замкнутом цикле "выщелачивание - сорбция - десорбция" отрицательно влияют примеси (соединения меди, цинка, кальция и др), содержащиеся в исходном материале. Предложена корректировка рабочего раствора для восстановления исходной активности.

Результаты экспериментального исследования подтвердили возможность преимущественного применения процесса электроэкстракции для извлечения из тиомочевинных растворов золота и серебра. В работе для реализации названного процесса разработан и испытан диафрагменный (КМ-20) электролизер с развитой поверхностью углеродного катода. В подобранных условиях процесса электроэкстракции степень извлечения золота и серебра составляет 95-98%.

Флотационным обогащением кварцита получен концентрат с выходом 7,4%, содержащий $Au \sim 24,5\%$, $Ag \sim 88$ г/т; степень их выщелачивания из концентрата составляет 94 и 90% соответственно.

В работе показано, что для переработки маднеульских кварцитов, с целью извлечения золота и серебра, вместо цианидного можно использовать карбамидный процесс. Учитывая результаты исследования, предложена принципиальная технологическая схема карбамидной переработки маднеульских золотосодержащих кварцитов.

INVESTIGATION OF THE THIOCARBAMIDUM PROCESING OF GOLD AND SILVER BEARING QUARTZITES OF MADNEULI (GEORGIA)

Summary

The results of the experimental investigations of the hydrometallurgical processing of the gold and the silver-bearing quartzites of Madneuli (Georgia) are presented.

The optimal conditions of the process of gold and silver leaching from the finely divided (80%-0.74 mm) quartzites (Au~1.38 g/t, Ag~5.7 g/t) through the carbamidum solution (ThiO - 0.5%; H_2SO_4 - 0.4%; $Fe_2(SO_4)_3$ - 0.3%) are established. In these conditions the extraction of gold is ~90% at the duration of the process 8-10 hour.

It is shown that the extraction of Au and Ag with the relatively high outcomes from the solution obtained by the leaching of the quartzites at the fitted conditions is possible using the activated charcoal KAD and CKT as the sorbents. The degree of sorption for gold is 95-97% (at KAD) at the duration of the process 4-5 hours.

The several eluates are sampled from the activated charcoal for the desorption of gold and silver. The relatively high results are obtained by using the carbamidum solution as desorbents (ThiO-8%, H_2SO_4 -2%). Here the degree of desorption for gold is 85-88% and for silver - 56-60%.

The admixtures (junctions of copper, zinc, calcium and i.e.) that are contained in the initial material exert an adverse effect on the activity of the working carbamidum solution in the enclosed cycle "leaching-sorption-desorption". The adjustment of the working solution to recover its initial activity is proposed.

The possibility of the essential use of the process of the electroextraction of gold and silver from the thioarea solution is confirmed by the results of the experimental investigations. The diaphragm electrolyzer (KM-20) with the developed surface of the coal - graphite cathode is worked out and tested during the realization of the above-mentioned process. The degree of the extraction of gold and silver is 95-98% in the fitted conditions of the process of electroextraction.

The concentrate with the outcome of 7.4%, containing Au ~ 24.5%, Ag ~ 88 g/t is obtained by floatation enriching. The degree of the leaching of these products is 94 and 90%, respectively.

In the paper it is shown that for the processing of the Madneuli quartzites to extract gold and silver, the carbamidum process may be used instead of the cyanide one. The principal technological scheme of carbamidum processing of the Madneuli auric quartzites is proposed, taking into account the results of the investigations.

შპაბ 669.046.75*775

ბ. ბველმსიანი, ჯ. ბაღდაძე, ი. ბარათაშვილი, რ. რაჟმაძე,

ა. ნაღირაძე, ზ. წიშარიძე, მ. ჯალანტიყვილი

რაჭის (ჯოფხიტო) მადნებიდან ანთიმონის სულფიდის მიღება

საქართველოს რესპუბლიკის ეკონომიკური მდგომარეობა მნიშვნელოვნადაა განპირობებული მინერალური ნედლეულის ეფექტური გამოყენებით.

ამ მიმართულებით ყურადღებას იმსახურებს ზოფხიტოს (ზემო რაჭა) სტიბიუმ-არსენობირიტული კომპლექსური მადნები.

ლიტერატურაში ცნობილია, რომ ანთიმონის სულფიდები შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე ხასიათდება ორთქლის მაღალი დრეკადობით [1]. ეს თვისება შეიძლება გამოყენებულ იქნას თერმული აქროლვით მადნიდან მისი გამოყოფისათვის. ცნობილია აგრეთვე მადნიდან ანთიმონის სულფიდის ვაკუუმთერმული მეთოდით მიღება [2,3]. აღნიშნულ სამუშაოში საწყის ნედლეულს (ანთიმონის მადანი და კონცენტრატი) ამუშავებენ ვაკუუმში 700-900°C ტემპერატურულ შუალედში და 10^5 - 10^4 მკა წნევაზე. [4]-ის ავტორებმა მსხვილ ვაკუუმთერმულ დანადგარზე შეისწავლეს სასაქონლო ანთიმონის სულფიდის (Sb_2S_3 -კრულდუმი) მიღების პროცესი.

ამრიგად შესრულებული კვლევები გვიჩვენებს, რომ ანთიმონიანი კონცენტრატების ვაკუუმთერმული გადამუშავებით შესაძლებელია კრულდუმის მიღება.

წინამდებარე სამუშაოში მიზნად დავისახეთ ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში შეგვესწავლა ზოფხიტოს მადნის სხვადასხვა ფრაქციიდან ანთიმონიტის აქროლვის პროცესის კინეტიკა $\sim 10^5$ მკა გაიშვიათებისა და არგონის ატმოსფეროში ($\sim 10^1$ მკა).

მადნის დამსხვრევა-დანაწილების შემდეგ მიღებულ იქნა ოთხი ფრაქციის სინჯი: -0,2; -1+0,5; -5+3; -10+7 მმ და მეზუთე მათი საშუალო. შესრულებულია ყველა ფრაქციის სინჯების ქიმიური და სპექტრული ანალიზი (1 და 2 ცხრილები).

ც ხ რ ი ლ ი 1

რაჭის საბადოს ანთიმონის სულფიდური მადნის ქიმიური ანალიზის შედეგები

№	მარცვლის სიმაზო, მმ	მას. %			
		Sb	S	As	Si
1	-0,2	13,63	6,08	1,4	35,2
2	-1+0,5	7,65	4,66	1,5	26,2
3	-5+3	5,73	3,78	1,6	27,2
4	-10+7	5,13	3,46	1,5	23,1
5	საშუალო	7,15	3,99	1,4	36,5

ჩატარდა აგრეთვე ნიმუშების ფაზური ანალიზი გერმანული წარმოების -HZG-4/A ტიპის ავტომატურ დიფრაქტომეტრზე.

2 და 3 ნიმუშების ფაზური ანალიზით მიღებული ინფორმაციის დამუშავების შედეგად აღმოჩნდა, რომ ორივე სინჯი ხასიათდება ერთი და იგივე ფაზური

შემცველობით და დიდი რაოდენობით შიკაცეს SiO_2 -ს. შედარებით ნაკლებია SnS_2 და კიდევ უფრო მცირე - $FeAsS$. ნიმუშებში კვალის სახითაა As_2S_3 (~1%-ის შემცვენი).
 ცხრელორთხი

რაქის საბადოს გასამუშაოებელი მადნის სპექტრული ანალიზის შედეგები

ელემენტები, მას. %													
Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Ti	Cu	Pb	Su	Zn	Ag	Sb
ძ.ბ.	~5,0	~1-2	~3	ბ.	~0,1	0,1	2-3	~0,2	~0,2	~0,1	~0,3	~0,8	~6,0

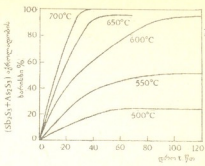
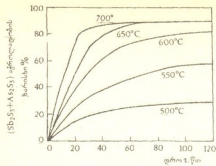
ძ.ბ. - ძალიან ბევრი, ბ. - ბევრი

1. ვაკუუმის მადნიდან ანთიმონის სულფიდის აქროლვის კინეტიკის შესწავლა

ექსპერიმენტები ჩატარებულია კინეტიკის დანადგარზე, რომელიც უზრუნველყოფს წონის დანაკარგის ავტომატურ ჩაწერას, როგორც ვაკუუმში, ასევე ინერტულ ატმოსფეროში და ჰაერზე. აღნიშნულ დანადგარზე კონდენსატის მისაღებად გამოყენებულია კვარცის მილი, რომელშიც სასწორის ცალ მხარეს ჩამოკიდებულია ტიგელი სინჯით. კვარცის მილის სიმაღლე შევარჩიეთ ექსპერიმენტულად ისე, რომ აორთქლებული მასა მთლიანად დაკონდენსირდეს მასზე.

ზოფიტოს მადნიდან ანთიმონის სულფიდის მიღების მიზნით აღნიშნულ დანადგარზე, ვაკუუმში (~ 10^{-5} მკა) 500-700°C ტემპერატურულ შუალედში, შეისწავლეთ სხვადასხვა ფრაქციის (ცხრ. 1) აქროლვის კინეტიკა. ვინაიდან ყველაზე წერილი ფრაქცია (-0,2 მმ) ვაკუუმში შესაძლებელია მექანიკურად ამოიფრქვეს, მას წინასწარ ვაბრიკეტბლით და შემდგომ ვამტვრედიით ~2 მმ-ის ნაჭრებად. ცდის საწყისი მასა 30 გრ-ს შეადგენდა. ვინაიდან ანთიმონის სულფიდთან ერთად, ასევე ადვილად ქროლავს დარიშხანის სულფიდი (რომელიც მცირე რაოდენობით იმყოფება მადანში - ცხრ. 1), ყველა ფრაქციისათვის შესწავლილ იქნა ჯამური აქროლვის კინეტიკა (ანთიმონის სულფიდი + დარიშხანის სულფიდი), რაც სულფიდებზე გადათვლით ცალკეული ფრაქციისათვის შესაბამისად შეადგენს - 21,3; 13,1; 10,6; 9,6; 12,3 მას. %-ს.

1 და 2 სურათებზე ნაჩვენებია 1 და 2 სინჯებიდან ვაკუუმში სულფიდების აორთქლების კინეტიკა 500-700°C ტემპერატურულ ინტერვალში. როგორც 1 სურათზე ჩანს N1 (-0,2 მმ) სინჯიდან სულფიდების ინტენსიური აორთქლება 500°C შემთხვევა და 40 წუთზე აღწევს 21 მას. %-ს, ხოლო შემდგომ მდოვრედ იზრდება და 120 წუთზე გამოსავალი 28 მას. %-ია. ტემპერატურის აწევით სულფიდების აქროლვა ინტენსიურად მიმდინარეობს და შესაბამისად მატულობს გამოსავალიც. უნდა აღინიშნოს, რომ 650 და 700°C-ზე საწყისი სიჩქარეები მართალია განსხვავდება ერთმანეთისაგან, მაგრამ მათი საბოლოო გამოსავალი ერთნაირია (650°C-ზე 100 წუთში, ხოლო 700°C-ზე 60 წუთში 89 მას. %-ია). N2 სინჯის აორთქლების კინეტიკური მრუდიდან (2 სურ.) ჩანს, რომ 500 და 550°C-ზე სულფიდის აორთქლების სიჩქარეები ჩამორჩება N1-ს, ხოლო მაღალ ტემპერატურაზე კი პირიქით მაღალი გამოსავლებით ხასიათდება (მაგ. 650°C-ზე 50 წუთში 95 მას. %, ხოლო 700°C-ზე 30 წუთში 98 მას. %). ანალოგიურ ხასიათს ატარებს N3 სინჯის აორთქლების კინეტიკა. განსხვავება 1 და 2-ს შორის საწყის სიჩქარეებშია, განსაკუთრებით მაღალ ტემპერატურებზე, ხოლო საბოლოო გამოსავალი 700°C-ზე ~84 მას. %-ია. საწყისი დიდი სიჩქარეებით (განსაკუთრებით მაღალ ტემპერატურებზე) აღინიშნება N4 სინჯის აქროლადობის კინეტიკა, რომელიც 650°C-ზე :50 წუთში 98 მას. %-ს აღწევს. N5 სინჯის აქროლადობის კინეტიკა



სურ. 1. სხედასხვა ტემპერატურაზე მდანიდან ანთიმონის სულფიდის აქროლების კინეტიკა -10 მპა წნევაზე; მარცხელის სიმსხო $-(-0,2)$ მმ

სურ. 2. სხედასხვა ტემპერატურაზე მდანიდან ანთიმონის სულფიდის აქროლების კინეტიკა -10 მპა წნევაზე; მარცხელის სიმსხო $-(-1+0,5)$ მმ

უფრო ახლოა N2 სინჯის ამავე მახასიათებელთან და 30 წუთში 700°C -ზე გამოსავალი 95 მას.%-ია.

აღნიშნული კინეტიკური მრუდების შედარებით შეგვიძლია გამოვიტანოთ შემდეგი დასკვნა: $650-700^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ შუალედში N1 სინჯი N2, N4 და N5-თან შედარებით ხასიათდება უფრო დაბალი გამოსავლით. ეს შეიძლება აიხსნას N1 სინჯის ბრიცტერებით, ყველა შემთხვევაში დაბალ ტემპერატურებზე (600°C -ის ქვემოთ) წვრილმარცლოვანი ფრაქციების აორთქლების სიჭარბე და გამოსავალი უფრო მაღალია. ყველაზე მაღალი გამოსავლით ხასიათდება $(-1+0,5)$ ფრაქციის ნიმუშები, რომლებიც $600-700^{\circ}\text{C}$ -ზე 30-40 წუთის განმავლობაში ~ 90 მას.%-ზე მეტს აღწევს.

მიღებული კონდენსატის სპექტრულმა ანალიზმა (ცხრ. 3) აჩვენა, რომ იგი შეიცავს ~ 57 მას.% Sb-ს და ~ 10 მას.% As, ხოლო მინარევები $\sim 2,0$ მას.%-ს შეადგენს; ნარჩენი - $\sim 1,0$ მას.% Sb, 0,7 მას.% As და დიდი რაოდენობით სილიციუმს, ალუმინსა და რკინას შეიცავს.

ცხრილი 3

ანთიმონის სულფიდის კონდენსატისა და ნარჩენის სპექტრული ანალიზის შედეგები N2 $(-1+0,5)$ და N3 $(-5+3)$ ნიმუშების 700°C (ვაკუუმში) გაზურების შედეგად

ელემენტები, მას.%								
სინჯის დასახელება	Sb	As	Fe	Si	Al	Pb	Cu	Ni
კონდენსატი	$\sim 57,0$	$\sim 10,0$	0,2	1,0	0,5	0,2	0,01	-
ნარჩენი	$\sim 1,0$	$\sim 0,7$	2-5	ძ.ბ.	ბ.	0,1	0,02	0,1

მიღებული კონდენსატების ფაზური ანალიზის ინფორმაციის დამუშავების შედეგად აღმოჩნდა, რომ ორივე სინჯი ხასიათდება ერთი და იგივე ფაზური შემკველობით. ისინი შეიცავენ Sb_2S_3 და მათ შორის სხვაობა სულფიდის რაოდენობაშია, რომელიც უფრო ჭარბია N2 სინჯში. ასეთი შედეგი შეიძლება აიხსნას N2 სინჯში ანთიმონის სულფიდის კონცენტრაციით N3-თან შედარებით - შესაბამისად 13,1 და 10,6 მას.%.

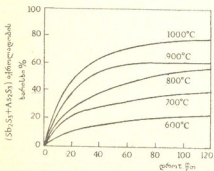
როგორც ცდების ანალიზმა (ქიმიური ად ფაზური) აჩვენა კონდენსატში საკმაოდ

რაოდენობით გადადის დარიშხანი, როგორც მისი სულფიდის, ასევე კომპლექსული ნერთის სახით. ჩვენ მიზნად დავისახეთ შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე (-450°C) მადნიდან დარიშხანის მოცილება. კონდენსატის ვიზუალურმა დეკორაცებმა აჩვენა, რომ კონდენსატის ზონა ორი ნაწილისაგან შედგება (ზედა და ქვედა). ქვედა ზონაში მეტია ანთიმონის (რუხი-მოშავო ფერის) სულფიდი, ხოლო ზედაში დარიშხანის (ნარინჯის ფერი) სულფიდი. მიახლოებითი სპექტრული ანალიზის შედეგად აღმოჩნდა, რომ ნარჩენში დარიშხანი საგრძნობლად იცლებს ანთიმონის მკირეოდენი დანაკარგით, ვინაიდან ანთიმონი და დარიშხანი ქმნიან კომპლექსურ სულფიდურ ნერთებს. ქვედა ზონის (სადაც ძირითადად ანთიმონის სულფიდი კონდენსირდება) ტემპერატურული ზღვრებია $\sim 500-300^{\circ}\text{C}$, ხოლო ზედა ზონის (სადაც უმეტესად დარიშხანის სულფიდი კონდენსირდება) 300°C და მის ქვემოთ.

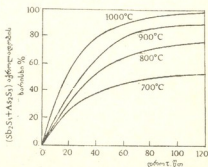
450°C -ზე მადნის 2-საათიანი დამუშავების შემდეგ (დარიშხანის მოცილების მიზნით) მიღებული ნარჩენი გავახურეთ ვაკუუმში 700°C -ზე; მიღებული კონდენსატის ფაზურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ მასში დარიშხანი არ შეიმჩნევა.

2. მადნიდან ანთიმონის სულფიდის აქროლვის კინეტიკის შესწავლა 1ატ წნევაზე ინერტულ ატმოსფეროში

ინერტულ ატმოსფეროში ანთიმონის სულფიდის აქროლვის კინეტიკა შესწავლილ იქნა ზემოთ აღნიშნული ხუთივე ფრაქციისათვის. როგორც 3 და 4 სურათებიდან ჩანს ატმოსფერულ წნევაზე (ინერტულ ატმოსფეროში) სულფიდების აქროლადობა მიმდინარეობს უფრო მაღალ ტემპერატურებზე. N1 ფრაქციისათვის ($-0,2$ მმ) პროცესი შესამჩნევი სიჩქარით იწყება 600°C -დან და 2 საათის შემდეგ აღწევს ~ 24 მას.%-ს (3 სურ.). ტემპერატურის აწევით სულფიდების აორთქლება ინტენსიურად იმატებს და საბოლოო გამოსავალიც იზრდება. 1000°C -ზე 2 საათის შემდეგ გამოსავალი ~ 78 მას.%-ს აღწევს. N2 სინჯისათვის ეს პროცესი გაცილებით სწრაფად მიმდინარეობს და 1000°C -ზე 2 საათის შემდეგ ~ 98 მას.%-ს შეადგენს (4 სურ.). N1 და N2 სინჯებს შორის სხვაობა ასევე N1 სინჯის დაბრკელებით უნდა აიხსნას. N3 სინჯი დაბალი მაჩვენებლებით ხასიათდება, ვიდრე N2, ხოლო N4 სინჯს ყველაზე მაღალი მაჩვენებლები აქვს და 900°C -ზე 2 საათის შემდეგ გამოსავალი ~ 97 მას.%-ია. N5 და N2 სინჯების კინეტიკური მრუდები ერთმანეთის მსგავსია.



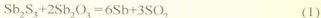
სურ. 3. სხვადასხვა ტემპერატურაზე მადნიდან ანთიმონის სულფიდის აქროლვის კინეტიკა $\sim 10^{-3}$ მპა წნევაზე არგონის არეში; მარცვლის სიმსხო $-(-0,2)$ მმ



სურ. 4. სხვადასხვა ტემპერატურაზე მადნიდან ანთიმონის სულფიდის აქროლვის კინეტიკა $\sim 10^{-3}$ მპა წნევაზე არგონის არეში; მარცვლის სიმსხო $-(-1+0,5)$ მმ



საბოლოოდ, როგორც კინეტიკურმა მრუდებმა აჩვენეს, (-1+0,5) სინჯისათვის აორთქლების ოპტიმალური პირობებია: ~1000°C ტემპერატურა და 2 საკმობი ხანგრძლივობა. აღნიშნული სინჯიდან მიღებული კონდენსატების (არგონის არეში) ფაზური ანალიზის ინფორმაციის დამუშავების შედეგად აღმოჩნდა, რომ მასში ყველაზე მეტი ლითონური ანთიმონია, შემდგომ მოდის Sb_2S_3 , ხოლო Sb_2O_3 - მცირეა. შესაძლებელია აგრეთვე არსებობდეს As_2O_3 . კონდენსატში ლითონური ანთიმონის არსებობა შეიძლება აიხსნას Sb_2S_3 და Sb_2O_3 შორის ურთიერქმედების რეაქციით:



უნდა აღინიშნოს, რომ ინერტულ ატმოსფეროში არსებული მცირეოდენი ჟანგბადიც კი იწვევს ანთიმონის ოქსიდის წარმოქმნას და მის სულფიდთან ურთიერქმედების შედეგად ვლდებულობით ლითონურ ანთიმონს, რომელიც აღნიშნულ ტემპერატურაზე შესამჩნევად ქროლავს.

ექსპერიმენტალურად დადგენილია, რომ ამ რეაქციის მიმდინარეობა იწყება 1073-1173 K-ზე [1] და ტემპერატურის მატებით მისი სიჩქარე ინტენსიურად იზრდება, რაც დადასტურებულია თერმოდინამიკური შეფასებითაც.

ჩვენს მიერ ჩატარებულმა (1) რეაქციის წინასწარმა სრულმა თერმოდინამიკურმა ანალიზმა იგივე დაადასტურა; პროცესი მიახლოებით 1050-1100 K-ზე იწყება.

საქ. შეცნიერებათა აკადემიის
ფ. თავაძის სახ. მეტალურგიის ინსტიტუტი
შემოსულია 18.01.1999

Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ, Д. И. БАЙДАВАДЗЕ, И. Б. БАРАТАШВИЛИ,
Р. С. РАЗМАДЗЕ, А. А. НАДИРАДЗЕ, З. Н. ЦИКАРИДЗЕ,
М. В. ДЖЛАНТИАШВИЛИ

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА СУРЬМЫ ИЗ РУД РАЧИНСКОГО
(ЗОФХИТО) МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Р е з ю м е

Изучена кинетика процесса испарения антимонида из разных фракций руды рачинского (Зофхито) месторождения. Эксперименты проводились в вакууме (10^{-5} МПа) и инертной атмосфере аргона (10^1 МПа) в температурном интервале 500-1000°C.

Установлены оптимальные условия получения сульфидов: вакуумтермический процесс-фракция (-1+0,5) мм, температура 650 - 700°C, продолжительность ~40 мин, выход ~90 масс.%; в атмосфере аргона - фракция (-1+0,5) мм, температура 1000°C, продолжительность - 2 часа, выход ~97 масс.%. Установлено также, что присутствующее в инертной атмосфере незначительное количество кислорода приводит к образованию Sb_2O_3 ; оксид, взаимодействуя с сульфидом, образует металлическую сурьму, которая испаряется в значительном количестве при высоких температурах. Опытами также показано, что оптимальные условия удаления мышьяка из руды соответствуют следующим условиям: разрежение - 10^5 МПа, температура - 450°C, продолжительность - 2 часа.

PRODUCTION OF ANTIMONY SULPHIDE FROM RACHINE (ZOFKHITO) ORE DEPOSITS

Summary

The kinetics of the antimonide evaporation process from various ore fractions of Racha (Zofkhito) ore deposits has been studied. Experiments were performed in vacuum (10^{-5} MPa) and inert atmosphere of argon in the temperature range 500-1000°C.

Optimal conditions of sulfide production have been established: vacuum-thermal process - fraction (-1+0,5) mm, temperature 650-700°C duration ~40 min, output ~90 mass.%; in argon atmosphere - fraction (-1+0,5) mm, temperature 1000°C, duration - 2 hours, output - 97 mass.%. It has also been stated that the presence of a insignificant amount of oxygen in inactive atmosphere provides formation of Sb_2O_3 ; the oxide interacting with sulphide forms antimony regulus, which evaporates in significant amounts at high temperatures. The experiments showed, that optimal conditions of extraction of arsenic from ore correspond to the conditions: discharging - 10^{-5} MPa, temperature - 450°C, duration - 2 hours.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Сурьма (под ред. С. М. Мельникова), М.: Металлургия, 1977, с. 536.
2. А. С. 223795 (СССР). Способ получения трехсернистой сурьмы (крудума) из сурьмяных руд и концентратов. Л. С. Челохсаев, Р. А. Исакова и Г. Е. Айзенберг. Опубл. в Б. И., 1977, N35, с. 207.
3. А. С. 287784 (СССР). Способ вакуумтермической переработки ртутносурьмяных руд и концентратов. Р. А. Исакова и др. Опубл. в БИ, - 1977, N35, с. 213.
4. Г. С. Мулява, М. Г. Зайцев. Получение трехсернистой сурьмы (крудума) из концентратов возгонкой в вакууме. Обогащение и металлургическая переработка полиметаллического сырья. Научн. тр. - Ташкент, Средазнипроцветмет, 1984 с. 76-84.



УДК 637+631.8+549.67

М. А. КАРДАВА, А. М. КАРДАВА, М. К. ГАМИСОНΙΑ,
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ**РАЗРАБОТКА НОВОГО ПРОЛОНГИРУЮЩЕГО УДОБРЕНИЯ
ДЛЯ МЕЛКОКРЕСТЬЯНСКИХ И ФЕРМЕРСКИХ ХОЗЯЙСТВ**

Ранее нами было разработано органо-цеолитовое удобрение на основе свежего птичьего помета или свиных экскрементов и природного цеолита (клиноптилолитсодержащего туфа), взятого в соотношении 1:1 и известного под названием "Цеолак" [1]. Установлено, что цеолит пролонгирует выдачу азота сельскохозяйственным растениям, что позволяет использовать помет или свиные экскременты без соответствующей выдержки их в хранилищах.

В клиноптилолитсодержащих туфах, месторождения Телзами (Грузия), которые используются для приготовления цеолака, содержатся необходимые для питания растений микроэлементы, концентрация которых невелика и колеблется в диапазоне кларка [2]. Они токсичны только в больших концентрациях [3]. Кроме того, в цеолитах в качестве обменных катионов содержатся Ca^{++} , Mg^{++} , K^{+} и Na^{+} , которые также используются растениями. Цеолит в большом количестве (60,6%) содержит SiO_2 , который способствует улучшению физических свойств навоза и структурированию тяжелых почв [4].

Другой составной частью цеолака является свежий бесподстилочный жидкий или полужидкий навоз; в почву поступают все необходимые растениям макро- и микроэлементы.

Ниже в табл. 1 приведен химический состав свежего бесподстилочного навоза с различным содержанием влаги.

Уменьшение количества влаги в навозе способствует улучшению его качественных показателей.

Так как клиноптилолитсодержащий туф обладает большой влагопоглощательной способностью, то он легко адсорбирует влагу навоза, образуя сыпучую, лишенную дурного запаха, массу.

Для мелкокрестьянского хозяйства приготовление такого удобрения не представляет значительную трудность. В яму объемом 1,5x1,5x0,5 м помещают бесподстилочный свежий навоз, в который добавляется размельченный (1-3 мм) цеолит в количестве, указанном в табл. 2 (в зависимости от количества влаги в навозе). Эта смесь может быть использована в качестве удобрения через неделю после изготовления. Однако, как нами показано ранее, во многих случаях для выращивания сельскохозяйственных культур, особенно овощных, требуется дополнительное использование минеральных удобрений [7]. С целью изготовления удобрения одноразового использования цеолак обогащается определенным количеством минеральных удобрений (табл. 3).

Химический состав свежего безводетилочного навоза при разном содержании влаги [5, 6]

Влажность навоза (%)	Сухой остаток (%)	Органическое вещество (%)	Макроэлементы, % [6]						Микроэлементы, % [5]					
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	MnO	B	Zn	Co	Cu	Mo
90	10	8	0,4	0,2	0,45	0,15	0,10	0,04	0,0036	0,004	0,0036	0,0011	0,025	0,0002
80	20	16	0,8	0,4	0,90	0,30	0,20	0,08	0,0072	0,008	0,0072	0,0022	0,0050	0,0004
70	30	54	1,2	0,6	1,35	0,45	0,30	0,12	0,0108	0,012	0,0108	0,033	0,0075	0,0006
50	50	40	2,0	1,0	2,25	0,75	0,50	0,20	0,0180	0,020	0,0180	0,0055	0,0125	0,0010
40	60	48	2,4	1,2	2,70	0,90	0,60	0,24	0,0210	0,024	0,0210	0,0066	0,0150	0,0012

Таблица 2

Химический состав и основные нормативные показатели ценоака при разном содержании влаги в навозе

Влажность навоза %	Соотношение навоза и ценоака	Доля ценоака в ценоаке	Влажность ценоака	Содержание элементов питания, %					Средняя стоимость ценоака	Норма внесения в почву	Расходы удобрений на га
				Органическое вещество	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	SiO ₂			
90	1:2,25	71,4	28-30	0,80	0,10	0,146	1,188	64,766	7,1	120,0	852,0
80	1:2,0	66,6	28-30	6,04	0,20	0,148	1,138	63,475	6,7	48,0	321,6
70	1:1,6	61,5	28-30	12,9	0,34	0,151	1,128	56,481	6,2	28,0	173,6
60	1:1,2	54,5	28-30	20,7	0,53	0,153	1,083	48,534	5,5	18,5	101,8
50	1:0,9	47,3	28-30	26,2	0,80	0,158	1,020	42,822	4,7	12,2	57,3
40	1:0,6	37,5	28-30	32,0	1,20	0,165	0,925	36,71	3,8	8,2	31,2
30	1:0,2	16,6	28-30	43,3	1,86	0,170	0,766	24,904	1,7	7,3	9,0

Основные нормативные показатели ценовика после его обогащения минеральными удобрениями

Влажность пашки,	Доля пашкига,	Влажность ценовика,	Орган. вещество,	Добавка мину добрений, кг на тонну ценовика			Себестоимость 1т ценовика	Нормы внесения в почву	Расходы удобрений на га
				Аммиачная селитра (N=33%)	Двойной суперфосфат (P ₂ O ₅ =38%)	Хлористый калий (K ₂ O=40%)			
%	%	%	%				(в л/га)	(т/га)	(в л/га)
90	71,4	28-30	4,80	118,0	82,8	37,2	48,3	3-5	144,0
80	66,6	28-30	6,04	113,5	80,0	36,6	46,7	3-5	140,0
70	61,5	28-30	12,9	108,5	76,5	36,0	44,5	3-5	134,0
60	54,5	28-30	20,07	101,5	72,0	34,8	41,3	3-5	124,0
50	47,3	28-30	26,2	91,5	65,5	33,4	38,1	3-5	114,0
40	37,5	28-30	32,0	76,6	55,7	27,0	31,9	3-5	96,0
30	16,6	28-30	42,3	51,5	37,2	22,0	21,8	3-5	65,0



Полевые испытания необогащенного и обогащенного цеонака проводили на Гардабанской опытной станции овощеводства НИИ земледелия основных овощных культурах (томаты, капуста, лук, огурец, картофель, свекла, морковь и арбуз). Полученные результаты свидетельствуют о том, что необогащенный цеонак обеспечивает прибавку урожая в пределах 20-30%, а обогащенный - на 40-50%, с понижением себестоимости в среднем на 80-100 лари в расчете на тонну продукции.

Таким образом, из вышесказанного следует, что мелкие производители сельскохозяйственных продуктов без особых затруднений и больших расходов могут в любое время года изготовить и заправить цеонаком участок как до зяблевой вспашки, так и перед культивацией зяби. Норма внесения необогащенного цеонака 10-20 т/га, обогащенного - 3-5 т/га.

მ. ჰარღავა, ა. ჰარღავა, მ. ბამისონია, თ. ანდრონიკაშვილი

ახალი ხანგრძლივმოკმედი სასუქის შემწვა წვრილგლეხური და ვერმერული მუშრემობებისათვის

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაშრომში განხილულია ორგანულ-ცეოლითური სასუქის „ცეონაკის“ დამზადების ახალი ტექნოლოგია. ის გულისხმობს ახალ თხევად ნაჯელში ტუნის და საკვები ელემენტების შემცველობის დონის გათვალისწინებით, ბუნებრივი ცეოლითის და მინერალური სასუქების დიფერენცირებულ გამოყენებას.

ცნობილია, რომ ბუნებრივი ცეოლითი (კლინოპტილოლითი) პიდროფილური ადსორბენტია, ამის გამო თხევად ნაჯელთან გარკვეული პროპორციით შერევისას ის სწრაფად შთანთქავს ტუნს და წარმოქმნის უსუნო ფხვიერ მასას, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნეს სასუქად დამზადებიდან ერთი კვირის შემდეგ და რომელიც 1 ჰექტარზე 15-20 ტონის შეტანის შემთხვევაში ბოსტნეული კულტურების მოსავლიანობას ზრდის 25-30%-ით. ცნობილია ისიც, რომ უკეთესი შედეგი მიიღწევა ორგანული დი მინერალური სასუქის ერთობლივი გამოყენებით. ცდებით დამტკიცდა ისიც, რომ საკვები ელემენტების შემცველობის დონის გათვალისწინებით, მინერალური სასუქების დამატებით ცეონაკის გამდიდრების შემთხვევაში 1 ჰექტარზე შესატანი ნორმა მცირდება 3-5 ტონამდე და მოსავლიანობა ღიდეება 49-50%-მდე, რაც ორმაგად ზრდის მის რენტაბელობას.

წერილ გლეხურ და ფერმერულ მეურნეობებს უპრობლემოდ, ზედმეტი დანახარების გარეშე, შეუძლიათ ადგილზე დაამზადონ და წარმატებით გამოიყენონ აღნიშნული სასუქი ძირითადი განოიერების დროს ნიადაგში მზრალად ზენის ან მზრალის კულტივაციის წინ შეტანით.

ELABORATION OF A NEW PROLONGED-EFFECT FERTILISER FOR SMALL FARMS

Summary

In the present paper a new technology for preparation of the organic-zeolite fertiliser "Zeonak" is considered. It implies the differential utilisation of the natural zeolites and mineral fertilisers taking into account the humidity and contents of the nutritious elements in fresh manure.

It is known, that natural zeolite "Clinoptilolite" is a hydrophilic adsorbent, that is why when mixed with manure in the certain proportions it rapidly consumes the humidity and produces the odourless powder, which may be used as a fertilizer after one week. This fertilizer, when applied in amounts of 15-20 t. per hectare increases the productivity of vegetables by 25-30%. It is also known that better results are obtained if organic and mineral fertilizers are applied together. The laboratory research has proved that if mineral fertilizers are enriched by the "Zeonak", taking into consideration the volume of nutrient, the amount of the fertilizer to be applied to 1 ha is reduced to 3-5 tons and the productivity increases by 40-50%, which doubles the benefit.

Small farms may without any problems and/or additional costs produce the mentioned fertilizer on their sites and apply it successfully during the ploughing or soil cultivation.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, М. А. Кардава.* Природные цеолиты в земледелии, Тбилиси: Мецниереба, 1993.
2. *Н. И. Схиртладзе.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: ТГУ, 1991, с. 143.
3. *К. Реуце, С. Кирстя.* Борьба с загрязнением почвы. Москва: Агропромиздат, 1986, с. 126.
4. Почвоведение (Под редакцией профессора И. С. Кадричева). Москва: Агропромиздат, 1989, с. 141.
5. Агрохимия (Под редакцией Б. А. Ягодина) М.: Колос, 1982, с. 123, 574.
6. *М. П. Петухов, Е. А. Панова, Н. Х. Дубина.* Агрохимия и система удобрений. М.: Агропромиздат, 1985, с. 188.
7. *М. А. Кардава, Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили.* Сб. Применение клиноптилолитсодержащих туфов в растениеводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1988, с. 34-61.



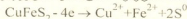
შპს 541.13:546.221,148,

ი. კახნიავშილი, ბ. აბლაძე, ბ. წურჭუჭია

ქალკოპირიტის სუსპენზიური ელექტროდის მუშაობის მექანიზმი ანოდური დაჟანგვისას

სამუშაოებში [1-3] ნაჩვენებია, რომ ელექტროქიმიური მეთოდით შესაძლებელია მრავალი სულფიდური მინერალის ვადამუშავება. განსაკუთრებულ ყურადღებას იქცევენ სამუშაოები, რომლებიც სულფიდური მინერალების ელექტროქიმიურ დაჟანგვას ან აღდგენას ახდენენ სუსპენზიური ელექტროდების გამოყენებით [4-7]. ამ სამუშაოებში დადგენილია, რომ ელექტროლიტთა ხსნარებში შეწონილი სულფიდური მინერალები დენმიმცვან ელექტროდთან კონტაქტისას განიცდიან პოლარიზაციას, რის შედეგად ადგილი აქვს ელექტროქიმიურ რეაქციებს.

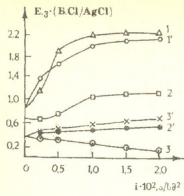
სპილენძისა და რკინის ერთდროულად შემცველ მნიშვნელოვან სულფიდურ მინერალს წარმოადგენს ქალკოპირიტი, რომელიც სხვა ქალკოგენიდების მსგავსად გახსნისას ელექტროქიმიურ თვისებებს ავლენს. სამუშაოებში [8-10] ნაჩვენებია, რომ ქალკოპირიტის სუსპენზიის შემცველი ელექტროლიტთა ხსნარების ანოდური დაჟანგვისას სპილენძის ანოდების ხარისხი დენის გამოყენების გარეშე პროცესებთან შედარებით -3-ჯერ იზრდება. ქალკოპირიტის ანოდური დაჟანგვა ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი ელექტროქიმიური რეაქციის თანახმად:



ცხადია, რომ ქალკოპირიტის სუსპენზიური ელექტროდის მუშაობის მექანიზმის შესწავლას პრინციპული მნიშვნელობა აქვს მისი ანოდური გახსნის პროცესის კანონზომიერების დადგენისათვის. სამუშაოს მიზანს შეადგენდა ქალკოპირიტის სუსპენზიური ელექტროდის მუშაობის მექანიზმის შესწავლა მისი ანოდური დაჟანგვის დროს.

ქალკოპირიტის სუსპენზიური ელექტროდის ანოდურ დაჟანგვას ვახდენდით მინის 0,5 ლ მოცულობის ცილინდრული ფორმის უჯრედში, რომლის ცენტრში მოთავსებული იყო პერქლორვინილის დიაფრაგმა. დიაფრაგმის შიგნით მოთავსებული იყო კათოდი და მინის სარეველას ლერძი, რომელიც დიაფრაგმის ქვეშ ანოდურ სივრცეში უზრუნველყოფდა ქალკოპირიტის სუსპენზიის ინტენსიურ მორევას. ანოდურ დენმიმცვანად გამოიყენებოდა გრაფიტი, ხოლო კათოდად სპილენძის ფორფიტა. კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა მანქანის სამთოგამამდიდრებელი კომბინატის მიერ წარმოებული ქალკოპირიტის კონცენტრატი, რომლის ქიმიური შემადგენლობაა (%): Cu - 15; Fe - 26,58; S - 30,90; Zn - 2,00; Si - 4,23.

ქალკოპირიტის სუსპენზიის ნაწილაკების ზომები შეადგენდა 0,2-0,25 მმ. სუსპენზიის პოტენციალის გაზომვას ვახდენდით პლატინისა და ქალკოპირიტის კონცენტრატისაგან დამზადებული ზონდების საშუალებით. შესაძარებელ ელექტროდად ვიყენებდით ნაჯერ ქლორ-ვერცხლის ელექტროდს. სამუშაოში პოტენციალის ყველა მნიშვნელობა მოცემულია ნაჯერი ქლორ-ვერცხლის ელექტროდის მიმართ. ელექტროლიტად გამოიყენებოდა 30გ/ლ H_2SO_4 -ის ("X4" კვალიფიკაციის) ხსნარი. პოტენციალებს ვზომავდით პოტენციოსტატ ПИ-50-1-ის საშუალებით.



ნახ. 1. გრაფიტის ანოდის (1, 1'), პლატინის (2, 2') და ქალკობირიტის (3, 3') ზონდების პოტენციალების დამოკიდებულება ანოდური დენის სიმკვრივისაგან 30 გ/ლ H_2SO_4 -ის ხსნარში; 1', 2' და 3' მრუდები ქალკობირიტის სუსპენზიის თანაობისას ($\text{C}_{\text{CuFeS}_2} = 60 \text{ გ/ლ}$) ხსნარის ტემპერატურა 25°C

ნახ. 1-ზე ნაჩვენებია ანოდური დენმიმცვანის (1), პლატინის (2) და ქალკობირიტის (3) ზონდების პოტენციალის სიდიდეების დამოკიდებულება ანოდური დენის სიმკვრივისაგან. ნახაზიდან ჩანს, რომ უსუსპენზიო ხსნარში ანოდური დენმიმცვანისა და პლატინის ზონდის პოტენციალების დამოკიდებულებას ანოდური დენის სიმკვრივისაგან პრაქტიკულად მსგავსი ხასიათი აქვთ. კერძოდ, ანოდური დენის სიმკვრივის გაზრდისას $1 \cdot 10^{-2}$ ა/სმ²-მდე მისი პოტენციალი იზრდება +2,2 ვ-მდე და დენის სიმკვრივის შემდგომი გაზრდა მასზე გავლენას არ ახდენს. პლატინის ზონდის პოტენციალის მნიშვნელობა იზრდება ანოდური დენის სიმკვრივის გადიდებით 0,5 $\cdot 10^{-2}$ ა/სმ²-მდე და ლებულობს +1,1 ვ მნიშვნელობას, რომელიც არ იცვლება ანოდური დენის სიმკვრივის გადიდებით $2 \cdot 10^{-2}$ ა/სმ²-მდე. პლატინის ზონდის ნაცვლად ქალკობირიტის ზონდის შეტანისას სურათი იცვლება. ანოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით ქალკობირიტის ზონდის პოტენციალი იღებს ნაკლებად დადებით მნიშვნელობებს, ვიდრე მას ჰქონდა ხსნარში დენის გატარებამდე. კერძოდ, ანოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით 0-დან $2 \cdot 10^{-2}$ ა/სმ²-მდე ქალკობირიტის ზონდის პოტენციალი იცვლება +0,380 ვ-დან +0,180 ვ-მდე. ხსნარში ქალკობირიტის სუსპენზიის დამატებისას პლატინის ზონდი იღებს ნაკლებად დადებით მნიშვნელობას, ვიდრე მას ჰქონდა უსუსპენზიო ხსნარში (მრუდი 2') და პრაქტიკულად უმნიშვნელოდ იცვლება ანოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით. ქალკობირიტის ზონდის პოტენციალის დამოკიდებულებას ანოდური დენის სიმკვრივისაგან განსხვავებული ხასიათი აქვს. იგი იღებს დადებით მნიშვნელობას, ვიდრე მას ჰქონდა ხსნარში დენის გატარებამდე (მრუდი 3').

პლატინისა და ქალკობირიტის ზონდებზე პოტენციალწარმომქმნელი რეაქციების ბუნების დადგენის მიზნით ხსნარში შეგვყავდა Fe^{2+} და Cu^{2+} იონები მათი სულფატების სახით. ცდებმა გვიჩვენა, რომ Cu^{2+} იონების დამატებები ხსნარში არ იწვევენ ზონდების პოტენციალების ცვლილებას, მშინ როდესაც Fe^{2+} იონების დამატებები იწვევენ მათი პოტენციალების ისეთსავე ცვლილებას, როგორსაც ადგილი ჰქონდა ქალკობირიტის სუსპენზიის არსებობისას. ეს ფაქტი მიუთითებს იმაზე, რომ ქალკობირიტის სუსპენზიის დაქანგვისას ადგილი აქვს ხსნარში Fe^{2+} იონების წარმოქმნას და პლატინის ზონდზე სისტემის $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$ თანგვა-აღდგენითი პოტენციალის რეალიზაციას. ამ მოსაზრების სისწორეს ადასტურებს ის, რომ პლატინის ზონდის პოტენციალი ახლოსაა სისტემის $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+}$ სტანდარტულ თანგვა-აღდგენითი პოტენციალის სიდიდესთან $-\text{E}_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0} = +0,77$ ვ (წყალბადის ელექტროდის მიმართ) [11]. ანოდური დენის სიმკვრივისაგან დამოკიდებულებით პლატინის ზონდის პოტენციალის ცვლილების განსხვავება ქალკობირიტის ზონდის პოტენციალის ცვლილებისაგან უსუსპენზიო ხსნარში შეიძლება აიხსნას ანოდიური შედგენილობის ცვლილებით და ქალკობირიტის ზონდის ზედაპირზე მიმდინარე ელექტროქიმიური პროცესებით.



ქალკობირიტის სუსპენზიის ხსნარში ქალკობირიტის ზონდის პოტენციის უფრო დადებითი მნიშვნელობისაგან გადახრა ანოდური დენის სიმკვრივის გაზრდას იწვევს. ჩვენი აზრით, გამოწვეული უნდა იყოს სუსპენზიის ნაწილაკების პოლარიზაცია ანოდურ დენმიმკვანთან შეჯახების შედეგად და მათი შემდგომი კონტაქტით ზონდთან. ამ მოსაზრების შესამოწმებლად ჩავატარეთ შემდეგი ექსპერიმენტი: უსუსპენზიო ხსნარში ანოდურ დენმიმკვანთან შეხებაში მოგვეყვდა ქალკობირიტის ზონდი. ამ დროს ეს უკანასკნელი იღებდა დენმიმკვანის პოტენციას. გარკვეული დროის შემდეგ (1-2 წთ) ანოდურ დენმიმკვანს ვამორებდით ზონდს. ეს უკანასკნელი მომენტალურად იღებდა თავის პირვანდელ მნიშვნელობას. ხსნარში ქალკობირიტის სუსპენზიის შეტანისას ქალკობირიტის ზონდის ანოდიდან მოშორების შემდეგ მისი პოტენციალი არ უბრუნდებოდა საწყის მნიშვნელობას და დროში ინარჩუნებდა პოტენციალის უფრო დადებით მნიშვნელობებს. ეს ექსპერიმენტალური მონაცემები, ჩვენი აზრით, ადასტურებს იმ ფაქტს, რომ ქალკობირიტის ანოდურ დაქანგვას ადგილი აქვს არა მხოლოდ ანოდურ დენმიმკვანთან კონტაქტისას, არამედ მისგან მოშორების შემდეგაც ხსნარის მოცულობაში. ამის გამო ქალკობირიტის სუსპენზიის ანოდური დაქანგვის სიჩქარე მოცულობითი შედგენილობის ხსნარში აღემატება დენის გარეშე გახსნის სიჩქარეს. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ანოდურ დენმიმკვანზე გარდა სუსპენზიის დაქანგვას ადგილი აქვს დამქანგველების Q და Fe^{+2} იონების წარმოქმნას, რომლებიც ასევე აჩქარებენ ხსნარის მოცულობაში ქალკობირიტის სუსპენზიის გახსნის პროცესს, რომელიც თავის მხრივ ელექტროქიმიური ბუნებისაა [3].

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

შემოსულია 08.06.1998

И. Б. КАХНИАШВИЛИ, Г. Р. АГЛАДЗЕ, Г. С. ЦУРЦУМИЯ

**МЕХАНИЗМ РАБОТЫ ХАЛЬКОПИРИТНОГО
СУСПЕНЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ АНОДНОМ
РАСТВОРЕНИИ**

Резюме

Исследован механизм работы суспензионного электрода из маднелульского халькопиритного концентрата при его анодном растворении в 30 г/л H_2SO_4 с помощью зондов из платины и халькопирита.

На основе полученных экспериментальных данных высказано предположение, что анодное растворение халькопиритного суспензионного электрода происходит не только при контакте с анодным токоподводом, но и в объеме раствора.

THE BEHAVIOR OF THE SUSPENSION ELECTRODE DURING ANODIC DISSOLUTION

Summary

The anodic dissolution of the suspension electrode made of Madneuli chalcopyrite concentrate in 30 g l.⁻¹ H₂SO₄ solution was investigated using platinum and chalcopyrite probes.

The experimental results suggest that the anodic dissolution of the chalcopyrite suspension electrode occurs not only when the electrode comes into contact with the current fiddler but also in solution.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. *Огородников Ю. И., Пономарева Е. И.* Электровыщелачивание халькогенидных материалов. Алма-Ата: Наука, 1983, с. 175.
2. *Сабаური Г. Н., Агладзе Т. Р., Субботина Е. А.* Защита металлов, 1987, XXIII, 2, с. 298-301.
3. *Авдохин В. М., Абрамов А. А.* Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М.: Недра, 1989, с. 231.
4. *Wright I. K.* Proces and chemical engineering, 1973, v. 26, 6, p.9-12.
5. *Wright I. K.* Bull. Aust. Miner. Dev. Lab, 1971, 12, p.47-73.
6. *Starkovic Z. D.* SFRY, 1984, 37, p.3-7.
7. *Лосев А. В., Петрий О. А.* Электрохимия, 1979, т.14, с. 120-167.
8. *Кахтанишвили И. Б., Шенгелия Дж. Г., Агладзе Р. И.* III Всесоюз. совещание по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Тез. докл., Караганда, 1986, с. 206.
9. *Агладзе Р.И., Шенгелия Дж.Г., Кахтанишвили И.Б.* Способ совместной переработки марганцевых и медных руд. АС СССР N1435638, 1988, БИ. 1988, 41, с. 93-48.
10. *Кахтанишвили И. Б.* Дисс. канд. техн. наук, 1991, Тбилиси, ИНЭХ.
11. Справочник по электрохимии (под ред. А. М. Сухотина), Л.: Химия, 1981, с. 124.

УДК 541.15

Н. А. РАЗМАДЗЕ, Р. Г. ТУШУРАШВИЛИ

ОЗОННАЯ ОЧИСТКА ЦИАНОСODЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД П/О "АЗОТ" (Г. РУСТАВИ)

Сообщение II

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИАНИД-ИОНОВ И ПРИСУТСТВИЯ СИЛИКАГЕЛЯ НА ОЗОНОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИАНИДОВ

Работа является продолжением исследований по очистке заводских сточных вод (СВ) п/о "Азот" - г. Рустави, содержащих простые цианиды высокой концентрации ~5 г/л, с использованием озона [1].

Методика эксперимента и обоснование выбора озона в качестве реагента-окислителя приведены в сообщении I.

Влияние концентрации цианид-ионов на процесс озонолитического окисления цианосодержащих СВ п/о "Азот" было изучено в пределах концентраций 0,63 - 5,26 г/л. Данные этой зависимости представлены на рис. 1 и в табл. 1.

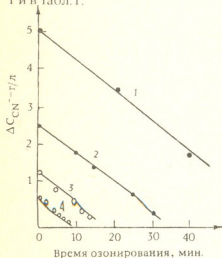


Рис. 1. Зависимость озонолитического окисления цианосодержащих производственных стоков от концентрации цианид-ионов (скорость потока ОКС - 0,125 л/мин, V раствора - 50 мл, Ø сопла - 36 мм, h столба раствора - 50 мм); 1 - 5 г/л; 2 - 2,5 г/л; 3 - 1,3 г/л; 4 - 0,6 г/л.

Из рис. 1 видно, что кинетические кривые окисления цианид-ионов до цианатов для всех исследуемых концентраций носят линейный характер, а рассчитанная величина тангенса угла наклона прямых окисления для всех случаев имеет одно и то же значение.

Расчет расхода озона в пределах исследуемых концентраций цианид-ионов с учетом погрешности эксперимента показывает (табл. 1), что на один моль цианид-ионов расходуется ~1,1 моль озона. Эти данные находятся в согласии с данными предыдущей работы [1]. Завышенные значения расхода озона - 3,10 и 1,65 моль на один моль цианид-ионов для концентраций 0,71 и 1,33 соответственно (табл. 1), объясняются малой концентрацией цианид-ионов и большим временем озонирования - 15 минут. Для этих двух концентраций (из всех приведенных) процесс окисления заканчивается за время, меньшее, чем 15 минут.

Расход озона по экспериментальным данным окисления производственных цианосодержащих сточных вод

Количество CN ⁻ -ионов в р-ре, г/л		Расход озона на 1 моль CN ⁻ , моль	Примечание
исходный	озонированный		
0,71	0	3,10*	Время озонирования - 15 мин, V раствора - 18 мл, h столба р-ра - 5 см, Ø сосуда - 16 мм, * - объяснение в тексте
1,33	0	1,65*	
1,96	0	1,12	
2,60	0,45	1,02	
3,22	1,20	1,09	
3,89	2,00	1,15	
4,50	2,28	0,99	
5,26	3,48	1,24	

Полученные данные позволяют утверждать, что процесс окисления цианидов до цианатов протекает с постоянной скоростью и не зависит от концентрации цианид-ионов.

Расчитанное значение расхода озона на один моль цианидов указывает на то, что, независимо от разбавления, процесс окисления цианидов до цианатов протекает по одному и тому же механизму.

Что касается механизма озонолитического окисления цианид-ионов, по нашим предварительным данным, предпочтение отдается OH⁻ - радикалам. В пользу этого предположения указывает тот факт, что цианосодержащие СВ п/о "Азот" имеют щелочную среду (pH~11,75), в которой, считается общепринятым, гидроксид-ионы оказывают каталитическое воздействие на процесс саморазложения озона с генерацией OH⁻-радикалов по реакции:



Образующиеся озонид-ионы могут диссоциировать, также генерируя OH⁻-радикалы:



OH⁻-радикалы, образующиеся по этим реакциям, могут принимать участие как в процессах окисления, так и в других рекомбинационных процессах.

Установление механизма окисления цианид-ионов до стабильных продуктов является темой наших дальнейших исследований.

Одним из лимитирующих кинетических факторов, влияющих на окисление цианидов озоном, является поверхность соприкосновения реагирующих частиц.

Одной из дополнительных возможностей увеличения контакта озона с цианид-ионами, кроме исследованных ранее (пористость барботера, диаметр сосуда), является загрузка реактора сыпучими материалами - песком, маршалитом, силикагелем и др. В данной работе силикагель был использован по двум причинам: во-первых - для увеличения поверхности соприкосновения,

и во-вторых - для уменьшения "проскока" озона в силу высокой адсорбционной способности силикагеля. Озон адсорбируется в значительно большей степени, чем кислород, а адсорбированный озон намного стабильнее газообразного или жидкого [2].

По полученным экспериментальным данным, увеличение высоты столба (h) силикагеля при прочих одинаковых условиях - скорость потока озонкислородной смеси (ОКС), объем раствора и концентрация цианид-ионов до определенного значения приводит к увеличению скорости процесса окисления (рис. 2, 3). Увеличение скорости окисления цианидов относительно их скорости окисления в отсутствие силикагеля можно объяснить увеличением поверхности соприкосновения за счет силикагеля. При малых значениях h поверхность силикагеля с адсорбированным озоном мала, и скорость насыщения раствора озоном, а следовательно, и скорость окисления цианид-ионов, превосходит скорость адсорбции озона.

Дальнейшее увеличение высоты столба силикагеля до 30 см приводит к резкому уменьшению скорости процесса после 20 минут озонирования (рис. 3, кривая 3). После же 60-ти минут процесс протекает со скоростью, даже меньшей, чем в отсутствие силикагеля. Следует заметить, что "проскока" озона, как и во всех случаях с силикагелем, не наблюдается на протяжении всего процесса окисления (115 мин), тогда как в отсутствие силикагеля он имеет место уже на 7-10-й минуте.

Отсутствие "проскока" озона с одновременным уменьшением скорости процесса указывает на увеличение поверхности силикагеля с адсорби-

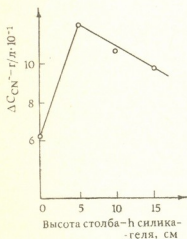


Рис. 2. Влияние высоты столба силикагеля (h) на окисление производственного раствора цианида натрия озоном (скорость потока ОКС - 0,1 л/мин, V раствора - 50 мл, \varnothing сосуда - 16 мм, время озонирования - 20 мин)

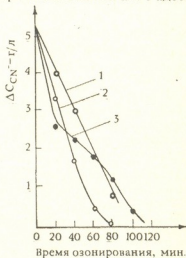


Рис. 3. Влияние высоты столба силикагеля на характер кривых окисления цианид-ионов (скорость потока ОКС - 0,1 л/мин, V раствора - 50 мл, \varnothing сосуда - 22 мм) 1 - без силикагеля; 2 - h силикагеля - 15 см; 3 - h силикагеля - 30 см.



როვანყმ ოზონმ. სტაბილყნყმ ჯე ადსორბირივანყმ ოზონა
 ($K_{ადსორბიცი} > K_{დესორბიცი}$) პრივოდიტ კ ომყნყმნიუ სკორიტი ნასყნიტყმ ოზონა
 რაქტორა ოზონმ ი, კაკ სლედყმყნი ეტო, სკორიტი ოკილყნი ციანიდ-იონოვ
 პადაეტ.

იზ ყმყმუკაზივანყმ სლედყმ, ყმ ოფყმტ სილიკაგელა, კაკ სრედყმთა
 ოვილყნიტი პოვერყნიტი სოპრიკოსნოვენი, ნაბლყდაეტ დო ოპრედელენი
 ჯნიყნი ოვიტყ სოლბა, ოყმე კოტოროღო დეიქტყმე სილიკაგელა
 ომყნყმნეტყმ ი დადე სვიდოტყ ნა ნეტ ჯი სყმტ ოვილყნიტი ადსორბიცი ოზონა
 ნა ნემ.

პრედპოლყმენი ო ოვიმყმნიტი ომყნყმნიტი რასყმდ ოზონა ჯი სყმტ ო
 ხორიყმ ადსორბიციონი სპოსობნოტი ნა სილიკაგელა, ა ოქოდა ი
 პროლონგიროვანი დეიქტყმე რაქტორე, კაკ პოკაზილყმ ექსპერიმენტი, ნე
 ოპრავილყმე სილყ ოვიკოტი სტაბილყნყმ ადსორბირივანყმ ოზონა.

ინსტიტუტი ნეორგანიკიყმი ხიმი
 ი ელექტროხიმი იმ. რ. ი. აგლადე ან გრყნი

პოსტყმილ ო6.07.1998

ბ. რაყმადე, რ. თყმუშარაყმნილი

ა. რუსთაყმის ს/ბ „აზოტის“ ციანყმეზმცეველი ჩამოღინარე ყყლყმის
 ჯაყმენდა ოზონის სავშალყმით

ციანიდ-იონოვის კოცეპტრაციის და სილიკაგელის ჯამოღენის ჯამოკვლყმე
 ციანიდოვის ოზონოლიტურ დაყმანყმე

რ ე ზ ი უ მ ე

დადგინდა, რომ დაყმნგვის პროცესი არ არის დამოკიდებული ციანიდ-იონოვის
 კონცენტრაციოზე, ჯაგრამ დამოკიდებულია ამ სისტყმეში არსებულ სილიკაგელზე.

ციანიდ-იონოვის დაყმნგვის კინეტიკური მრუდების სწორბაზოვანი ხასიათი
 დაბრის კუთხის ტანგენსის მუდმივი მნიშვნელობით და ციანიდ-იონოვის ერთ მოლზე
 ოზონის ხარყმის ერთიდაიგივე მნიშვნელობა მიუთითებს იმაზე, რომ ციანიდების
 ყმნგვის პროცესი შესწავლილი კონცენტრაციის ფარგლებში (0,63 - 5,26 გ/ლ)
 მიმდინარეობს მუდმივი სიქარით.

სილიკაგელის, როგორც შეყმების ჯედაპირის ჯაზრდის ფაქტორის, ჯავლყნა
 მოქმედებს მისი სვეტის სიმაღლის ჯარყვეულ მნიშვნელობამდე. სვეტის სიმაღლის
 შემდგომი ჯრდა სილიკაგელის მაღალი ადსორბიციული უნარისა და მასზე
 ადსორბირებული ოზონის სტაბილყრობის ჯამო ამცირებს ციანიდების ყმნგვის
 პროცესის სიქარეს.

OZONE PURIFICATION OF THE CYANIDE-CONTAINING SEWAGE OF RUSTAVI PRODUCTION ASSOCIATION "AZOT"

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CYANIDE-ION
CONCENTRATION IN THE PRESENCE OF SILICAGEL
ON OZONOLYTIC OXIDATION OF CYANIDES

S u m m a r y

The dependence of cyanide oxidation on the cyanide-ion concentration and the silicagel presence has been studied.

It is established that oxidation of cyanid-ions does not depend on concentration, but depends on the presence of silicagel in the system.

The linear character of kinetic curves of cyanide-ions oxidation with constant slope and the invariable value of ozone consumption per 1 mole cyanide-ions indicates that the oxidation process proceeds with constant rate in the concentration region under study (0,63 - 5,25 gr/l).

The influence of silicagel as the factor of the increase of contact surface has an effect up to a definite value of its column height. The further growth of the column height decreases the rate of cyanide oxidation process because of high adsorbility of silicagel and stability of ozone adsorbed on its surface.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Размадзе Н. А., Тушурашвили Р. Г. Известия АН Грузии, сер. хим., 1998, т. 24, N1-4, с. 164-169.
2. Разумовский С. Д., Раковски С. К., Шопов Д. М., Заиков Г. Е. Озон и его реакция с органическими соединениями. Изд. Болгар. АН, София, 1983.

რ. ლუნაშვილი, მ. ძმინაშვილი

მანგანუმის ქანგაულის კონცენტრაციიდან ელემენტარული მანგანუმის დიოქსიდის წარმოების ზოგიერთი მაჩვენებლის გაუმჯობესება

ქიათურის მანგანუმის ქანგაული კონცენტრაციიდან ელემენტარული მანგანუმის დიოქსიდის (მმლ) წარმოებისას სააქციო საზოგადოება „აზოტში“ მყარი ნარჩენის სახით მიღება მანგანუმიანი შლამი, რომელიც 14-18% მანგანუმს შეიცავს, დღემდე მას გამოყენება არა აქვს. მანგანუმის მაღალი დანაკარგები შლამების სახით ზრდის ნედლეულის ხარჯს წარმოებულ პროდუქტზე და, შესაბამისად, ამცირებს წარმოების ეკონომიკურ მაჩვენებლებს. ეს გარემოება განსაზღვრავს შლამებიდან მანგანუმის დაბატობით ამოწვევლის აუცილებლობას.

მანგანუმით მდიდარი ნარჩენების მიღება განპირობებულია მოქმედი ტექნოლოგიური რეგლამენტით. იგი ითვალისწინებს შემდეგ ოპერაციებს: მანგანუმის ქანგაული კონცენტრატის აღდგენას აზოტ-წყალბადის ნარევის არეში, რომლის შემდეგ მიღებული მანგანუმის კონცენტრატი შეიცავს, გარდა Mn(II) ოქსიდისა, Mn(III) და Mn(IV) ოქსიდებს; აღდგენილი კონცენტრატის გამოტუტვას გოგირდმჟავას წყალხსნარით; გამოტუტვის შემდეგ სუსპენზიის განეიტრალებას იმავე მანგანუმის აღდგენილი კონცენტრატით მინარევი იონებისაგან გაწმენის მიზნით. გამოტუტვის და ნაწილობრივ განეიტრალების ოპერაციების დროს MnO ურთიერთქმედებს H_2SO_4 -თან; მანგანუმის სხვა ოქსიდები არსებულ პირობებში არ იხსნება და რჩება მყარ ფაზაში, რომელიც მმლ-ის წარმოების მყარ ნარჩენს წარმოადგენს. ცხადია, მანგანუმიანი შლამებთან დაკავშირებული პრობლემები მოიხსნება, თუ განხორციელდება გამოტუტვის და განეიტრალების სტადიებზე მანგანუმის აღდგენილი კონცენტრაციიდან მანგანუმის ამოწვევლა მისაღები ტექნოლოგიური და ეკონომიკური მაჩვენებლებით. ამისათვის აუცილებელია ცვლილებების შეტანა მმლ-ის წარმოების ტექნოლოგიურ სქემაში.

მმლ-ის წარმოების მაჩვენებლების გაუმჯობესების მიზნით, გამოტუტვის სტადიაზე სარეაქციო არეში შეტანილი $FeSO_4$, რომლის აღმდგენი უნარი MnO_2 -ის მიმართ კარგადაა ცნობილი [1], გამანეიტრალებლად გამოყენებულ იქნა ქიათურის მანგანუმის დაბალხარისხიანი კარბონატული კონცენტრატი – აგლომადანი.

კვლევები ჩატარდა სს „აზოტში“ აღდგენილი მანგანუმის კონცენტრატის სინჯზე, რომელიც შეიცავდა (%): Mn 55,19; MnO_2 2,70; SiO_2 10,20; Al_2O_3 1,80; Fe_2O_3 2,33; BaO 1,24; CaO 3,45.

აგლომადანის სინჯის შედგენილობა იყო (%): Mn 14,38; MnO_2 2,55; SiO_2 16,87; CaO 9,83; Fe_2O_3 3,10.

კვლევის მეთოდი აღწერილია [2].

მანგანუმის აღდგენილი კონცენტრაციიდან ხსნარში მანგანუმის ამოწვევლის მიზნით, გამოტუტვის პროცესის ოპტიმალური პირობების დასადგენად, კვლევები ჩატარდა თანაფარდობის დასაზუსტებლად მანგანუმის აღდგენილ კონცენტრატსა



და რკინის (II) სულფატსა და გოგირდმჟავას შორის. როგორც მოსალოდნელი იყო, $FeSO_4$ -ის და H_2SO_4 -ის ხარჯითი კოეფიციენტები დამოკიდებულია კონცენტრაციაზე. მათი შემცველობა იცვლება MnO -ის დაქანვის შედეგად, რასაც ადგილი აქვს მანგანუმის ალდგენილი კონცენტრატის პაერზე დაყოვნებისას. შესწავლილ იქნა ტემპერატურის გავლენა მორევის ინტენსივობისას $Re-70000$. მყარი და თხევადი ფაზების წონითი თანაფარდობა მიხლავებული იყო იმ სიდიდესთან, რაც არის მიღებულ მმლ-ის წარმოებაში სს „აზოტში“.

დადგენილ იქნა გამოტუტვის ოპტიმალური პარამეტრები სუსპენზიის დინების ზომიერად განვითარებული ტურბულენტობის პირობებში: ტემპერატურა $35 \pm 50^\circ C$; რკინის (II) სულფატის ხარჯი 0,1-0,24 კგ/კგ მანგანუმის ალდგენილ კონცენტრატზე; გოგირდმჟავას ხარჯი 0,08-0,18 კგ/კგ მანგანუმის ალდგენილ კონცენტრატზე; ხანგრძლივობა 150-160 წუთი. ასეთ პირობებში ხსნარში გადადის მანგანუმის 99%. გამოტუტვის ხანგრძლივობის შემცირება შესაძლებელია პროცესის განხორციელებისას სამრეწველო აპარატებში, რომელთა მომრევი მოწყობილობები უზრუნველყოფენ ძლიერ ტურბულენტურ დინებებს.

კონცენტრატის გამოტუტვის შედეგად მიღებული $MnSO_4$ -ის მჟავური ხსნარი ($C_{H_2SO_4} = 5-8$ გ/ლ) მინარეგების სახით შეიცავს $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ იონებს. ამ იონებისაგან გასაწმენდად ხსნარის განეიტრალება ხდება აგლომადნით. მისი ხარჯი შეადგენს 3 კგ/კგ გოგირდმჟავაზე. ოპტიმალური ტემპერატურის, $80-85^\circ C$ -ის პირობებში მინარევი ელემენტების სულფატების სრული პიდრობიონისათვის საჭიროა 10-15 წუთი. ალგომადნიდან მანგანუმის ამოწვილის ხარისხი დამოკიდებულია პროცესის ხანგრძლივობაზე და 35-45 წუთში აღწევს 84%. მანგანუმის ალდგენითი კონცენტრატის ერთეულ წონაზე იხარჯება აგლომადნის 5,0-5,5 წონითი ნაწილი. იმავე პირობებში მყარი ფაზის გამოსავალი არის 85-87%. ამ უკანასკნელის ტენიანობა განაპირობებს $MnSO_4$ -ის დიდი რაოდენობით დანაკარგებს. მისი შემცირება შესაძლებელია ნალექის გარეცხვით და ნარეცხი წყლების შეზრუნებით წარმოების ციკლში.

გამოტუტვისა და განეიტრალების ოპერაციების ოპტიმალურ რეჟიმში ჩატარების შედეგად მიღებული სუსპენზიები იფილტრება კოაგულანტების დამატების გარეშე.

წინასწარი მონაცემებით მყარი ნარჩენების გამოყენება შესაძლებელია სილიკატურ მრეწველობაში.

ამრიგად, მანგანუმის ალდგენილი კონცენტრატის გადამუშავების წარმოდგენილი პრინციპული ტექნოლოგიური სქემით იზრდება კონცენტრატად მანგანუმის ამოწვილის ხარისხი, გამოირიცხება მანგანუმშემცველი მყარი ნარჩენების წარმოქმნა მანგანუმთან შლამების სახით, მცირდება ძვირადღირებული ნედლეულის ხარჯი მმლ-ის წარმოებაზე, გამოყენებას პოულობს მანგანუმის იაფფასიანი კარბონატული კონცენტრატი და, საბოლოოდ, შესაძლებელი ხდება მანგანუმშემცველი ნედლეულის უნარჩუნოდ გადამუშავება არსებულ წარმოებასთან შედარებით მაღალი ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებლებით.

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

შემოსულია 30.03.1998



**УЛУЧШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДСТВА
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ МАРГАНЦА ИЗ МАРГАН-
ЦЕВЫХ ОКИСНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

Резюме

С целью улучшения технологических и экономических показателей производства электролитической двуокиси марганца из чиатурского марганцево-окисного концентрата на стадиях выщелачивания и нейтрализации применяются сульфат железа (II) и низкосортный марганцевый карбонатный концентрат. Установлены оптимальные параметры этих стадий.

На основании полученных результатов разработана принципиальная технологическая схема, которая обеспечивает безотходную переработку сырья.

R. DUNDUA, M. DZIDZIKASHVILI

**IMPROVEMENT OF SOME PARAMETERS IN THE PRODUCTION
OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE FROM THE MANGANESE
OXIDIC CONCENTRATE**

Summary

The iron (II) sulphate and manganese low-grade carbonate concentrate is used at the stages of leaching and neutralization to improve the technological and economic factors in the production of electrolytic manganese dioxide from Chiatura oxidic concentrate. Optimal parameters for these stages are established.

On the basis of the obtained results a principal technological scheme that provides waste-free processing of raw materials is worked out.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Дундуа Р. Г., Доброхотов Г. Н., ЖПХ, 1982, 8, 1831-1835.
2. დუნდუა რ., აღნიაშვილი გ. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1999, 25, 1-2, 151-154.



მეცნიერების ინტერდიპლინარობა

შპს 631.8:54(09)

ნ. გალათაშვილი, ა. ლომიძე, რ. ცინცაბერიშვილი,
ძ. ძოჭიაშვილი

ცნობები ნიადაგის განაყოფიერების შესახებ ძველ საქართველოში

პირველი მოსაზრებები მეცნარეთა მიწისმოქმედების შესახებ გამოქვეყნდა მე-16 საუკუნეში აღორძინების ეპოქის ფრანგი მეცნიერის ბერნარ პალისის მიერ [1, გვ. 26]. მოგვიანებით ნიადაგის ნაყოფიერების მეცნიერულ შესწავლას ევროპაში საფუძველი ჩაეყარა XVIII-XIX საუკუნეებში ვალერიუსის, ბუენგოს, თეიერის, ლიბხის, თეოდორ დე სოსიურის და სხვათა შრომებით. თითქმის იმავე პერიოდში რუსეთში აღნიშნული საკითხების ირგვლივ მეცნიერული აზრის ჩამოყალიბება ემყარება ლომონოსოვის, ბოლოტოვის, ნარტოვის, კომოვის და სხვათა შეხედულებებს [1, გვ. 19-22].

საქართველოს სხვადასხვა კუთხის ნიადაგების დახასიათებამ მათი ნაყოფიერების მიხედვით XVIII საუკუნეში ასახვა ჰპოვა ვახუშტი ბატონიშვილის ნაშრომში „აღწერა სამეფოსა საქართველოსა“ [2, გვ. 292-293]. XIX საუკუნეში მიწის განაყოფიერებისათვის სხვადასხვა საშუალებების გამოყენებას მიეძღვნა ოქრომქედლოშვილის, სულხანიშვილის, ჯორჯაძის, წინამძღვრიშვილის, პროფესორ პეტრიანიშვილის და სხვათა შრომები [3, გვ. 7].

ექვეყარემა, რომ საქართველოში გატილებით აღრე უნდა ჰქონოდათ გარკვეული წარმოდგენა ბუნებრივ სასუქებზე და მათი გამოყენების აუცილებლობაზე. ამგვარი ცოდნის შექმნას განაპირობებდა მიწათმოქმედების განვითარების შედეგად მიღებული გამოცდილება.

ზოგადი წარმოდგენა აღნიშნული საკითხების შესახებ შეიძლება შევიქმნათ ჩვენამდე მოღწეულ ზოგიერთ ლიტერატურულ წყაროში დაცული ცნობების და აგრეთვე არქეოლოგიური და ეთნოგრაფიული მასალების განხილვის საფუძველზე. ამ მხრივ ერთ-ერთი პირველთაგანია მონაცემები, რომლებსაც ვხვდებით თქმულებაში არგონავტების მოგზაურობის შესახებ. ამ ლეგენდის ზეპირსიტყვიერი ვარიანტი შეიქმნა ძველ საბერძნეთში ძვ. წ. II ათასწლეულის მეორე ნახევარში. თქმულების თანახმად კოლხთა მეფის ძლიერების სიმბოლო მიწათმოქმედება იყო და ამიტომაც იგი ოქროს საწმისის მოსაპოვებლად მოსულ ბერძენთა წინამძღოლს იარაღით კი არ ებეჭებოდა, არამედ ხენა-თესვამი გამოიწვევს [4, გვ. 65]. ძველ კოლხეთში მიწათმოქმედების მაღალი დონის დამადასტურებელია არქეოლოგიური გათხრების შედეგად აღმოჩენილი სასოფლო-სამეურნეო იარაღები და სხვა მასალები [4, გვ. 55].

ძვ. წ. V საუკუნეში ბერძენი ისტორიკოსის ჰეროდოტეს ცნობით კოლხეთში მოჰყავდათ სელი და მას ისევე ამუშავებდნენ, როგორც ვეგეტალები [5, გვ. 73]. კოლხეთში სელის, კანაფის, ცვილის და ფისის დამუშავების შესახებ თავის „გეოგრაფიაში“ მოგვითხრობს ბერძენი ისტორიკოსი და გეოგრაფი სტრაბონი (ძვ. წ. 64/63 – ახ. წ. 23/24). იგი განსაკუთრებით აღნიშნავს იმ გარემოებას, რომ კოლ-



ხეთში „სეღის გადაშუშავება განთქმულიც კი ყოფილა და იგი ქვეყნის გარდასა
გაჭკონდათ“ [6, გვ. 124]. ამავ თხზულებაში მოყვანილი ცნობის თანახმად დასაშუა
ლეთ საქართველო ნაყოფიერი ქვეყანა იყო და კეთილი ნიადაგი ჰქონდა. სტრუა
ნის აზრით იბერნი და მათი მქობელი ალბანელები კურთხეული ქვეყნის პატრონ-
ნი იყვნენ. ალბანეთის ნიადაგი იმდენად ნაყოფიერი ყოფილა. რომ ხის მარტოვი
სახენელით ნათესი ყანა დიდ მოსავალს იძლეოდა. ივანე ჯავახიშვილის აზრით ეს
ცნობა შეიძლება მივიჩნიოთ კოლხეთის და იბერიის ნიადაგების ნაყოფიერების და-
მახასიათებლად [2, გვ. 379].

განვითარებული მიწათმოქმედების პირობებში ქართველ მკურნებს შეუმჩნევე-
ლი არ დარჩენოდა ის, რომ მრავალჯგონის დამუშავებული ნიადაგი კარგავს ნაყოფი-
ერებას, მკლველდება, ხოლო ნაყლის შეტანის შემდეგ მიწა ნაყოფიერი ხდება, ფხვი-
ერდება, ადვილდება მისი ხვნა, მცენარეც კარგად ვითარდება და მოსავალიც ბევ-
რად მეტე მოდის. ნაყლის გამანაყოფიერებელი თვისებები მეცნიერებმა ახსნეს მანში
ფოსფორის, აზოტის, კალიუმის, კირის და ორგანული ნივთიერებების შემცველო-
ბით [7, გვ. 25]. მიწათმოქმედებაში სასუქების გამოყენებას თევრმა „ქიმიური მი-
წათმოქმედება“ უწოდა [1, გვ. 20].

ძველი ქართული წერილობითი ძეგლებიდან ყველაზე ადრეულ ცნობას ვენა-
ხის ნიადაგის განაყოფიერების შესახებ ვხვდებით V საუკუნის თხზულებაში „პეტ-
რე იბერის ტხოვრება“. ამ წყაროს მონაცემებით „ქვიშიანი და მწირი“ ნიადაგი წმინ-
დანის ლოცვა-კურთხევის შემდეგ ნაყოფიერი გახდა და ყურძნის უხვ და ხარისხიან
მოსავალს იძლეოდა [8, გა. 167].

მიწის განაყოფიერების ხალხური მეთოდებიდან დღესაც ერთ-ერთი უმნიშვნე-
ლოვანესია ნიადაგის გაპატოვება. ცხადია, რომ საქართველოში ნაყლის და სხვა
ბუნებრივი სასუქების გამოყენებას დიდი ხნის ისტორია უნდა ჰქონდეს, მაგრამ მო-
ნაცემები ამის შესახებ წერილობით წყაროებში არ მოგვეპოვება. ამის ერთ-ერთ
მიზეზად შეიძლება ჩაითვალოს ის, რომ ჩვენს წინაპრები მიწათმოქმედების დარგში
არსებულ ცოდნას და გამოცდილებას ზეპირად გადასცემდნენ თაობიდან თაობებს.

ვინაიდან საქართველოს მკვიდრო პოლიტიკური და ეკონომიკური ურთიერთო-
ბა აკავშირებდა მქობელ ქვეყნებთან, ჩვენთვის ინტერესმოკლებული არ იქნება იმ
მონაცემების გაცნობა, რომლებიც ეხება ნაყლის და სხვა სასუქების გამოყენებას
ირანში XIII-XIV საუკუნეებში და უფრო ადრე. როგორც ამ ცნობების შემცველ
ნაშრომშია აღნიშნული [9, გვ. 142-145], ირანელი გლეხის მკურნეობაში სასუქის
მოგროვებას დიდი ყურადღება ექცეოდა. ირანში ძველთაგანვე აშენებდნენ სპეცი-
ალური კონსტრუქციის სამტრედე კომეებს. მონადირეებს ეკრძალებოდათ მტრედზე
ნადირობა და მთელ სამეფოში მტრედებს ამრავლებდნენ, რადგან მათი სკორე ძა-
ლიან უხდებოდა ნესვის ნარგავებს [9, გვ. 144]. ირანში დაბალხარისხიან სასუქად
მიანდათ ცხენის, ვირის, კამეის და აქლემის ნაყლი, ხოლო ყველაზე მალაღბარის-
ხოვნად – ადამიანის ეკსკრიმენტები. მათ ორი წლის განმავლობაში აყოვნებდნენ
სპეციალურ თხრილებში, შემდეგ კარგად ურევენენ ბარით და ნაცარს და სხვა
სასუქებს უმატებდნენ. სპეციალურ ორმოებში აგროვებდნენ აგრეთვე ადამიანის
შარდს, რომელსაც შემდეგ ბაღებში იყენებდნენ [9, გვ. 142].

ორგანული სასუქების გარდა ირანელები მინერალურ სასუქებსაც ხმარობდ-
ნენ, მათ შორის ნაცარს, ქვიშას და თიხას, რომელსაც აგროვებდნენ თიხით გალე-
სილი ძველი კედლების ნაშთებიდან [9, გვ. 142].

დასაშვებია, რომ ზოგიერთი სასუქის გამოყენების მხრივ ირანის მსგავს ანა-
ლოგიას უნდა ჰქონოდა ადგილი საქართველოშიც. მაგალითად ის, რომ ჩვენში ადა-
მიანის ეკსკრიმენტებს „ღამის ოქროს“ უწოდებენ იმის მიმანიშნებელი უნდა იყოს,

რომ ცნობილი იყო მათი სასულქობრივი თვისებები. საქართველოში გამოიყენებოდა აგრეთვე ნიადაგის თიხით განაყოფიერების ხალხური ხერხი, რომლის აღწერა იხილეთ [10, გვ. 743].

საინტერესო ცნობებს საქართველოში ნიადაგის გასანაყოფიერებლად გამოყენებული ხერხების შესახებ ვხვდებით არქანჯელო ლამბერტის (XVII ს.) თხზულებაში „სამეგრელოს აღწერა“. როგორც იტალიელი მისიონერი აღნიშნავს, სამეგრელოში კულტურათა მონაცვლეობით თესვას და ნიადაგის პერიოდულ დასვენებას აწარმოებდნენ: „პირველ წელიწადს სთესენ ღობს, მეორეს – ფეტეს და შესამეს პურსა. შემდეგ ამისა მიწას სამი თუ ოთხი წლით ასვენებენ“ [11, გვ. 54]. როგორც ლამბერტის მონათხრობიდან ჩანს, ქართველი გლეხისათვის კარგად იყო ცნობილი როგორც თესლობრუნვის, ასევე მოღლილი მიწის დასვენების სასიცუთო გავლენა ნიადაგის ნაყოფიერებაზე. ლამბერტი იმასაც აღნიშნავს, რომ ოდიშში მხოლოდ ერთი სახეობის ფხალი მოდიოდა და თუ სხვა გვარის ფხალს დათესავდნენ, იგი თანდათან გადაგვარდებოდა და ადგილობრივს დაემსგავსებოდა, ვინაიდან ამ შემთხვევაში მოქმედებდა ადგილმდებარეობის ფაქტორი [11, გვ. 54]. ცნობილია, რომ მსგავს მოვლენას გავლენა აქვს ვაზის ზოგიერთი ჯიშის მიმართაც. კერძოდ, ვაზის ისეთი უნიკალური ჯიშები, როგორცაა ქინძმარაული, რქაწითელი, ხვანჭკარა, ოჯალეში, ჩხავერი და სხვა, მხოლოდ გარკვეულ, საკმაოდ ლოკალიზებულ ტერიტორიებზე ხარობენ.

ვახუშტი ბატონიშვილმა პირველმა დაახასიათა საქართველოს ყოველი კუთხე ვენახის და ხილის მოსავლიანობის და ნიადაგის ნაყოფიერების მიხედვით. ნაშრომში „აღწერა სამეფოსა საქართველოსა“ (1745 წ.) მან შეიმუშავა მოძღვრება საქართველოში 5 ბოტანიკურ-აგრონომიური არის არსებობის შესახებ [2, გვ. 292-293]:

1. თურინგ-ნარინგ-ზეთისხილიანი, რომელიც ძალიან ნაყოფიერია;
2. ბრინგ-გამბიანი, ცოტა უფრო ნაკლებადაა ნაყოფიერი;
3. ვენახოვან-ხილიანი, ნაყოფიერი;
4. უვენახო, მაგრამ ხილიანი, შედარებით მწირი;
5. უვენახ-ხილი, სულ მწირია სადაც მთის ხილისა და განსაზღვრულ მარცვლეულობის გარდა არაფერი ხარობს.

პირდაპირ მონაცემებს ნაკვლით მიწის გააოხიერების შესახებ ვხვდებით ვახტანგ VI-ის „დასტურლამაში“. XVIII საუკუნის დასაწყისში შედგენილ ამ საკანონმდებლო კრებულში მითითებულია, რომ სოფლის მაცხოვრებლებს, რომლებსაც ბეგარად ედებათ ზერებში მუშაობა, უნდა მოეტანათ „კომლზედ სამი კონა სარი, ნეხვის სამი ჯინი“. ამის გარდა მათ ევალეობდათ „სამი დღე ბარვა და წიღნა“. „ესენი (გლეხები) თავისი სარით, ნეხვით და ყოვლის ფერით მუშაობდნენ“ [12, გვ. 305, 308]. ქართულ სამართლის ამ ძეგლში მოყვანილი ცნობები მიუთითებენ, რომ ძველად საქართველოში სასოფლო-სამეურნეო დანიშნულების მიწების მოვლის საქმე სახელმწიფოებრივი ზრუნვის დონეზე ყოფილა აყვანილი.

ეთნოგრაფიული მონაცემები ს თანახმად აღმოსავლეთ საქართველოში გავრცელებული იყო წვალში გახსნილი ნაკვლით მორწყვა, ანუ ნაკვლის მიშვება, გადატანა მამულში წვლით. ამ წესს იყენებდნენ აჭარაშიც და სვანეთშიც [13, გვ. 51].

აღმოსავლეთ საქართველოში სხვა ხერხებთან ერთად გამოიყენებოდა მიწის დაქობების წესი. იგი შემდეგში მდგომარეობდა: ხშირი რწყვით გაჩენილი ქაობის ბალახი, ქილი, ლელი და სხვ. გათიბვის შემდეგ ლებოდა და მიწას აპოხიერებდა [14, გვ. 21-22]. ასევე კარგ შედეგებს იძლეოდა მიწის მოწვაც, რომლის შედეგად

ხდებოდა ერთის მხრივ მისი გასუფთავება ჯაგნარებისა და სხვა მცენარეებისაგან ხოლო მეორეს მხრივ – მიწის სასარგებლო ნაერთი დაფარვა [15, გვ. 294].
მინერალური სასუქების ერთ-ერთ სახეობას მიეკუთვნება მდინარის მდებარეობაზე რომელიც მინერალურ ნივთიერებებთან ერთად ორგანულ ნაშთებსაც შეიცავს. საშუალოდ შლამის შედგენილობა შემდეგნაირია; აზოტი (0,17-2,16%-მდე), ფოსფორი (0,13-0,64%-მდე), კალიუმი (0,13-0,64%-მდე), მეჩუკობს კირის შემცველობა, რაც დამოკიდებულია იმ ნიადაგზე, რომელზედაც მდინარე მოედინება და საშუალოდ შეადგენს 5,0-დან 15%-მდე [16, გვ.25].

მდინარე ნილოსის შლამს ევგობტელები უძველესი დროიდან გამოიყენებდნენ მიწათმოქმედებაში [13, გვ. 110]. ეთნოგრაფიული მონაცემების საფუძველზე ცნობილია, რომ ძველად საქართველოშიც სხვა სასუქებთან ერთად მდინარის შლამსაც იყენებდნენ. დასავლეთ საქართველოში მიმართავდნენ რიონის შლამის გამოყენების ხალხურ წესს, რომელიც ცნობილია კოლმატაჟის სახელწოდებით. მისი გამოყენებისას მდინარის წყლით ფარავდნენ ნიადაგს, რასაც ორგანიკური დანიშნულება ჰქონდა: ერთი, რომ ნიადაგის ფენით ფარავდა ნესტიან ადგილებს, მეორე, რომ განსაკუთრებულ ნოყიერ საფუძველს უქმნიდა მცენარეულს. ასეთი რამ ბუნებრივი კოლმატაჟის დროს თავისთავად ხდება, როდესაც ადიდებული მდინარის წყლით დაფარულ ტერიტორიაზე ლამი ილეკება, რაც ნიადაგს ანაყოფიერებს. ხელოვნური კოლმატაჟის დროს ნაცყობებს ზღუდეებით შემოფარგლავდნენ და შლამის დიდი რაოდენობით შემცველ წყალს მიუშვებდნენ. შლამის დალეკვის შემდეგ დაწმენილ წყალს საგანგებო სადინარებით ნაცყობიდან გაიყვანდნენ. მდინარისაგან მომორებულ ადგილებზე შლამი ურმებით მიჰქონდათ და ნაბარავ მიწაზე აყრიდნენ. დასავლეთ საქართველოში შლამს ლეკს უწოდებდნენ და მას სილისაგან განასხვავებდნენ. ლეკთან შედარებით სილით დაფარული ნიადაგი უსარგებლო იყო. გლეხისათვის ისიც იყო ცნობილი, რომ ლეკის მოქმედება მუდმივია, ხოლო ნაცყობისა დროებითი, რადგან მას მიწა შეისრუტავს და სულ 2-3 წელიწადს ივარგებს [13, გვ. 102-104]. ლეკით დაფარული მიწა რბილია. ალბათ ასეთი ნიადაგს გულისხმობდა არქანჯელო ლამბერტი, როცა აღნიშნავდა, რომ „ლიმის ერთ ადგილას, რომელსაც გაგიდა ჰქვია, მიწას არ ხნავენ გუთნით, რათა არ დაარბილონ და ასე დაუმუშავებელ მიწაში ჰყრიან პურის თესვას, რომელიც კარგად ამოდის და მშვენიერადაც იზრდება ამ მაგარ მიწაში, კარგად იდგამს ფესვებს და ქარი ასე ადვილად ვერ წააქცევს“ [11, გვ. 53].

აღსანიშნავია, რომ ქართველი მეურნე განასხვავებდა ერთმანეთისაგან სხვადასხვა შლამებს მათი თვისებების მიხედვით. მაგალითად ცხენისწყალსა და ხობისწყალთან შედარებით ყველაზე მეტ და ნაყოფიერ ლეკს შეიცავს რიონი, ხოლო რიონზე უკეთესი ყოფილა წყალწითელას შლამი [13, გვ. 104].

ცნობილია, რომ რიონის წყალი წელიწადის ყველა დროს მეტად მღვრიეა. ლამბერტი აღნიშნავდა: „რიონს ტყვიის ფერი აქვს“ [11, გვ. 138]. რიონის ფერი მასში შეტეტივებული ნივთიერებებით არის განპირობებული. მისი ლეკის ქიმიური ანალიზის მონაცემებით 1 სმ სისქის ფენა ერთ ჰექტარ ფართობზე შეიცავს ძირითად სასუქ ნივთიერებებს შემდეგი რაოდენობით: „აზოტს 480 კგ; ფოსფორის სიმ-ჯავს 1,070 კგ; კალიუმის და მაგნიუმის ოქსიდებს 150 კგ; კალიუმის და ნატრიუმის ოქსიდებს 360 კგ [17, გვ. 42]. სასუქად სხვა მდინარეების შლამიც გამოიყენებოდა, მაგალითად სამეგრელოში – ენგურისა, სვანეთში – დანშირის და მესტიის ქალის [13, გვ. 129]. კახეთში მდინარის შლამს კონსისტენციის მიხედვით განასხვავებდნენ. თუ იგი სქელი და ტალახიანი იყო, მას „ლაბდო“ უწოდებდნენ და სასუქად მამულებსა და ვენახებში გამოიყენებდნენ. შიდა ქართლში იტყოდნენ ხოლმე „ლიახვმა ლურჯი სასარგებლო ლამი მოიტანა“ [13, გვ. 41].

„მიწიერი სამოთხე“ უწოდა საქართველოს ფრანგმა ტურნეფორმა, რომელიც 1702 წელს იმოგზაურა საქართველოში [17, გვ. 71]. იგი აღნიშნავდა, რომ „ქართველები, რომელიც საქართველოს შუაგულში მოედინება, ანაყოფიერებს მიწას მდებარე მდინარეებს“ [17, გვ. 68]. ტურნეფორის ეს გამონათქვამიც მიუთითებს იმაზე, რომ საქართველოს მდინარეებს გარდა სამეურნეო, სარწყავი, საკომუნიკაციო და სხვა დანიშნულებისა, ჰქონდათ დიდი მნიშვნელობა მიწათმოქმედების განვითარებისათვის.

ზემოთ მოტანილი ლიტერატურული და ეთნოგრაფიული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ქართველი მეურნე უძველესი დროიდან გამოიყენებდა ნიადაგის გასანაყოფიერებლად სხვადასხვა ხერხებს და საშუალებებს, რომლებსაც დღესაც არ დაუკარგავს თავისი მნიშვნელობა.

საქართველოს მეცნიერებთა აკადემიის

პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 25.01.1999

Н. Ш. БАГАТУРИЯ, А. В. ДОЛИДЗЕ, Р. П. ЦИСКАРИШВИЛИ,
К. П. КОЧИАШВИЛИ

СВЕДЕНИЯ ОБ УДОБРЕНИИ ПОЧВ В ДРЕВНЕЙ ГРУЗИИ

Р е з ю м е

Характеристика плодородия почв Грузии впервые была представлена в труде Вахушти Багратиони “Житие Грузии” (1745 г.).

В XIX в. вопросам применения удобрений для улучшения плодородия почвы посвятили свои научные статьи И.Л. Окрочмедлишвили (Серебряков), И.В. Цинамдзгврিশвили, профессор В.М. Петриашвили и др.

Однако грузинским земледельцам еще издревле было известно о необходимости применения удобрений.

На основании изучения литературных и этнографических данных нами собран материал о средствах и способах удобрения почвы, издавна применяемых в Грузии. Следует отметить, что наряду с органическими использовались и минеральные природные удобрения.

N. BAGATURIA, A. DOLIDZE, R. TSISKARISHVILI, K. KOCHIASHVILI

ON SOIL FERTILIZATION IN GEORGIA IN ANCIENT TIMES

S u m m a r y

The characteristics of soil in Georgia were first mentioned in “Life of Georgia” by Vakhusti Bagrationi in 1745.

In XIX century a big variety of articles by Okromchedlichvili, Sulkhaniashvili, Georgadze, Tsinamdzgvriashvili, professor Petriashvili, etc. were devoted to the use of fertilizers to improve soil fertility in Georgia.

However, even in ancient times, Georgian arable farmers knew about the necessity of using fertilizers.

On the basis of the data given in the literature and the ethnographic information material about means and ways of soil fertilization in ancient Georgia has been collected.

It should be mentioned that along with organic fertilizers mineral fertilizers were also used.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Соколов А. В.* Очерки из истории агрономической химии в СССР. Москва: Наука, 1958.
2. *ივ. ჯავახიშვილი*, საქართველოს ეკონომიური ისტორია, ტფილისი, ქართული წიგნი, 1930.
3. *ვრ. თოდუა*. *ივანე ოქროშქედლიშვილი*. თბილისი, საქ. სასოფლო-სამეურნეო ინსტ. გამომც., 1963.
4. *ო. ლორთქიფანიძე*. არგონაუტიკა და ძველი კოლხეთი. თბილისი, საბჭოთა საქართველო, 1986.
5. *თ. ყაუხჩიშვილი*. პეროდოტეს ცნობები საქართველოს შესახებ. თბილისი, საქ. მეცნ. აკად. გამომც., 1960.
6. *თ. ყაუხჩიშვილი*. სტრაბონის გეოგრაფია (ცნობები საქართველოს შესახებ), თბილისი, საქ. მეცნ. აკად. გამომც., 1957.
7. *გ. ალექსიძე*. მინერალური სასუქები. ტფილისი, ხაბ. გამომცემლობა, 1931.
8. *ი. ლოლაშვილი*. ცხოვრება პეტრე იბერისა, თბილისი, მეცნიერება, 1988.
9. *Петрушевский И. П.* Земледелие и аграрные отношения в Иране XII-XIV веков. Из-во АН СССР, М.-Л., 1960.
10. *სალარო ცოდნისა*. ი. როსტომაშვილის რედაქციით. სტამბა ექვთიმე ხელაძისა, თბილისი, 1898.
11. *ა. ლამბერტი*. სამეგრელოს აღწერა. გამოსცა ი. ანთელავამ. თბილისი, აიეტი, 1991.
12. ქართული სამართლის ძეგლები. ტ. II, ა. დოლიძის რედაქციით. თბილისი, მეცნიერება, 1965.
13. *გ. გეგეშიძე*. სარწყავი მიწათმოქმედება საქართველოში. თბილისი, საქ. მეცნ. აკად. გამომც., 1961.
14. *გ. სონღულაშვილი*. მებოსტნეობა თბილისის სახანეებში. თბილისი, საქ. მეცნ. აკად. გამომც., 1959.
15. *ნ. ბერძენიშვილი (კილაძე)*. პირველყოფილი მიწათმოქმედების ისტორიისათვის საქართველოში, ივ. ჯავახიშვილის სახ. ისტორიის ინსტიტუტის შრომები, ტ. II, თბილისი, საქ. მეცნ. აკად. გამომც., 1956.
16. *ბ. იმნაძე*. ეწერა ნიდაგეშზე მარცვლოვანთა მოსავლიანობის გადიდება ღრმა ხვნითა და გაკირიანებით. თბილისი, საქ. მეცნ. აკად. გამომც., 1949.
17. *Зунтунди И. Г.* Физико-географический очерк Колхидской низменности и мелиорация ее заболоченных районов. Тифлис., 1928.

პოკლე ვანილაჰი

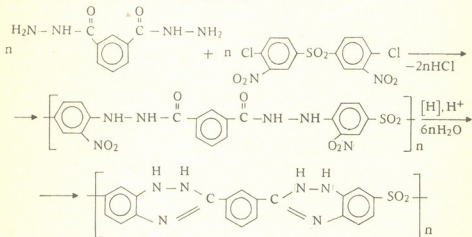
შპა 678.675

დ. ტულუში, მ. გვარდნიითელი, ბ. ოთინაშვილი

პოლი-1,2,4-ბენზტრიპინების მიღების მეთოდი

ჩვენს მიერ პირველად სინთეზირებული პოლი-1,2,4-ბენზტრიპინები შეკუთვნილია პოლიპეტეროარილენების კლასს და ისინი ფართოდ გამოიყენებიან სითბო- და თერმომდეგი მასალების მისაღებად ხელსაწყო- და მანქანათმშენებლობაში [1-4].

პროცესი მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სამყელიან რეაქტორში, რომელიც აღჭურვილია მექანიკური სარევიტ და თერმომეტრით, ათავსებენ 19,42 გ (0,1 მოლი) იზოფტალის მეცავას დიჰიდრაზიდს, 150 მლ N-მეთილპიროლიდონს და 28 მლ (0,2 მოლი) ტრიეთილამინს და მულმივი მორევის პირობებში უმატებენ 37,72 გ (0,1 მოლი) ბის-(3-ნიტრო-4-ქლოროფენილ) სულფონს. ტემპერატურას ზრდიან 100°C-მდე და ამ პირობებში პროცესს ატარებენ 6 საათის განმავლობაში. პოლიონდენსაციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ხსნარის ნაწილს ასხამენ წყალში. ამ დროს მიიღება პოლი-(ო-ნიტრო) პიდრაზიდის ყვითელი ბოჭკოები. ხსნარის დაყვანილი სიბლანტე ტოლია 1,52 დლ/გ.

დარჩენილ სარეაქციო ხსნარში შეჰყავთ 50 გ აღდგენილი რკინა, აგვრებენ ქლორწყალბადით და ტემპერატურას ზრდიან 150°C-მდე. ამ რეჟიმში სარეაქციო მასას აყოვნებენ 3 საათს (რკინის სრულ გახსნამდე). პროცესის დასრულების შემდეგ სარეაქციო მასას აცივებენ 50°C-მდე, ფილტრავენ მინის ფილტრში და ასხამენ ყინულიან წყალში. მიიღება მიზნობრივი პოლიბენზტრიპინის ლია-ნაცარისფერი ბოჭკოები. მიღებულ ბოჭკოებს ფილტრავენ, რეცხავენ ჯერ ცივ, ხოლო შემდეგ ცხელ წყალში, ექსტრაქციას ახდენენ აცეტონის საშუალებით და აშრობენ 120°C-ზე მულმივ მასამდე. გამოსავალია 43,9გ (95%). პოლიმერის დაყვანი-



სიბლანტე N - მეთილპიროლიდონში 25°C-ზე ტოლია 1,26 დლ/გ. სინათლის გაბნევის სამუდამოებით გაზომილი მოლეკულური მასა შეადგენს 76 000-78 000-ს. სინთეზირებული პოლი-1,2,4-ბენზტრიაზინის სტრუქტურა დადასტურებულია იწ-სპექტროსკოპიითა და ელემენტური ანალიზით.

პოლიმერის იწ-სპექტრი შეიცავს შთანთქმის მაქსიმუმებს უბნებში: (λ , სმ⁻¹) 720, 790, 935, 1400, 1480 და 1620 - (ბენზტრიაზინის ციკლი), 3400-3600 (-NH-NH-ბენზტრიაზინის განრთხმული პიკი).

ნაპოვნია %: C 59,46; H 3,25; N 20,57; S 7,39.

გამოთვლილია

C₂₀H₁₄N₆SO₂-თვის, %: C 59,69; H 3,51; N 20,88; S 7,97.

დინამიური მბზ მონაცემების მიხედვით პოლიმერი 400°C-ზე დაკარგავს საწყისი მასის 4%-ს და ინტენსიურად იმლება 570°C-ზე ($\Delta T=10C/წთ$). თერმომექანიკური კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ პოლიმერი რბილდება 280 C-ზე.

პოლიმერი მთლიანად იხსნება 25°C-ზე ამიდურ N-მეთილპიროლიდონში, დიმეთილაცეტამიდში, დიმეთილფორამიდში, ფენოლურ გამხსნელებში (ოქლორფენოლი, ნარევი ტბმ: ფენოლი - 3:1), ძლიერ მჟავა გამხსნელებში (გოგირდმჟავა, ტრიფტორმარმჟავა) და დიმეთილსუფოქსიდში.

პოლიმერის 10% ხსნარებიდან ლმზ-ში მიღებულია ელასტიური და მტკიცე აფსკები, რომელთა სიმტკიცე გაგლეჯაზე ტოლია $\sigma_g = 800$ კგ/სმ² და წაგრძელებაზე $\epsilon_p = 5-7$ %.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 15.06.1996

Д.С. ТУГУШИ, М.Г. ГВЕРДЦТЕЛИ, Г.Г. ОТИНАШВИЛИ

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИ-1,2,4-БЕНЗТРИАЗИНОВ

Резюме

Поли-1,2,4-бензтриазины - представители полигетероариленов - были синтезированы на основании дигидразида изофталевой кислоты и бис-(3-нитро-4-хлорфенил)сульфона.

Структура синтезированного полимерного материала установлена на основании элементного анализа и ИК спектров.

**THE METHOD OF PRODUCTION
OF POLY-1,2,4-BENZTRIAZINES**

Summary

Poly-1,2,4-benztriazines - the representatives of polyheteroarylenes - were synthesized on the basis of dihydrazide of isophthalic acid and bis-(3-nitro-4-chlorophenyl) sulphone. The structure of the synthesized polymeric product was confirmed by the data of IR-spectroscopy and elementary analysis.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Коршак В. В.* Термические полимеры. М.: Наука, 1969.
2. *Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П.* Полиамидиновый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
3. *Бессонов М. И., Котов М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.* Полиамидиновый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
4. *Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Коршак В. В.* Успехи химии полигетероариленов. Тбилиси: Изд. ТГУ, 1988.

