

784/2-1
2002



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიკის

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

2002 №3-4

ტომი
TOM
VOL

28

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI



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

ქიმიის სერია
 CHEMICAL SERIES
 СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი

Vol. 28 № 3-4

Том

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

წელიწადში 4 ნომერი
 4 number yearly
 4 номера в год

თბილისი

TBILISI

ТБИЛИСИ

"მეცნიერება"

"METSNIEREBА"

"МЕЦНИЕРЕБА"

2002

სარედაქციო კოლეგია

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ი. ბარათაშვილი, ფ. ბროუჩეკი
(სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, ი. რუჯილო (პოლონეთი),
შ. სიღამონიძე, ე. ქემერელიძე, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ციციშვილი,
ლ. ხანანაშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯ. ჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г. Андрикошвили (редактор), Т.Р. Агладзе, И.Б. Бараташвили, Ф.И. Броучек,
(ученый секретарь), Г.Г. Гвелесиани, Дж.И. Джапаридзе, К.Г. Джапаридзе (зам.
редактора), Э.П. Кемертелидзе, Я.К. Ружилю (*Польша*), 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), G. Japaridze, E. Kemertelidze,
Jan K. Rózylo (*Poland*), 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 20.09.2002. Подписано в печать 30.12.2001

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

Макет подготовлен на компьютере.

14 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 244

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმოო-საგამომცემლო გაერთიანება
"მეცნიერება"

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

Производственно-издательское объединение "Мецниереба"

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

შინაპარსი

პროგრამული და ანალიზური ძიების

- ვ. ცინცაძე, მ. ცუტიშვილი, ნ. ჟორჯოლიანი, ლ. მეტრეველი, ი. ბეშქენაძე, ო. სვანიძე
ბიოლითონისა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსნარეთების წარმოქმნა
სულფანილამიდებთან და ლიმონის მჟავასთან ხსნარებში 205
- ლ. გაბისონია, რ. თუმუშაშვილი. გარემოს pH-ის გავლენა ვერცხლის იონების დაღეჭვის
პროცესზე ნამუშევარი ფესვატური ხსნარების იზონირებისას 213

ორგანული ძიების

- ვ. ვაჩნაძე, მ. მუჭირი, ზ. რობაქიძე, ე. ჯაყელი, გ. ჩხიკვაძე, ე. ნიკოგოსოვა, ჯ. ანელი.
ალკალიდების შემადგენლობა საქართველოში მოხარდი Mahonia-ს,
ზოგიერთ სახეობაში Berberis iberica და Phellodendron lavallei 218
- ნ. ლეკიშვილი, მ. კვეციანი, ლ. ასათიანი, ბ. ბუტხრიკიძე, ე. ლეკვიშვილი,
ნ. სიღამონიძე. ფთორშემცველი პოლიამიდომაგვების და პოლიიმიდების
სინთეზი და თვისებების შესწავლა 220
- ლ. ტატიშვილი, კ. კიტისი, მ. სტეფანიშვილი, ა. დოლიძე. მეთილციკლოპენტა-
დიენების კატალიზური სინთეზის შესახებ 230
- ი. ჩიტრუკაშვილი, ქ. პაპავა, ე. გავაშვილი, გ. პაპავა, ქ. ებრაელიძე. ამინოალასტის
პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის ზოგიერთი
კინეტიკური კანონზომიერების შესახებ 233
- ვ. პაპავა, ი. ჩიტრუკაშვილი, ნ. დობტურიშვილი, მ. გურგენიშვილი, ნ. გელაშვილი,
ნ. ხოტენაშვილი, შ. პაპავა. ამინოალასტის პოლიმერული კომპოზიციების
სტრუქტურირების ზოგიერთი კინეტიკური კანონზომიერება 238
- ნ. მისურაძე, გ. პაპავა, ე. გავაშვილი, ნ. დობტურიშვილი, ნ. გელაშვილი, ქ. პაპავა,
ნ. ხოტენაშვილი, ზ. სარიშვილი. ადამანტანის კარდული ტიპის ჯგუფის
შემცველი დიოლების და მათ საფუძველზე პოლიურეთანების სინთეზი 242
- ი. იუზბეგოვი, მ. მაქსიმოვი. ალკილარმატური ნაწიროწყობადების გვერდითი
ჯამვებით ელექტროქიმიური ქლორირების პროცესის ზოგიერთი
თავისებურებანი 251

ფიზიკური ძიების

- ფ. ბროუზევი, ო. ორლოვა, ი. ბროუზევი, ი. ბროუზევი. შეკვების პარამეტრების
ფუნქციონალური კავშირები ქრომატოგრაფიული სეგმის ტევადობის
კოეფიციენტთან 256
- ფ. ბროუზევი, მ. კარიული, ო. ორლოვა, ნ. ვაგნიძე, ი. ბროუზევი, ე. ნიკოლეიშვილი.
მოლიბდენის (VI) სორბცია პეროქსიდშემცველ ხსნარებიდან ანიონიტების
EDTA-ფორმებზე 260
- კ. ჯაფარიძე, ზ. ელაშვილი, გ. ქილაია, გ. ქელიძე, ე. ზურაბიშვილი, გ. პეტრიაშვილი,
მ. ვოგაძე. ახალი თერმოდინამიკური ნემატურ-ქირალური პოლიმერული ფირები 264
- ვ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალელიშვილი, მ. ნიქარაძე, ნ. მირძელი. ამონიუმის
გამდიდრებული ანალიზის ფორმა და მისი გამოყენება შემცენარეობაში 268
- ნ. ლევაია, ნ. ძაგნიძე. ოთახის ტემპერატურის მახლობლად კალორიმეტრულად
გაზომილი ენთალპიების ტემპერატურული დამოკიდებულების აკადემიკოს
ლანდიის საანგარიშო ფორმულის გარდაქმნა 271
- დ. ცაგარეიშვილი, კ. ნადირაძე, ი. ბარათაშვილი, ა. ავალიანი, ა. ნადირაძე. ლითონისა
კარბიდების, ნიტრიდებისა და ფოსფიდების წარმოქმნის სტანდარტული
ენტალპიის საანგარიშო მეთოდი 281

დ. ცაგარეიშვილი, ი. ბარათაშვილი, ნ. ნადირაძე, ქ. უკლება, ა. ნადირაძე
ურთიერთკავშირი იონური კრისტალების თერმოქიმიურ და
დრეკად თვისებებს შორის 285

თ. ანდრონიკაშვილი, თ. ბუთხუზი, მ. შარვაშიძე, ლ. აფციაური, ი. ჩაკაბერია,
ზ. ქუჭუყაშვილი. გამტარობის ინვერსიისათვის აუცილებელი წნევის ZnO-ში
წონასწორული თერმოდამუშავებისას 290

ლ. ნადარეიშვილი. ლინზების ზედაპირულ ფენაში გარდატეხის მაჩვენებლის
დადგენილი რადიალური გრადიენტის შექმნა 292

ი. გვაზაია, ჯ. კერესელიძე. კაუპის გადაჯგუფების მექანიზმის კვლევის ახალი მიდგომა 301

მ. მაკარიძე, ჯ. კერესელიძე, დ. ტულუში. მარტივი და მოდიფიცირებული კარბონილური
ნაერთების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა 304

ვ. ჯაფარიძე, თ. გეგენაია, ე. კენაძე, ნ. ჩიჩიშვილი, მ. დგუბაძე, ჯ. ქერქაძე
მეზიტლის ოქსიდის სელექტური ჰიდრირების კინეტიკის კვლევა პალადიუმის
კატალიზატორზე პროცესის შიდა-დიფუზური დამუხრუჭებისას 311

ტექნოლოგია

ვ. ფირცხალაიშვილი. სილიციუმის გავლენა ქრომმანგანუმთან და ქრომმანგანუმნიკელიან
აუსტენიტზე და ახალი უმაგნიტო ფოლადები 316

თ. ფურცხვანიძე, ვ. ფირცხალაიშვილი. აფეთქებით შედუღება და 08X25დ15C
ფოლადის შემცველი ბიმეტალისაგან ფსკერების დამზადება 321

ც. სულაძე, ვ. რუხაძე, ი. ქაბუშიძე. ბარიუმის სულფატის სინთეზის პირობების
გავლენა მის ხარისხობრივ მაჩვენებლებზე 322

კ. მზიაია. Me-MeO ტიპის კომპლექსური მასალების სტრუქტურის წარმოქმნის
კვლევა 338

ე. კორკოტაშვილი, ვ. ვაფრინდაშვილი, მ. მიქელაძე, ო. ჯაოშვილი. ბლანფიქსის
მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება 344

ე. მიმინოშვილი, ე. კორკოტაშვილი, ვ. ვაფრინდაშვილი, მ. მიქელაძე, ო. ჯაოშვილი.
მალალი ხარისხის სისუფთავის ბარიუმის სულფატის რენტგენოფაზური
ანალიზი 346

აკოლოგია

ვ. გუჯეიანი, მ. ქარდავა, თ. ანდრონიკაშვილი, ვ. ცინცაძე. სიმინდის მოსავლიანობის
მატების შესაძლებლობანი მინერალური სასუქების გამოყენების გარეშე 357

მეცნიერების ისტორიული

მ. სულაძე, რ. ცისკარიშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი. საქართველოში ცეოლითების
შესწავლის სფეროში სამუშაოთა განვითარების სტატისტიკა 359

მ. სულაძე, ნ. სხირტლაძე, რ. ცისკარიშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი. საქართველოში
ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების მიზნით ჩატარებული კვლევების-
განვითარების ისტორიის საწყისები 369

მოკლე წერილები

ე. ქურდულია, ჯ. კერესელიძე. ციტოზინისა და გუანინის ტაუტომერული წონასწორობის
თავისებურებანი 372

მ. ვაშაიძე, დ. ქავჭავანიძე, გ. სამსონია, მ. რამიშვილი. 2-ფენილ-1,1-დიეთილ-3-
(3'-პენტილ)ინდენის იზომერული ტეტრაბრომიდების სინთეზი და კვლევა 373

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Г. В. Цинцадзе, М. Г. Цкитишвили, Н. Б. Жоржелиани, Л. А. Метревели,
И. А. Бешкенадзе, О. П. Сванидзе. Образование разнолигандных комплексных
соединений биометаллов с сульфаниламидами и лимонной кислотой
в растворах 209
- Л. В. Габисония, Р. Г. Тушуранишвили. Влияние рН среды на процесс осаждения ионов
серебра при озонировании отработанных фиксажных растворов 210

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- В. Ю. Вачнадзе, М. М. Муджирги, З. В. Робакидзе, Э. З. Джаскали, Г. В. Чхиквадзе,
Ж. К. Никогосова, Дж. Н. Анели. Содержание алкалоидов в некоторых видах
семейств Mahonia, Berberis iberica и Phellodendron lavallei,
произрастающих в Грузии 214
- Н. Г. Лекишвили, М. Г. Кежерашвили, Л. П. Асатиани, Б. А. Булхрикидзе,
Э. Г. Леквешивили, Н. Н. Сидамонидзе. Синтез и изучение свойств
фторсодержащих полиамидокислот и полиамидов 228
- А. Т. Татишвили, К. М. Гитис, М. А. Степаннишвили, А. В. Долидзе.
О каталитическом синтезе метилциклопентадиенов 232
- И. А. Чирекашвили, К. Р. Папава, Э. Ш. Гавашелидзе, Г. Ш. Папава,
К. Г. Эбралидзе. О некоторых кинетических закономерностях процесса
отверждения полимерных композиций аминопласта 236
- Г. Ш. Папава, И. А. Чирекашвили, Н. С. Дахтуршишвили, М. Б. Гургенишвили,
Н. С. Гелашвили, Н. З. Хотенашвили, Ш. Р. Папава. Некоторые кинетические
закономерности структурирования полимерных композиций аминопласта 241
- И. А. Майсурадзе, Г. Ш. Папава, Э. Ш. Гавашелидзе, Н. С. Дахтуршишвили,
Н. С. Гелашвили, К. Р. Папава, Н. З. Хотенашвили, З. М. Саришвили. Синтез
диолов, содержащих адамантановые группировки кардového
типа, и полиуретаны, полученные на их основе 245
- Ю. А. Юзбеков, Х. А. Максимов. Некоторые особенности процесса электрохимического
хлорирования алкилароматических углеводородов по боковой цепи 246

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Ф. И. Броучек, О. В. Орлова, Я. Ф. Броучек, И. Ф. Броучек. Функциональные связи
параметров удерживания с коэффициентом емкости хроматографической
колонки 253
- Ф. И. Броучек, М. М. Кариаули, О. В. Орлова, Н. В. Гагнидзе, Я. Ф. Броучек,
Э. Т. Николашвили. Сорбция молибдена (VI) из пероксидсодержащих
растворов на ЭДТА-формах анионитов 258
- К. Г. Джанаридзе, З. М. Элашвили, Г. С. Чилая, Г. Ш. Челидзе, Ц. И. Зурабишвили,
Г. Ш. Петриашвили, М. А. Гозадзе. Новые термоиндикаторные
немато-хиральные полимерные пленки 262
- В. Г. Цицишвили, Н. М. Долаберидзе, М. В. Алевшишвили, М. О. Нижарадзе,
Н. А. Мирдзвели. Обогащенная аммонием форма природного апальцима
и ее применение в растениеводстве 268
- Н. Г. Лежава, Н. Ш. Дзагидзе. Преобразование уравнения академика
Ландля для расчета температурной зависимости энтальпии, калориметрически
измеренной вблизи комнатной температуры 272
- Д. Ш. Цагарейшвили, К. А. Надирадзе, И. Б. Бараташвили, А. Т. Авалиани,
А. А. Надирадзе. Метод расчета стандартной энтальпии образования
карбидов, нитридов и фосфидов металлов 273

<i>Д. Ш. Цагарейшвили, И. Б. Бараташвили, Н. А. Надирадзе, К. З. Уклеба, А. А. Надирадзе.</i> Взаимосвязь между термохимическими и упругими свойствами ионных кристаллов	283
<i>Т. Г. Андроникашвили, Т. В. Бутхузи, М. М. Шарвашидзе, Л. Г. Ациаури, И. Б. Чакаберия, З. Т. Кучукашвили.</i> Вычисление необходимого давления для инверсии проводимости ZnO при условиях равновесия	291
<i>Л. И. Надарейшвили.</i> Создание заданного радиального градиента показателя преломления в поверхностном слое линз	296
<i>И. Д. Гвазава, Дж. А. Кереселидзе.</i> Новый подход к исследованию механизма перегруппировки Купча	298
<i>М. С. Макаридзе, Дж. А. Кереселидзе, Д. С. Тугуши.</i> Изучение некоторых физико-химических свойств простых и модифицированных карбонильных соединений	302
<i>Г. Л. Джгаридзе, Т. П. Гегенава, Э. Ш. Кенчадзе, Н. Ш. Джиджешевили, М. К. Дзгубадзе, Д. В. Керкадзе.</i> Исследование кинетики селективного гидрирования окиси мезитила в метилизобутилкетон на палладиевом катализаторе при внутренне-диффузионном торможении процесса	306
ТЕХНОЛОГИЯ	
<i>В. А. Пирцхалайшвили.</i> Воздействие кремния на хромомарганцевый и хромомарганцевоникелевый аустенит и новые немагнитные стали	313
<i>Т. А. Пурцхванидзе, В. А. Пирцхалайшвили.</i> Сварка взрывом и изготовление биметаллических днищ со сталью 08X25Г15С	318
<i>Ц. Г. Сулакадзе, В. В. Рухадзе, И. Д. Калмушадзе.</i> Влияние условий синтеза сульфата бария на показатель качества	326
<i>К. П. Бзнава.</i> Исследование структурообразования композиционных материалов типа Me-MeO	327
<i>Е. Д. Коркоташвили, В. Н. Гаприндашвили, М. Ш. Микеладзе, О. А. Джаошвили.</i> Разработка технологии получения бланфиска	344
<i>Э. Б. Миминошвили, Е. Д. Коркоташвили, В. Н. Гаприндашвили, М. Ш. Микеладзе, О. А. Джаошвили.</i> Рентгенофазовый анализ сульфата бария высокой степени чистоты	348
ЭКОЛОГИЯ	
<i>Б. Л. Гуджеджигани, М. А. Кардава, Т. Г. Андроникашвили, Г. В. Цинцадзе.</i> К возможности повышения урожайности кукурузы без использования минеральных удобрений	358
ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ	
<i>М. Б. Суладзе, Р. П. Цискаришвили, Т. Г. Андроникашвили.</i> Статистика развития работ по изучению цеолитов в Грузии	365
<i>М. Б. Суладзе, Н. И. Схиртладзе, Р. П. Цискаришвили, Т. Г. Андроникашвили.</i> Истоки истории развития исследований по выявлению природных цеолитов в Грузии	369
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
<i>Э. Дж. Чургулия, Дж. А. Кереселидзе.</i> Особенности таутомерного равновесия цитозина и гуанина	370
<i>М. Ш. Вашиакидзе, Д. Г. Чавчавадзе, Г. Г. Самсония, М. А. Рамнишвили.</i> Синтез и исследование изомерных тетрабромидов 2-фенил-1,1-диэтил-3-(3'-пентил)индена	374
РЕЦЕНЗИИ	
<i>А. Д. Гарновский.</i> Рецензия на монографию <i>М. Г. Цинцадзе, А. Ю. Цивадзе, С. Л. Кузнецова, Г. В. Цинцадзе, Л. Д. Нанетваридзе, Н. А. Куцава</i> "Координационные соединения металлов с этиленмочевинной и бициклическими бисмочевинами"	376

CONTENTS



INORGANIC AND ANALITIC CHEMISTRY

- G. Tsintsadze, M. Tskitishvili, N. Zhorzholiani, L. Metreveli, I. Beshkenadze, O. Svanidze.* The Formation of Different-Ligand Complexes of Biometals with Sulphanilamides and Citric Acid in the Solutions 209
- L. Gabisonia, R. Tushurashvili.* The Influence of the pH-Value on the Silver Ions Precipitation Process during the Ozonation of Spent Fixing Solutions 213

ORGANIC CHEMISTRY

- V. Vachnadze, M. Mudjiri, Z. Robakidze, E. Jakeli, G. Chikvadze, J. Nikogosova, J. Aneli.* The Content of Alkaloids in Some Specimens of the Family of *Mahonia, Berberis Iberica* and *Phellodendron Lavallei*. Growing in Georgia 218
- N. Lekishvili, M. Kezherashvili, L. Asatiani, B. Butskhrikidze, E. Lekveishvili, N. Sidamonidze.* Synthesis and Properties of Fluorocontaining Polyamidoacides and Polyimides 229
- L. Tatiashvili, K. Gitis, M. Stepanishvili, A. Dolidze.* On Catalytic Syntesis of Methylcyclopentadienes 232
- I. Chitrekashvili, K. Papava, E. Gaveshelidze, G. Papava, K. Ebralidze.* Some Kinetic Regularities of the Process of Hardening of Aminoplast Polymer Compositions 237
- G. Papava, I. Chitrekashvili, N. Dokhturishvili, M. Gurgentshvili, N. Gelashvili, N. Khotenashvili, Sh. Papava.* Some Kinetic Regularities of Structuring of Aminoplast Polymer Composition 241
- N. Maisuradze, G. Papava, E. Gavashelidze, N. Dokhturishvili, N. Gelashvili, K. Papava, N. Khotenashvili, Z. Sarishvili.* Synthesis of Diols and Polyuretanes Contaning Adamatan Card-Type Groups 245
- Y. Yuzbekov, X. Maksimov.* Some Features of the Processes of Electrochemical Chlorination of Alkyl Aromatic Hydrocarbons 251

PHYSICAL CHEMISTRY

- F. Broucek, O. Orlova, I. Broucek, J. Broucek.* Functional Dependence of Retention Parameters on the Chromatographic Column Capacity Coefficients 256
- F. Broucek, M. Kariauli, O. Orlova, N. Gagnidze, I. Broucek, E. Nikoleishvili.* The Sorbtion of Molybdenum (VI) from Peroxicontaining Solutions on EDTA-Forms of Anionites 261
- K. Japaridze, Z. Elashvili, G. Chilaya, G. Chelidze, Ts. Zurabishvili, G. Petriashvili, M. Gogadze.* New Thermoindicator Nemato-Chiral Polymer Films 264
- V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Alelishvili, M. Nijaradze, N. Mirdzveli.* Ammonia-Enriched form of Natural Analcime and its Application in Plant Growth 265
- N. Lezhava, N. Dzognidze.* Transformation of Academician Landia's equation for Calculation of Temperature Dependence of Enthalpies Measured Calorimetrically Near the Room Temperature 270
- D. Tsagareishvili, K. Nadiradze, I. Baratashvili, A. Avaliani, A. Nadiradze.* A Method for Calculation of the Standard Enthalphy of Formation of Carbides, Nitrides and Phosphides of Metals 281



<i>D. Tsagareishvili, I. Baratashvili, N. Nadiradze, K. Ukleba, A. Nadiradze.</i>	Relationship between the Thermochemical and Elastic Properties of Ionic Crystals	286
<i>T. Andronikashvili, T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, L. Aptsiauri, I. Chaskaberia, Z. Kutchukashvili.</i>	Calculation of Pressure Necessary to Inverse Conductivity Type in ZnO	288
<i>L. Nadareishvili.</i>	Formation of the Given Radial Gradient of the Refractive Index in the Lenses Surface Layer	297
<i>I. Gvasava, J. Kereselidze.</i>	A New Approach of Investigation to Mechanism of Cope's Rearrangement	301
<i>M. Makaridze, J. Kereselidze, D. Tugushi.</i>	A Study of Some Physical-Chemical Properties of Simple and Modified Carbonyl Compounds	304
<i>G. Japaridze, T. Gegenava, E. Kenchadze, N. Jijeishvili, M. Dgebuadze, J. Kerkadze.</i>	Study of Kinetics of Selective Hydrogenation of Mezitil Oxide on the Palladium Catalyst when the Process is Resisted by Internal-Diffusion	312

TECHNOLOGY

<i>V. Pirtskhalaishvili.</i>	Effect of Silicon on Chromium-Manganese and Chromium-Manganese-Nickel Austenite and New Non-Magnetic Steels	316
<i>T. Purtskhvanidze, V. Pirtskhalaishvili.</i>	Welding with Explosion and Making Bimetal Bottoms with Steel 08X25Г15С	321
<i>Ts. Sulakadze, V. Rukhadze, I. Kamushadze.</i>	Influence of Barium Sulphate Synthesis Conditions on its Quality Index	326
<i>K. Bziava.</i>	Investigation of the Structure Formation of Me-MeO Type Composite Materials	338
<i>E. Korkotashvili, V. Gaprindashvili, M. Mikeladze, O. Jaoshvili.</i>	Development of a Technology of Blanfix Production	340
<i>E. Miminoshvili, E. Korkotashvili, V. Gaprindashvili, M. Mikeladze, O. Jaoshvili.</i>	Roentgenographic Analysis of High-Purity Degree Barium Sulphate	349

ECOLOGY

<i>B. Gujejiani, M. Kardava, T. Andronikashvili, G. Tsintsadze.</i>	On a Possibility of Increasing Maize Yield Without Application of Mineral Fertilizers	350
---	---	-----

FROM THE HISTORY OF SCIENCE

<i>M. Suladze, R. Tsiskarishvili, T. Andronikashvili.</i>	Statistics of Zeolite Study Development in Georgia	366
<i>M. Suladze, N. Skhirtladze, R. Tsiskarishvili, T. Andronikashvili.</i>	On the History of Researches on Discovering Natural Zeolites in Georgia	367

BRIEF REPORTS

<i>E. Churgulia, J. Kereselidze.</i>	The Peculiarities of Tautomeric Equilibrium of Cytosine and Guanine	372
<i>M. Vashakidze, D. Chavchanidze, G. Samsonia, M. Ramishvili.</i>	Synthesis and Investigation of isomeric Tertabromides of 2-Phenyl-1,1-Diethyl-3-(3'-Pentyl)Indene	374
Author Index		377



არაორგანული და ანალოზური ქიმია

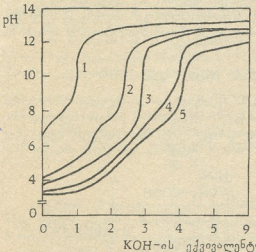
შპა 541.49:546.733

ბ. ცინცაძე, მ. ცაბიტოზვილი, ნ. ჟორჟოლიანი, ლ. მებრეკელი,
ი. ბეზუკენაძე, ო. სვანიძე

**ბიოლითონთა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსნაერთების
წარმოქმნა სულფანილამიდებთან და ლიგონის მზავასთან
ხსნარებში**

როგორც წინა გამოკვლევებმა [1-3] გვიჩვენა, ლიმონის მჟავა ურთიერთ-ქმედებს სულფანილამიდებთან 1:1 ფარდობით და წარმოქმნის მოლეკულათა-შორისო ნაერთებს. ეს უკანასკნელი სუსტ მჟავა გარემოში ლითონთან იძლევიან $MH_3Cit:AH:SO_4$ შედგენილობის კომპლექსებს. კვლევის ინტერესს იწვევს იგივე კომპონენტთა ურთიერთქმედებისას ტუტე არეში მიღებულ ნაერთთა შედგენილობა. ამ მიზნით შევისწავლეთ ლიმონის მჟავასთან (HCit) და სულფანილამიდებთან (AH) (სულფადიმეზინი (SH), ნორსულფაზოლი (LH), სულფადიმეტოქსინი (FH), სულფაპირიდაზინი (RH), ეთაზოლი (ActH)) ბიოლითონთა (Mn, Fe, Co, Zn, Cu, Mg) სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების შედგენილობა pH-პოტენციომეტრული მეთოდით.

$M+H_3Cit+AH$ სისტემა იტიტრებოდა ~0,1 N KOH-ით, რადგან AH არ იხსნება წყალში, ამიტომ კვლევა ჩატარდა 50% სპირტ-წყალხსნარში, რომლის მოცულობა იყო 2,5 მლ, $t=25^{\circ}C$. ლითონთა მარილებისა და ლიგანდების კონცენტრაცია ერთნაირი იყო და უდრიდა $5 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ-ს, ე.ი. გვექონდა სისტემა შეფარდებით $M:H_3Cit:AH=1:1:1$. სურათზე 1 მოცემულია Cu- H_3Cit -FH სისტემის გატიტრის მრუდები.



სურ. 1. გატიტრის მრუდები შემდეგი სისტემებისათვის: 1 - FH; 2 - Cu+FH; 3 - H_3Cit ; 4 - Cu+ H_3Cit ; 5 - Cu+ H_3Cit +FH. $C_{Cu}=C_{Lig}=5 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ (Lig - FH; H_3Cit)

ცენტრაცია ერთნაირი იყო და უდრიდა $5 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ-ს, ე.ი. გვექონდა სისტემა შეფარდებით $M:H_3Cit:AH=1:1:1$. სურათზე 1 მოცემულია Cu- H_3Cit -FH სისტემის გატიტრის მრუდები.

სულფადიმეტოქსინის გატიტრის მრუდზე (მრუდი 1), რომელიც იწყება $pH=6,2$ -დან, NH ჯგუფის პროტონის გატიტერა $pH \sim 8,5$ -ის დროს ხდება ნახტომით, როცა იხარჯება ტუტის ~1 ექვივალენტი.

თუ FH-ის ხსნარს დავამატებთ სპილენძის იონის ექვიმოლარულ რაოდენობას, საწყისი pH დაიწევს დაბლა 4,2-მდე (მრუდი 2), რაც იმას ნიშნავს, რომ ადგილი ჰქონდა კომპლექსწარმოქმნას სულფადიმეტოქსინის NH ჯგუფის პროტო-

საქართველოს
მეცნიერული
ბიბლიოთეკა

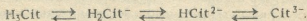


ნის განთავისუფლების ხარჯზე, ამ დროს წარმოიქმნება სპილენძის მონოქლორის ფადიმეტოქსინატი CuF^+ , რაც შეესაბამება KOH -ის $\sim 1,5$ ექვივალენტის დახარჯვას ($\text{pH}=5,5+6$). $\sim \text{pH}-8$ -ზე KOH -ის 2,3 ექვივალენტის დახარჯვისას სისტემაში წარმოიქმნება ნალექი, რაც, ალბათ, სპილენძის მონოკომპლექსის დაშლასთან და დიკომპლექსის (CuF_2) წარმოქმნასთანაა დაკავშირებული. ამრიგად, სპილენძის მონოსულფადიმეტოქსინატის წარმოქმნისას თავისუფლდება წყალბადის ~ 1 ვ-იონი.

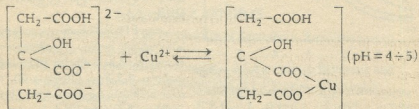
ლიმონის მჟავის გატიტრის მრუდზე (მრუდი 3), რომელიც იწყება $\text{pH}=3,7$ -ზე, დაფიქსირებულია ნახტომი $\sim 2,5$ ექვივალენტის დროს. მრუდი მთავრდება ტუტის 3 ექვივალენტის დახარჯვისას $\text{pH}-11$ -ზე. იგი შეესაბამება კარბოქსილის ჯგუფების პროტონის ნეიტრალიზაციას.

ლიმონის მჟავაზე სპილენძის იონების ექვიმოლარული რაოდენობით დამატებისას და ამ სისტემის გატიტრისას (მრუდი 4), საწყისი pH დაბლა იწევს 3,4-მდე, და მთელი მრუდი მე-3 მრუდის ქვევითაა გადანაცვლებული, რაც იმის მანიშნებელია, რომ სპილენძის იონები ურთიერთქმედებენ ლიმონის მჟავის კარბოქსილის ჯგუფის პროტონთან. H_3Cit და $\text{H}_3\text{Cit}+\text{Cu}$ სისტემების პოტენციომეტრული გატიტრის მრუდები pH -ის გაზრდასთან ერთად შორდებიან ერთმანეთს, ხოლო შემდეგ ნეიტრალურ არესთან ისინი კვლავ უახლოვდებიან და ტუტის 2,5 ექვივალენტის დახარჯვისას თითქმის ერთდებიან. აქედან შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ მჟავე არეში კომპლექსწარმოქმნა სპილენძის იონისათვის ძირითადად მიმდინარეობს ლიმონის მჟავას - COOH ჯგუფებთან ურთიერთქმედებით, და მიიღება ნაერთი 1:1 შეფარდებით. ნეიტრალურ არესთან ახლოს შესაძლებელია კომპლექსის წარმოქმნა ლიმონის მჟავას მესამე - COOH ჯგუფის უშუალო მონაწილეობით. მეოთხე ექვივალენტით გატიტრისას $\text{Cu}+\text{H}_3\text{Cit}$ -ის მრუდი სცილდება H_3Cit -ის მრუდს, მკვეთრად იზრდება და ისევ უახლოვდება H_3Cit -ის მრუდს. აქ უკვე OH -ის ჯგუფის წყალბადი წყდება და, ალბათ, წარმოიქმნება ნაერთი 2:1 შეფარდებით.

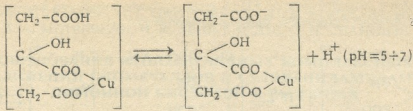
ამრიგად, ლიმონის მჟავასთან სპილენძის ნაერთების წარმოქმნა ($\text{Cu}:\text{H}_3\text{Cit} = 1:1$) შეიძლება შემდეგნაირად ავხსნათ: ლიმონის მჟავას ხსნარში არსებობს შემდეგი წონასწორობა:



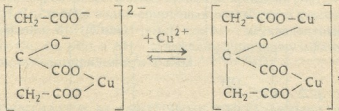
მის პირველ იონურ ფორმასთან (H_2Cit^-) მდგრადი კომპლექსის წარმოქმნა ნაკლებ სავარაუდოა, თუმცა იგი უნდა წარმოიქმნას $\text{pH}=1,5+4$ -ის ინტერვალში. კომპლექსწარმოქმნის პროცესი, რომელიც მიმდინარეობს არა ძლიერ მჟავა არეში (ძირითადად მეორე იონურ ფორმასთან (HCit^{2-})), შეიძლება ასე წარმოვიდგინოთ:



ეს უკანასკნელი უფრო მაღალ pH -ზე დისოცირდება:



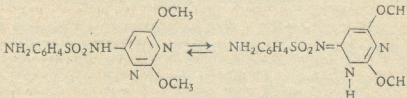
pH>9-ზე წარმოიქმნება 4 წყალბადიონდაკარგული ლიმონის მჟავას ანიონი, რომელიც იერთებს სპილენძის მეორე იონს და ვადადის 2:1 ნაერთში:



რაც კარგად ეთანხმება ლიტერატურულ მონაცემებს [4]. როგორც ჩანს, სპილენძის მონოციტრატის წარმოქმნისას თავისუფლდება წყალბადის ~2 გ-იონი.

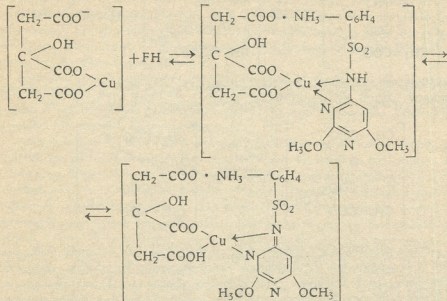
სპილენძი - ლიმონის მჟავა - სულფადიმეტოქსინის (1:1:1) სისტემის გატიტრის მრუდის (მრუდი 5) განხილვიდან ჩანს, რომ იგი მრუდ 4-ის პარალელურია. ეს მიგვანიშნებს იმაზე, რომ Cu^{2+} პირველად ლიმონის მჟავას უკავშირდება - COO^- ჯგუფებით pH=4÷5-ის დროს, ტუტის 2-2,5 ექვივალენტის ხარჯვისას, ამავე pH-ზე ხსნარში არსებული სულფადიმეტოქსინის მოლეკულა უერთდება ლიმონის მჟავას მოლეკულას [2] და მათ შორის წარმოიქმნება მოლეკულათაშორისო ბმა ლიმონის მჟავას - COOH -ისა და FH -ის NH_2 ჯგუფების ხარჯზე (COOH -დან წყალბადი ვადადის NH_2 -თან და წარმოიქმნებიან NH_3^+ და COO^- ჯგუფები).

მეორე ნახტომი იწყება უკვე pH=8 და ტუტის ~3,5 ექვივალენტის დახარჯვის დროს, რაც შეესაბამება სპილენძთან FH -ის მიერთებას NH -ჯგუფის წყალბადის ხარჯზე. სულფადიმეტოქსინი ტუტე არეში განიცდის ტაუტომერიას [5]:



ლიგანდის ამ ტაუტომერული ფორმის ბმა ლითონთან ხორციელდება სწორედ ჰეტეროციკლის აზოტის ატომთან მიერთებული წყალბადის ხარჯზე, რომელიც ამ შემთხვევაში თავისუფალი სახით (H^+) კი არ გამოიყოფა, არამედ უერთდება ლიმონის მჟავას ერთ-ერთ COO^- ჯგუფს (რომლითაც H_2Cit ლითონთან ბმულია), რის შედეგადაც HCit^{2-} ვადადის H_2Cit^- -ში [6]. გამომდინარე იქიდან, რომ მრუდი 5 დაწყებული pH=7-დან (ტუტის ~2,5 ექვივალენტი), მე-2 და მე-4 მრუდების პარალელურია, შეიძლება დავასკვნათ: pH=8-ზე სპილენძის

ციტრატთან დაკავშირებულია FH-ის უკვე დებროტონირებული მოლეკულის ნაერთი შემდეგი რეაქციების შედეგად წარმოიქმნება:



ე.ი. ლითონის ლიმონჰეატი – სულფადიმეტოქსინიანი კომპლექსის ერთი მოლეკულის წარმოქმნისას თავისუფლდება წყალბადის არა 3, არამედ 2 გ-იონი. ამ ნაერთში FH გვევლინება ერთდროულად 2 სხვადასხვა ფორმაში: დებროტონირებული და პროტონირებული ამინომჟავის "ციტერ" იონის მსგავსად [7]. ამინომჟავებში ადგილი აქვს შიდამოლეკულურ გადანაცვლებას, ხოლო ჩვენს შემთხვევაში მოიხარება როგორც შიდა, ისე მოლეკულათაშორისო გადანაცვლება.

ანალოგიური მრუდეები წარმოიქმნება M-AH, M-H₃Cit და M-H₃Cit-AH (M – Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mg; AH – SH, FH, LH, RH, AetH) სისტემების გატიტრის დროსაც. ერთმანეთის მიმართ მიღებული მრუდების განლაგება მიუთითებს იმაზე, რომ როგორც ორმაგ, ისე სამმაგ სისტემებში ადგილი აქვს ყველა კომპონენტის ურთიერთქმედებას და შესაბამისი ნაერთების წარმოქმნას. აღნიშნულ ნაერთებში ორივე ლიგანდი (H₃Cit და AH) ლითონის მიმართ ბიდენტატურებია. ნაერთთა ოქტაედრული აღნაგობა, ალბათ, წყლის 2 მოლეკულითაა განპირობებული (Fe, Mn, Co, Mg), ხოლო Zn და Cu-თვის არ არის გამორიცხული ტეტრაედრული აღნაგობა.

ჩვენი ვარაუდით, ამ ტიპის ნაერთი მხოლოდ ხსნარში არსებობს და მისი მყარ მდგომარეობაში გამოყოფა არ შეიძლება. ეს აზრი ექსპერიმენტაქ დადასტურდა: ნაერთი იშლებოდა და საბოლოოდ სულფანილამიდატი - MA₂·nH₂O მიიღებოდა.

Г. В. ЦИНЦАДЗЕ, М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ,
Л. А. МЕТРЕВЕЛИ, И. А. БЕШКЕНАДЗЕ, О. П. СВАНИДЗЕ

**ОБРАЗОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ БИОМЕТАЛЛОВ С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ И
ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРАХ**

Резюме

pH-потенциометрическим методом изучено образование разнолигандных комплексов биометаллов с сульфаниламидами (АН) и лимонной кислотой (H_3Cit) в 50% водно-спиртовых растворах и щелочной среде при соотношении $M:H_3Cit:АН=1:1:1$, где М – двухвалентные металлы (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mg), а АН – сульфадимезин, норсульфазол, сульфадиметоксин, сульфациридазин и этазол.

G. TSINTSADZE, M. TSKITISHVILI, N. ZHORZHOLIANI,
L. METREVELI, I. BESHKENADZE, O. SVANIDZE

**THE FORMATION OF DIFFERENT-LIGAND COMPLEXES
OF BIOMETALS WITH SULPHANILAMIDES AND
CITRIC ACID IN THE SOLUTIONS**

Summary

The formation of different-ligand complexes of biometals with sulphanilamides (АН) and citric acid (H_3Cit) and molar ratio $M:H_3Cit:АН=1:1:1$ in the 50% water-spirit solutions and alkaline medium has been established by the pH-potentiometric method, where M denotes divalent metals (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mg), АН stands for sulphadimesin, norsulphazol, sulphadimoxyn, sulphapiridazin and aetazol.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Н.З. Руденко, Т.А. Митрофанова. ЖОХ, 1972, т. 42, 7, с. 1434.
2. გ. ცინცაძე, მ. ცქიტიშვილი, ნ. ჟორჯოლიანი, ე. ზედელაშვილი, ი. ბეშკენაძე, ლ. მეტრეველი. საქ. მეცნ. აკად. შაცნე; ქიმიის სერია, 2001, ტ. 27, 1-2, გვ. 28.
3. გ. ცინცაძე, მ. ცქიტიშვილი, ნ. ჟორჯოლიანი, ე. ზედელაშვილი, ი. ბეშკენაძე, ლ. მეტრეველი. საქ. მეცნ. აკად. შაცნე, 2001, ტ. 164, 2, გვ. 64.
4. Н.А. Милосердова, Н.А. Добрынина, Л.С. Николаева, Е.А. Межионова, А.М. Евсеев, А.П. Можжаев. ЖНХ, 1992, т. 37, 12, с. 2741.
5. П.В. Гогоршвили, М.Г. Цкитишвили. Сб.: Исслед. в области химии компл. и простых соед. некоторых переходных и редких металлов. Тб.: Мецниереба, 1978, 3, с. 5.
6. მ. ცქიტიშვილი, ა. შველაშვილი, ი. მიქაძე, მ. კრელაშვილი. საქ. მეცნ. აკად. შაცნე, ქიმიის სერია, 1992, ტ. 18, 3, გვ. 167.
7. П. Каррер. Курс органической химии. М.: Хим. лит. 1962, с. 350.



УДК 669.223

Л. В. ГАБИСОНИЯ, Р. Г. ТУШУРАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ ОТРАБОТАННЫХ ФИКСАЖНЫХ РАСТВОРОВ

Из литературы известно, что озон широко используется для очистки и обеззараживания производственных сточных вод. Наряду с этим озон применяется для извлечения ионов серебра из серебросодержащих сточных вод как модельных коллоидных растворов серебра, так и растворов фотоэмульсий [1].

Кинетика и механизм окисления ионов серебра озоном в водном азотнокислом растворе изучена в [2].

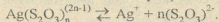
Одной из возможностей реализации максимального окислительного действия озона в водных растворах является использование щелочных сред.

В настоящей работе изучено влияние pH среды на процесс извлечения ионов серебра в отработанных фиксажных растворах фотолабораторий от времени озонирования.

В работе в отличие от [1] использовались отработанные фиксажные растворы как в виде кислых дубящих растворов, содержащих тиосульфат и сульфит натрия, уксусную и борную кислоту, так и фиксажных растворов, содержащих пиросульфит и сульфит натрия, хлорид аммония и ионы серебра(I), которые находятся в растворах в виде комплексных соединений $\text{Na}_2\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_4\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$.

Трудность извлечения ионов серебра заключается в том, что лиофобные коллоидные частицы серебра стабилизируются лиофильными коллоидными частицами желатины. Эти устойчивые гидрозоли плохо отстаиваются и фильтруются.

Для разрушения желатины применяется метод озонирования, причем почти полное разрушение желатины озоном происходит в щелочной среде с образованием кислых промежуточных продуктов окисления. С одной стороны, применение щелочных сред обусловлено возможностью максимального окислительного действия озона в водных растворах с быстрым распадом озона и образованием мощных окислительных компонентов – OH радикалов, а с другой стороны – разрушением желатины и тем самым коллоидных комплексов серебра:



В настоящей работе pH среды варьировался от 6,5 до 12,5. Для определения ионов серебра применялся как метод экстракционно-фотоколориметрического определения с дитизином [3], так и спектрофотомет-



рический метод [3]. Концентрация озона в газовой фазе определялась методом иодометрического титрования с фосфатно-буферным раствором [4]. Состав образующегося осадка определялся химическим и рентгенофазовым методами анализа [5]. Скорость потока озон-кислородной смеси составляла 1,5-7,5 л/мин. Концентрация озона - 1,5-3,0 мг/л, а максимальная производительность озонатора - 0,72 г/час.

При пропускании озона через отработанные нейтральные и щелочные фиксажные растворы наблюдалось потемнение растворов, а через некоторое время - образование осадка. Необходимо отметить, что при озонировании щелочных растворов наблюдается понижение pH среды. Так, для исходных растворов с pH = 11,0 он уменьшается до 7,5 (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость pH среды в отработанных фиксажных растворах от времени озонирования (pH_{исх.} = 11,0)

Время озонирования, мин	10	20	30	60	120
pH после озонирования	10,5	10,0	9,0	8,0	7,5

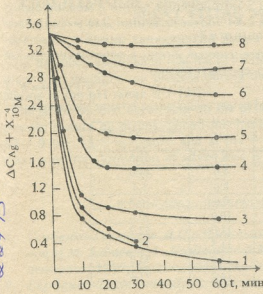


Рис. 1. Изменение концентрации ионов Ag(I) от времени озонирования в интервале pH=6,5+12,5. 1. pH=12,5; 2. pH=12,0; 3. pH=11,5; 4. pH=6,5; 5. pH=7,0; 6. pH=10,0; 7. pH=9,0; 8. pH=8,0

На рис. 1 приведена зависимость превращения ионов Ag(I) от времени озонирования при значениях pH среды от 6,5 до 12,5. Как видно, процесс превращения ионов Ag⁺, в основном, протекает до 30 минут озонирования. Превращение ионов Ag⁺ наибольшее для растворов с pH=12,5 и достигает ~ 97 % через 60 мин озонирования (табл. 2). На рис. 2 приведена зависимость изменения концентрации (ΔC) ионов Ag⁺ от pH среды после 30 минут озонирования. Из рис. 2 видно, что процесс превращения ионов Ag⁺ графически представляется в виде 2-х прямых, расположенных под определенным углом, что может говорить о двух механизмах превращения ионов Ag⁺.

Данные химического и рентгенофазового анализов показали, что осадки, полученные из растворов с pH = 6,5-7,0, содержат сульфид серебра, а при значениях pH = 12,0-12,5 - металлическое серебро. Для сульфида серебра наблюдается одна самая интенсивная линия с меж-

საქართველოს
მეცნიერებათა
აკადემიისთვის

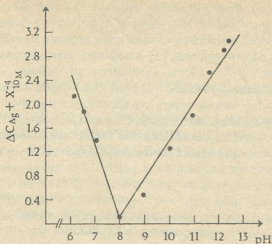


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации (ΔC) ионов Ag^+ от pH среды после 30 мин озонирования

плоскостным расстоянием 2,60 и 3 интенсивные линии с межплоскостными расстояниями 2,38, 2,578 и 2,84 соответственно. Для металлического серебра наблюдается одна самая интенсивная линия с межплоскостным расстоянием 2,36 и 3 интенсивные линии с межплоскостными расстояниями 2,040, 2,044 и 1,23 соответственно.

Таблица 2

Зависимость превращения ионов Ag^+ от pH среды после 60 мин озонирования

Исходн. концент. Ag^+ , 10^{-4} м/л	pH	Выход превращ. Ag^+ , %
3,4	6,5	55,6
3,2	7,0	44,0
3,4	8,0	1,4
3,4	9,0	16,7
3,4	10,0	30,6
3,5	11,0	52,7
3,5	11,5	78,2
3,2	12,0	94,0
3,2	12,5	97,2

Сравнение экспериментальных данных с литературными показало их идентичность [5].

Таким образом, процесс выделения ионов Ag^+ и осаждения их в виде Ag_2S или Ag^0 сильно зависит от pH среды: максимальный процент превращения ионов серебра в виде металла наблюдается при pH = 12,5 (~97%), что, несомненно, представляет определенную практическую значимость.

ბარემოს pH-ის გავლენა ვერცხლის იონების დალექვის პროცესზე ნაშუშვარი ფიქსაჟური ხსნარების იზონირებისას

რეზიუმე

დადგენილია, რომ გარემოს pH არსებით გავლენას ახდენს ვერცხლის იონების დალექვის პროცესზე ნაშუშვარი ფიქსაჟური ხსნარების იზონირებისას pH-ის ინტერვალი 6,5-12,5.

ნაჩვენებია, რომ ვერცხლის იონების დალექვის პროცესი pH-თან დამოკიდებულებით მიმდინარეობს ორი მექანიზმით. დადგენილია წარმოქმნა, $\text{pH}=6,5-7,0$ -ზე და Ag_2S $\text{pH}=12,0-12,5$ -ზე, ამასთანავე $\text{pH}=12,5$ -ზე დაიკვირვება ვერცხლის იონების მაქსიმალური გარდაქმნა.

L. GABISONIA, R. TUSHURASHVILI

THE INFLUENCE OF THE pH-VALUE ON THE SILVER IONS
PRECIPITATION PROCESS DURING THE OZONATION OF
SPENT FIXING SOLUTIONS

Summary

It has been established that the pH-value exerts essential influence on the silver ions precipitation process during the ozonation of the used fixing solutions in the pH range 6,5-12,5.

It is shown that depending on the pH-value, the silver ions precipitation process occurs by means of two mechanisms. It was determined that at pH 6,5-7,0 the Ag_2S is formed and at pH = 12,0-12,5 the Ag^0 is formed. The maximum transformation of silver ions is observed at pH = 12,5.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Горбенко-Германов Д.С., Водопьянова Н.М., Харина Н.М., Горяднов М.М., Зайцев В.А., Колдашеев А.И., Муравьев Ю.М. Хим. промышленность, 1975, № 2, с. 101-103.
2. Горбенко-Германов Д.С., Баскова Н.К. ЖФХ, 1974, т. 48, №9, с. 225-228.
3. Пятницкий Н.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра, М.: Наука, 1975, 264 с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, ч.2. М.: Химия, 1969, с. 825.
5. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957, 868 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.857.4

В. Ю. ВАЧНАДЗЕ, М. М. МУДЖИРИ, З. В. РОБАКИДZE,
Э. З. ДЖАКЕЛИ, Г. В. ЧХИКВАДZE, Ж. К. НИКОГОSOVA,
ДЖ. Н. АНЕЛИ

СОДЕРЖАНИЕ АЛКАЛОИДОВ В НЕКОТОРЫХ ВИДАХ СЕМЕЙСТВ *MAHONIA*, *BERBERIS IBERICA* И *PHELLODENDRON LAVALLEI*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ГРУЗИИ

Виды сем. Berberidaceae характеризуются высоким содержанием алкалоидов изохинолинового ряда, обладающих противоопухолевым, кровоостанавливающим, желчегонным, гипотензивным и многими другими фармакологическими свойствами [1-3].

Самым большим по числу видов и наиболее богатым по содержанию физиологически активных алкалоидов является род *Berberis*. Выделенный из корней и листьев *Berberis Vulgaris* L. алкалоид берберин в форме берберин-сульфата и настойка листьев *Berberis amurensis* Rupr. применяются в медицине в качестве желчегонного средства [4].

Настойка листьев некоторых видов *Berberis* во многих европейских странах используется как вяжущее, мочегонное и противовоспалительное средство [5].

В Грузии произрастают два вида *Berberis*: *B. Vulgaris* L. и *Berberis iberica* Stev. et Fish. ex DC [1]. Близок к роду *Berberis* род *Mahonia* Nutt, виды которого встречаются в тропических и субтропических областях Азии. В Грузию интродуцировано 6 видов этого рода - *M. japonica* (Thunb.) DC, *M. japonica* var *bealii* Fedde, *M. napaulensis* C. K. Schneid, *M. repens* (Linde) G. Don, *M. Wagnerii* (Thunb.) DC, *M. aquifolium* (Putsh) Nutt. Кроме того, в Грузию интродуцирован представитель монотипного рода этого же семейства *Nandina domestica* Thunb. и ее var *aquifolia* hort, встречающаяся в Китае и Японии. Из представителей сем. Rutaceae, содержащих алкалоиды протоберберинового ряда, интересен род *Phellodendron* Rupr., виды которого встречаются в Восточной Азии и на российском Дальнем Востоке. В Батумском ботаническом саду АН Грузии интродуцированы *Ph. Lavallei* Dode, *Ph. sachalinense* (Fr. Schmidt) Sarg. [6-9].

Алкалоидный состав большинства перечисленных видов, интродуцированных в Грузию, не изучался. Мы провели исследование некоторых из них с целью выявления возможных источников сырья для получения физиологически активных алкалоидов протобербериновой и апорфиновой групп. Для исследования были взяты образцы листьев, молодых побегов, цветов и коры стволов *Berberis iberica*, листьев и молодых побегов *Mahonia japonica* и ее var. *bealii* *aquifolium*, *Nandina domestica* и коры

стволов *Phellodendron Lavalei*. Для выделения суммы алкалоидов из листьев воздушно-сухое сырье предварительно обрабатывали гексаном в аппарате Сокслета, затем алкалоиды экстрагировали этиловым спиртом. Спиртовый экстракт сгущали и остаток обрабатывали раствором 1 М HCl. Кислые извлечения при охлаждении подщелачивали 25 %-ным раствором аммиака до pH 9-10 и алкалоиды экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт высушивали безводным сульфатом натрия, фильтровали, растворитель отгоняли, остаток высушивали, взвешивали и очищали хроматографированием на колонке с Al_2O_3 (акт. II ст.) при соотношении вещество-сорбент 1: 10. Алкалоиды элюировали смесью бензол-метанол 15: 1. Алкалоидную фракцию после отгонки растворителя разделяли на колонке с SiO_2 при соотношении вещество-сорбент 1:30. Колонку промывали смесью хлороформ-метанол (99:1, 98:2). Таким образом, последовательно выделяли ряд оснований.

Вещество с т. пл. 119-120° (метанол); $[\alpha]_D^{20} + 114,0^\circ$ (С 0,9; этанол). УФ-спектр в этаноле λ_{max} 216, 280, 300 нм (log ϵ 4, 55; 4, 16; 4, 14 соответственно); $M^+ m/z$ 355. Основание отождествлено с глауцином [10].

Соединение с т. пл. 183-185° (ацетон); $[\alpha]_D^{20} + 203^\circ$ (С 2,6; хлороформ). УФ-спектр в этаноле: λ_{max} 266, 299 нм (log ϵ 4, 22; 3, 89). В ИК-спектре ($\gamma_{max}^{KBr}, cm^{-1}$): 808, 833, 853 (1, 2, 4, 5 -тетразамещение), 1587 - 1600 (С-О-), 3588 (ОН). Основание идентифицировано с d-коридином [10, 11].

Основание с т. пл. 149-150° (ацетон); $[\alpha]_D^{20} + 210^\circ$ (С 2,0; хлороформ). В ИК- спектре ($\gamma_{max}^{KBr}, cm^{-1}$) 821, 832, 858 (1, 2, 4, 5-тетразамещение), 1601 (С-О-), 3600 (ОН). Полученные данные позволили заключить, что вещество это является d-изокоридином [10, 11].

Вещество с т. пл. 191-192° (метанол); $[\alpha]_D^{20} + 42^\circ$ (С 0,92; этанол). УФ спектр в этаноле: λ_{max} 220, 282, 305 нм (log ϵ 3,94; 3,90; 4,01 соответственно). В ИК-спектре ($\gamma_{max}^{KBr}, cm^{-1}$): 1590, 1620 (ароматическое кольцо), 3460 (ОН); $M^+ m/z$ 340. Основание отождествлено с талипорфином (таликумидином) [12].

Соединение с т. пл. 126-127° (метанол); $[\alpha]_D^{20} + 60^\circ$ (С 0,90; этанол); $M^+ m/z$ 327 идентифицировано с изоболдином [3].

Для выделения суммы алкалоидов из молодых побегов и коры ствола воздушно-сухое сырье предварительно обрабатывали, как указано выше (для листьев). Спиртовый экстракт сгущали и остаток, представляющий собой сумму алкалоидов, обрабатывали 2%-ным раствором лимонной кислоты. Кислые извлечения промывали хлороформом, затем подщелачивали 25%-ным раствором аммиака до pH 9-10, и алкалоиды переводили последовательно в диэтиловый эфир и хлороформ.

После извлечения третичных оснований из подкисленного маточного раствора добавлением насыщенного раствора йодистого калия выделяли йодиды четвертичных оснований: берберин, магнофлорин, пальмитин [11].

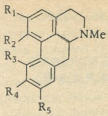
В фенольной сумме алкалоидов обнаружено присутствие бисбензилизохинолинового основания - оксиакантина [11].

Во всех изученных видах установлено присутствие трех групп алкалоидов:

Результаты исследований некоторых представителей семейства Berberidaceae и Rutaceae, произрастающих или выращенных в Грузии, на содержание алкалоидов

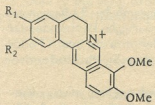
Вид	Место и дата сбора образцов, фено-фаза	Исследованный орган или его часть	Сумма алкалоидов, % от массы воздушно-сухого сырья		Алорфиновые алкалоиды					Протоберберидиновые алкалоиды			Безазитиновые алкалоиды	
			Коледи четырехчленные основания	Трещелиные основания	Коридин	Изозкоридин	Гадуцин	Таликсифтин	Эфедрин	Берберин	Малефторин	Пальмагин	Бербалин	Оксаликтин
<i>Berberis ibetica</i> Stev. et Fieb. ex DC	Пос. Тетришкоро, V 1988 фаза цветения	Кора ствола	12,50	0,03	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-
		Молодые побеги	0,60	0,35	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
		Листья	0,03	0,27	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
		Цветки	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-
	Там же, VII 1988 плодоношение	Молодые побеги	0,61	0,41	-	-	-	-	-	+	+	-	+	+
	Листья	0,03	0,08	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	
<i>Mahonia arifolia</i> (Forst.) Nutt	Сузунский ботанический сад 14.VI.1987	Листья	0,09	1,15	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-
		Молодые побеги	0,90	0,57	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+
<i>M. japonica</i> (Thunb.) DC	Сузунский ботанический сад 16.VI.1987	Листья	0,07	0,49	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-
		Молодые побеги	-	0,72	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
<i>M. japonica var. beringia</i> Fedde	Батумский ботанический сад АН Грузии, 03.II.1987	Листья	3,51	0,78	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-
		Молодые побеги	0,92	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
<i>Mahonia domestica</i> Thunb.	Батумский ботанический сад АН Грузии, 23.II.1987	Листья	-	0,13	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Phellodendron levallei</i> Debe	Кобулетская станция лекарственных растений, 07.VII.1989	Кора ствола	3,5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-

Знак (-) - означает, что основания не обнаружены. Знак (+) - означает, что основания найдены.



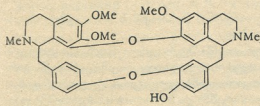
Апорфиновая группа

- Изокоридин R₁ = R₂ = R₄ = OMe; R₃ = OH; R₅ = H.
 Коридин R₁ = R₃ = R₄ = OMe; R₂ = OH; R₅ = H.
 Талипорфин R₁ = R₄ = R₅ = OMe; R₂ = OH; R₃ = H.
 Глауцин R₁ = R₂ = R₄ = R₅ = OMe; R₃ = H.



Протобербериновая группа

- Берберин R₁ = R₂ = O-CH₂-O.
 Ятрорицин R₁ = OH; R₂ = OMe.
 Пальмитин R₁ = R₂ = OMe.



Бисбензилизохинолиновая группа

Оксиакантин

Результаты исследования различных органов растений приведены в таблице 1.

В листьях *Verberis iberica*, собранных в период цветения растения, доминируют апорфиновые алкалоиды, а именно: впервые найденные в этом виде коридин, изокоридин, талипорфин. Также впервые в листьях этого вида отмечено присутствие протобербериновых алкалоидов - берберина и магнофлорина; в цветках - апорфинового алкалоида глауцина, а также протоберберинового - берберина. В фазе плодоношения в листьях *V. iberica* заметно снижается сумма третичных оснований - апорфиновых производных: не обнаруживается изокоридин, присутствуют - глауцин и талипорфин. В сумме четвертичных алкалоидов практически отсутствует берберин.

Молодые побеги *V. iberica* и видов *Mahonia* накапливают преимущественно протобербериновые основания, а из бисбензилизохинолиновых - оксиакантин. Среди четвертичных оснований - берберин и мангофлорин.

Вид *Nandina domestica* оказался наименее перспективным алкалоидоносным растением. Что касается *Phellodendrons lavellei*, то кора ствола этого растения может служить источником получения изохинолиновых алкалоидов и фармакологически активного берберина.



**ალკალოიდების შემადგენლობა საქართველოში მოზარდი
MAHONIA-ს, ზოგიერთ სახეობაში BERBERIS IBERICA და
PHELLODENDRON LAVALLEI**

რეზიუმე

ბიოლოგიურად აქტიური ალკალოიდების შემცველობაზე შესწავლილია საქართველოში მოზარდი და ინტროდუცირებული მცენარეები Berberidaceae-თა ოჯახიდან: *Berberis iberica* Stev. et Fish. ex DC, *Mahonia* var *bealii* Fedde, *Nandina domestica* Thunb. და Rutaceae-თა ოჯახიდან: *Phellodendron Lavalleyi* Dode.

გამოყოფილი და იდენტიფიცირებულია ალკალოიდები: გლუკაცინი-კორიდინი, α -იზოკორიდინი, ტალიპორფინი (ტალიკმიდინი), იზობოლდინი, ბერბერინი, მაგნოფლორინი, პალმატინი.

ჩატარებულია დაკვირვება ალკალოიდების წარმოქმნის პროცესზე ონთოგენეზში მცენარეთა სხვადასხვა ნაწილებში.

დადგენილია, რომ ყვავილობის პერიოდში შეგროვილი *Berberis iberica*-ს ფოთლებში დომინირებენ აპორფინის ჯგუფის ალკალოიდები. ამ მცენარეში პირველადაა აღმოჩენილი კორიდინი, იზოკორიდინი, გლუკაცინი, ტალიპორფინი.

დადგენილია, რომ *B. iberica*-ს ყლორტებში და *Mahonia*-ს სახეობებში უპირატესად გროვდებიან პროტობერბერინის ჯგუფის ალკალოიდები.

Nandina domestica აღმოჩნდა არაპერსპექტიული ალკალოიდშემცველი მცენარე.

მცენარე *Phellodendron Lavalleyi*-ის ვარჯის ქერქი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს იზოხინოლინის ჯგუფის ალკალოიდების, მათ შორის ბერბერინის მისაღებად.

V. VACHNADZE, M. MUDJIRI, Z. ROBAKIDZE, E. JAKELI,
G. CHIKVADZE, J. NIKOGOSOVA, J. ANELI

**THE CONTENT OF ALCALOIDS IN SOME SPECIMENS
OF THE FAMILY OF MAHONIA, BERBERIS IBERICA AND
PHELLODENDRON LAVALLEI, GROWING IN GEORGIA**

Summary

A number of growing and introductional plants in Georgia of the Family of Berberidaceae and Rutaceae: *Berberis iberica* Stev of Fich. et DC, *Mahonia japonica* (Thunb) DC, *M. japonica* var *bealii* Fedde, *Nandina domestica* Thunb and Fam. *Phellodendron Lavalleyi* Dode - are investigated for the biological content of active alkaloids.

Alkaloids of glaucin, α -coridin, α -izocoridin, taliporfin (talikmidin), izoboldin, berberin, magnoflorin, palmatin are marked and identified.



The observations of formation of alkaloids in the different organs of plants in ontogenesis are carried out. It is established that in the leaves of *Berberis iberica* gathered in the period of blooming aporphonic alkaloids are dominant. In this sort coridin, izocoridin, glaucin and taloporfin are first found. Young sprouts of *Berberica* and sorts of *Maphonia* accumulate mainly antiberberic bases.

Nandina domestica appeared to be less perspective alcaloid plant.

Cortex of the stem of *Phellodendron Lavalei* may be served as the source of production of izoquinoline alkaloids, including Berberin.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Деревья и кустарники Батумского ботанического сада. Тбилиси: Мецниереба, 1968.
2. Жизнь растений (под ред. А.Л. Тахтаджяна). М.: Наука, т.5, г.1, п.80, ч.2, 1981.
3. Ковалева Н.Г. Лечение растениями. М.: Медицина, 1976.
4. Лекарственные растения ботанического сада ВИЛР, М.: Наука, 1982.
5. Растительные ресурсы СССР; Цветковые растения, их химический состав и использование: Семейства Magnoliceae - Limoniaceae. Л.: Наука, 1985.
6. Пилипенко Ф.С. Иноземные деревья и кустарники на Черноморском побережье Кавказа. Л.: Наука, 1978.
7. *Rxbe Txecop*. Лекарственные растения. М.: Медицина, 1987.
8. *Gordell G.A., Farnsworth N.R.* *Loydia*, 1977, v. 40, №1, p. 1-41.
9. *Shamma M.* Isoquinoline Alkaloids Research. London, 1978, p. 147-167.
10. *Shamma M., Shine R.F., Dudooli B.S.* *Tetrahedron*, 1967, v. 23, p. 2887.
11. *Stermibz F.R.* *Loydia*, 1981, v. 44, 6, p. 680-686.



ნ. ლეკიოვილი, მ. კაქუაშვილი, ლ. ასათიანი, ბ. გუცხრიკიძე,
 ე. ლეკვიოვილი, ნ. სილაგონიძე

ფთორფენოვანი პოლიმერების და პოლიმერების სინთეზი და თვისებების შესწავლა

მრეწველობის და ტექნიკის ინტენსიურმა განვითარებამ დღის წესრიგში დააყენა სხვადასხვა დანიშნულების პოლიმერული კომპოზიციური მასალების შექმნა. აუცილებელი გახდა არამარტო ამ მასალების მიღება, არამედ მათი მექანიკური და ელექტრული თვისებების, ქიმიური მდგრადობის და სხვა მახასიათებლების ხანგრძლივად შენარჩუნება [1-3].

ამ მიმართულებით მნიშვნელოვანი როლი ეკისრება ჰეტეროატომურ პოლიმერებს, რომლებიც ძირითად ჯაჭვში შეიცავენ არილენურ და ჰეტეროარილენურ ფრაგმენტებს. აღნიშნული ტიპის პოლიმერებს შორის, კომერციული და ტექნიკური თვალსაზრისით, განსაკუთრებული ადგილი უკავია პოლიიმიდებს. მიუხედავად იმისა, რომ როგორც პოლიიმიდების, ისე შესაბამისი მონომერების საკმაოდ ფართო ასორტიმენტი არსებობს, კვლავ პრობლემატურად რჩება მათი იაფი სანედლეულო ბაზის შექმნის, აგრეთვე ზოგიერთი მნიშვნელოვანი თვისების (მაგ., ხსნადობა, გადამუშავებისუნარიანობა, შესაბამისი კომპოზიციური მასალებში შინაგანი დაჭიმულობის მაღალი დონე და სხვ.) გაუმჯობესობის საკითხი [4-6].

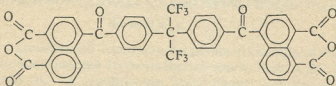
გარდა ამისა, ლიტერატურაში ცნობილი პოლიიმიდების სინთეზის მეთოდებისათვის დამახასიათებელია სამი ძირითადი თავისებურება, რომლებიც გაუმჯობესებას საჭიროებს:

1. მიღებული შესანიშნავი თერმული, ელექტრული და მექანიკური თვისებები მიღწეულია ევოლუციური მონომერების გამოყენებით;

2. გამოყენებულია შედარებით ხელმისაწვდომი მონომერები, მაგრამ მიიღება დაბალმოლეკულური პოლიმერები ცუდი მექანიკური მახასიათებლებით.

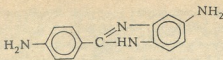
3. მიღებული საინტერესო სტრუქტურის პოლიმერების ცუდი ხსნადობა და დაბალი გადამუშავებისუნარიანობა.

საწყის დიანჰიდრიდად შევარჩიეთ ფთორფენოვანი დინაფტილკეტოჯგუფების შემცველი დიანჰიდრიდი [8]:



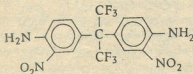
(DAN_{F_6})

ხოლო დიამინებად ბენზომიდოზოლოური ანგულარული აღნაგობის დიამინი (5(6)-ამინო-2-(3-ამინოფენილ)ბენზომიდოზოლო) [9,10]:



(DAM_{BI})

და 4,4'-დიამინო-3,3'-დინიტროდიფენილჰექსაფთორპროპანი:



(DAM_N)

ცნობილი ნაერთების იდენტიფიკაციას ვახდენდით მათი ლლობის ტემპერატურების განსაზღვრით და IR სპექტრების მონაცემებზე დაყრდნობით.

პოლიამიდომჟავების (პამ) სინთეზს ვატარებდით აპროტონულ გამხსნელებში - დიმეთილფორმამიდი (DMFA), დიმეთილსულფოქსიდი (DMSO), N-მეთილპიროლიდონში (N-MP); ხსნარის კონცენტრაცია - 10-15%, მონომერების მოლური თანაფარდობაა 1:1.

ფთორშემცველი დიანჰიდრიდების ბენზიმიდაზოლურ დიამინებთან გამხსნელებში ურთიერთქმედების ზოგადი კანონზომიერების დადგენის მიზნით შევისწავლეთ როგორც მოდელური სისტემების (დიანჰიდრიდი+ანილინი (An) 1:1), ისე დიანჰიდრიდების დიამინებთან ურთიერთქმედების შემთხვევაში, პოლიმერიზაციულ პროცესებზე სხვადასხვა ფაქტორების (რეაგენტების დამატების თანამიმდევრობა, ხსნარის კონცენტრაცია, გამხსნელის ბუნება, კატალიზატორი, ტემპერატურა) გავლენა რეაქციის პროდუქტის დაყვანილი სიბლანტის ($\eta_{\text{დაყ.}}$) მნიშვნელობასა და გამოსავალზე. დადგენილ იქნა, რომ რეაქციის შედეგად პამის დაყვანილი სიბლანტე და გამოსავალი მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული გამხსნელის ბუნებასა და ხსნარის კონცენტრაციაზე (ცხრ. 1).

ცხრილი 1

(DAN_{F6}) და (DAM_{BI})-ის ბაზაზე (1:1) მიღებული პოლიამიდომჟავების სინთეზის პირობები და ზოგიერთი თვისება რეაქციის შე-10 საათზე

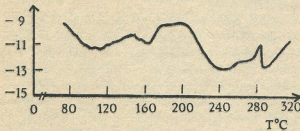
გამხსნელი	ხსნარის კონცენტრაცია, %	t ⁰ , C	რეაგენტების მიმატების რიგი	გამოსავალი, %	$\eta_{\text{დაყ.}}$ დლ/გ
N,N-დიმეთილ-ფორმამიდი	15	25-30	(DAN _{F6})+(DAM _{BI}) ულუფებით	75	0,25
N-მეთილ-პიროლიდონი	10	25-30	(DAN _{F6})+(DAM _{BI}) შერევით	83	0,2
N-მეთილ-პიროლიდონი	5	25-30	(DAN _{F6})+(DAN _{F6}) ულუფებით	84	0,11
N-მეთილ-პიროლიდონი	8	25-30	(DAN _{F6})+(DAN _{F6}) kat(Li ⁺)	93	0,14
N-მეთილ-პიროლიდონი	5	25-30	(DAN _{F6})+(DAM _N)	86	0,13



პოლიამიდომჟეავას გამოსავალზე გავლენას ახდენს აგრეთვე გამხსნელობა და მონომერების მიმატების რიგი (ცხრ. 1). ტემპერატურის დაყვანიდან 80⁰-მდე უარყოფით გავლენას ახდენს პპმ-ის დაყვანილი სიბლანტის მნიშვნელობაზე ($\eta_{\text{sp}}/c = 0,13$ დლ/გ). ეს დაკავშირებული უნდა იყოს პოლიციკლოკონდენსაციის შემდეგად გამოყოფილი წყლით პოლიამიდომჟეავას ამილური ბმების გახლეჩასთან, რაც მის მიმართ ორთომდგომარეობაში მყოფი კარბოქსილის ჯგუფების პროტონებით კატალიზდება [11].

შევისწავლეთ რეაქციის პირველ სტადიაზე მიღებული, ხსნარიდან გამოყოფილი და ვაკუუმში გამშრალი პოლიამიდომჟეავას ჰეტეროციკლოკონდენსაციის რეაქცია დიფერენციულ-სკანირებული კალორიმეტრიის (DSC) და დიფერენციულ-თერმული ანალიზის (დ.თ.ა) მეთოდებით. პოლიამიდომჟეავას დ.თ.ა. თერმოგრამაზე შეინიშნება რამდენიმე ენდოთერმული და ეგზოთერმული პიკი. ენდოთერმული პიკები 135⁰C და 205⁰C, როგორც ჩანს, მიეკუთვნება შესაბამისად, გამოყოფილი წყლის აორთქლების და პპმ-ის ღლიობის ტემპერატურებს.

ეგზოთერმული პიკი 270-290⁰ ტემპერატურაზე, მაქსიმუმით 280⁰C-ზე, შეესაბამება ჰეტეროციკლიზაციის რეაქციას წყლის გამოყოფით და იმილური ციკლების წარმოქმნით, რასაც ადასტურებს, როგორც გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიით, ისე იწ სპექტროსკოპული გამოკვლევებით მიღებული მონაცემები.

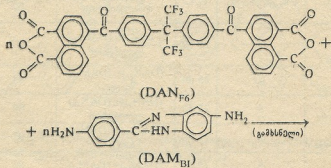


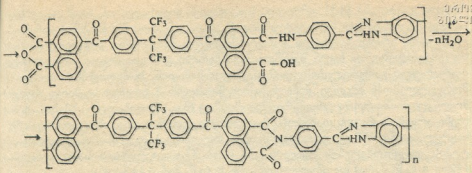
ანალოგიური ტემპერატურული ინტერვალი შეინიშნება DSC-მრუდზე (სურ. 1).

პოლიმერების იწ სპექტრებში ბენზიმიდაზოლური და არილენური (ნაფტილენური და ფენილენური) ჯგუფებისათვის დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებთან ერთად (1420-1450 სმ⁻¹, 1500-1600 სმ⁻¹) შეინიშნება

სურ. 1. ფორუმეცველი პოლიამიდომჟეავას (DSC) მრუდი

-(O)C-Ar-C(O)-, -C-F და იმილური ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (შესაბამისად 1660 სმ⁻¹, 1350 სმ⁻¹, 1170 სმ⁻¹, 720-725 სმ⁻¹, 1780-1730 სმ⁻¹), რომლებიც ადასტურებენ პპმ-ის სტადიის გავლით პოლიიმიდების წარმოქმნის რეაქციას შემდეგი (1) სქემის მიხედვით:

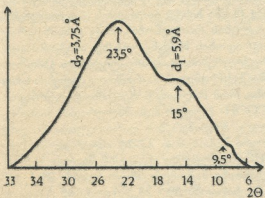




(1)

ჰეტეროციკლობაციის სტადიაზე გამოყოფილი წყლის მასა დაახლოებით ტოლი პოლიამიდომჟავას თ.გ.ა. მრუდზე, 300-350°C-მდე ტემპერატურაზე მასის დანაკარგისა, რაც წყლის მთელი მასის 75-80%-ს შეადგენს და პოლიმერის 400-450°C-მდე გაცხელებისას უმნიშვნელოდ იცვლება. ეს ადასტურებს ჩვენს მოსაზრებას, რომ რეაქციის პირობებში (არგონის არეში გაცხელება) ადგილი აქვს პპმ-ის არასრულ იმიდიზაციას. მართლაც, პი-ის IR სპექტრში 1680 სმ⁻¹, 1550 სმ⁻¹ უბნებში შთანთქმის სუსტი ზოლების გამოვლენა ადასტურებს პოლიამიდომჟავას მაკროჯაქეში არაცყლინებული ფრაგმენტების არსებობას, რაც სავარაუდოა, რომ პირველ სტადიაზე მათი წარმოქმნისას ჰეტეროციკლოკონდენსაციისათვის არახელსაყრელი კონფორმაციების რეალიზაციით არის განპირობებული [12].

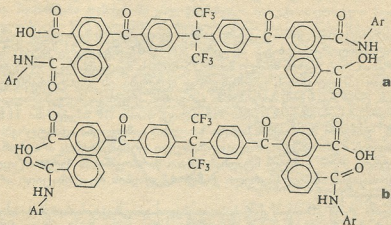
ცხადია, რომ პი-თვის დამახასიათებელი დიფრაქტოგრაფების სპეციფიკა (რეფლექსების მცირე რაოდენობა) პრაქტიკულად შეუძლებელს ხდის სტრუქტურის პირდაპირ გათვლებს, რაც გამოწვეულია მათი მაკრომოლეკულების კონფორმაციული არაერთგვაროვნებით და წყობის (ჩალაგების) მაღალი ეფექტურობით [13].



სურ. 2. ფთორშემცველი დიანჰიდრიდების და ბენზომიდობოლური დიამინების ბაზაზე მიღებული პი-ის დიფრაქტოგრაფა

ამ საკითხის შესწავლა საკმაოდ დიდი მოცულობის სრულიად დამოუკიდებელი თეორიული და ექსპერიმენტული სამუშაოების ჩატარებას მოითხოვს და საჭიროებს უფაქიზეს სტრუქტურულ ანალიზთან ერთად რხევით და ბმრ სპექტროსკოპიის მეთოდების გამოყენებას, თუმცა ჩვენი ექსპერიმენტული მონაცემები (დეფექტები აღნაგობაში, არასრული ციკლობაცია, ნიმუშების სპეციფიკა - რეფლექსების მცირე რაოდენობა (სურ. 2) და სხვა), აგრეთვე ამ კუთხით ლიტერატურაში არსებული თეო-

რიული გათვლები [13] საშუალებას გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ ციკლოზაციისათვის ხელსაყრელ სტრუქტურებთან ერთად, პპმ-ის წარმოქმნის დროს, სავარაუდოა არახელსაყრელი კონფორმაციების წარმოქმნა, რის დაფიქსირებაც საც შესაძლებელია ხელი შეუწყოს არა მარტო გამოყენებული აპროტონული პოლარული გამხსნელების (დიმეთილფორამიდის, N-მეთილპიროლიდონის) მოლეკულებთან მტკიცე კომპლექსების წარმოქმნამ, არამედ საკმაოდ ძლიერმა მოლეკულთაშორისმა ურთიერთქმედებებმაც (მაგ., წყალბადური ბმები). ეს მოვლენა არსებით როლს თამაშობს მაკრომოლეკულების ციკლოზაციისათვის ხელსაყრელი კონფორმაციული გადაწყობის პროცესში, სადაც მნიშვნელოვანია ორტიპის კონფორმერების რეალიზაცია (სურ 3) – ციკლოზაციისათვის ხელსაყრელი a (ე.წ. პარა) და არახელსაყრელი b (ე.წ. მეტა) [13,14].



სურ. 3. ფთორმემცველი პპმ-ის ძირითადი სტრუქტურული რგოლების კონფორმერები (a) და (b)

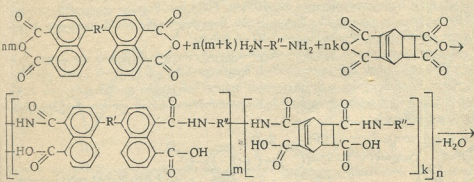
აქედან გამომდინარე, პპმ-ის ციკლოზაციის დასრულებისას პოლიიმიდების წარმოქმნით, არსებითი მნიშვნელობა აქვს იმას, თუ როგორია ელემენტარულ რგოლში ხისტი ფრაგმენტის სიგრძე (მასში ხისტი ბირთვების - ფენილენების, ნაფტილენების, იმიდაზოლური ციკლების რაოდენობა), რაც განსაზღვრულ როლს თამაშობს მოლეკულური ძვრადობის მნიშვნელობაზე. ამიტომ პპმ-ის 100%-ანი ციკლოზაცია ასეთი სტრუქტურებისათვის პრაქტიკულად გამორიცხულია, რადგან რეალურ სისტემებში შეუძლებელია მაკრომოლეკულების ხისტი ფრაგმენტების იმდამკარი გადაწყობა, რომ მთლიანად რეალიზდეს a-კონფორმერი (სურ. 3), სადაც -NH- და -COOH- ჯგუფები მაქსიმალურადაა მიახლოებული ერთმანეთთან. სინთეზირებული პოლიმერების ფართოკუთხიანი დიფრაქტოგრაფები ხასიათდება დიფუზური მაქსიმუმით 22-24° ინტერვალში, სუსტად გარჩევადი მაქსიმუმებით 14-15° ინტერვალში და მცირე მხარით 9,5-10° ინტერვალში. პირველი ფართოკუთხიანი მაქსიმუმი მდებარეობს 2θ - 15° (d=5,9Å), ხოლო მეორე მაქსიმუმი მდებარეობს 2θ - 23,5° (d=3,785 Å). დიფრაქტოგრაფების რეფლექსების რაოდენობის და ხასიათის მიხედვით შეიძლება დავასკვნათ, რომ მიღებული პოლიიმიდები ამორფულია, ხასიათდებიან ჯაჭვის დაბალი ძვრადობით მაკრომოლეკულაში შემავალი მასიური და ხისტი ნაფტილენური და იმიდაზოლური ფრაგმენტების გამო, რაც პოლიმერებს ანიჭებს შრე-

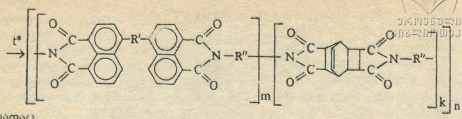


ბამება მეორე ფართოკუთხიანი მაქსიმუმი $2\theta - 23,5^{\circ}$. მაკრომოლეკულების რეალური სტრუქტურა უფრო მეტად დეფექტურია, ვიდრე ეს პოლიმერული ჯაჭვის მოდელის მიხედვით არის წარმოდგენილი, გამოვლენილია მხოლოდ ე.წ. "ახლო წესრიგი" სტრუქტურული ერთეულების ჩაწყობის ხასიათში, სადაც ძალზე მცირეა პოლიმერის მოწესრიგებული წარმონაქმნების წვლილი და განისაზღვრება დიფრაქტოგრამაზე შესაბამისი მხარის ($2\theta - 9,5^{\circ}$) ქვეშ ფართობის შეფარდებით მისი ამორფული ნაწილის შესაბამის ფართობთან (სურ. 2) [14].

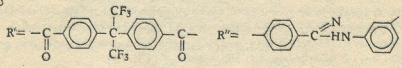
ზემოთ მოყვანილი პოლიმერების ფართოკუთხიანი დიფრაქტოგრამების მიხედვით მიღებული მონაცემები დასტურდება ანალოგიური სისტემებისათვის მცირეკუთხიანი განზღვევის რენტგენოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით ლიტერატურაში მოცემული მრუდების ანალიზითაც [13, 14].

იმის გამო, რომ ბინარული პი-თვის დამახასიათებელია შედარებით შეზღუდული ხსნადობა გამხსნელთა ვიწრო ასორტიმენტში (DMF, DMSO, N-MP, კონც. H_2SO_4 , $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$:PhOH), მიზნად დავისახეთ ისეთი "ტერნარული" პოლიმერების მიღება, რომელთა შემდგომი ქიმიური მოდიფიკაციის შესაძლებლობა საშუალებას მოგვცემდა გავვეუმჯობესებინა მათი ხსნადობის უნარი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება. ამ მიზნით გამოვიყენეთ პოლიცარბოციკლური დიანჰიდრიდი. მაღალ ტემპერატურაზე კარბოციკლური დიანჰიდრიდის უჯერი ბმების გახლეჩის ხარჯზე პოლიიმიდის სტრუქტურირების პროცესის თავიდან აცილების მიზნით, პირველ სტადიაზე მიღებულ პოლიამიდო-მეფავს პოლიციკლონდენსაცია ჩავატარეთ მისი სარეაქციო ხსნარიდან გამოყოფის გარეშე, იმიდოზაციის შედეგად წარმოქმნილი წყლის და ტოლუოლის აბორტოპული ნარევის $84-90^{\circ}C$ -ზე წელი მოცილებით. აღსანიშნავია, რომ რეაქციის მიმდინარეობისას არ შეიმჩნევა სარეაქციო ხსნარის ჰომოგენურობის არღვევა. რეაქციის მიმდინარეობას ვაკონტროლებდით გამოყოფილი წყლის რაოდენობის განსაზღვრის (გ.თ.ქ.) და პოლიმერის აფსკის ან ფხვნილის IR სპექტრის შინაგანი სტანდარტის მეთოდით შესწავლით. ინფრაწითელ სპექტრში ადგილი აქვს ბამ-ის ამიდური $-C(O)-NH-$ ჯგუფების შთანთქმის ზოლების (1550 cm^{-1} და 1680 cm^{-1}) შემცირებას და იმიდური ჯგუფების შესაბამისი შთანთქმის ზოლების ინტენსივობის ($720-725$ cm^{-1}) ზრდას, რაც იმიდური ფრაგმენტების წარმოქმნას ადასტურებს სქემა 2-ზე მოცემული რეაქციის შესაბამისად:





სადაც



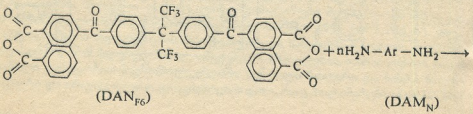
$$m, k \leq n, m+k=1 \quad (2)$$

ისევე, როგორც ბინარული პოლიმერების შემთხვევაში, "ტერნარული" პოლიმერების შემთხვევაშიც არ ხერხდება ბამ-ის სრული იმიდიზაცია, რასაც ადასტურებს რეაქციის საბოლოო პროდუქტის N^o სპექტრში იმიდური ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის სუსტი ზოლების არსებობა [7].

პოლიმერების თერმოქანგვითი მდგრადობის თერმოგრაფიკული და დიფერენციულ-თერმული ანალიზის მეთოდებით შესწავლით დავადგინეთ, რომ სინთეზირებული ნიმუშის მასა 450-500°C ტემპერატურაზე გაცხელებით უმნიშვნელოდ იცვლება და მასის კლება არ აღემატება 3-4%-ს. პოლიმერის ინტენსიური თერმოქანგვითი რეაქცია მიმდინარეობს 580-600°C ინტერვალში. სამმაგი პოლიმერების შედარებით მაღალი თერმოქანგვითი მდგრადობა შესაძლოა განპირობებული იყოს მაღალ ტემპერატურაზე ჰაერის ქანგბადის მონაწილეობით კარბოციკლური დიანჰიდრიდის "ბლოკების" უჭერი ბმების ხარჯზე მიმდინარე სტრუქტურირების პროცესებით, რაც, როგორც ჩანს, პოლიმერის დამატებით თერმოსტაბილიზაციას იწვევს.

საინტერესო აღმოჩნდა "ტერნარული" პოლიმერის თერმომექანიკური თვისებები. გამოკვლევით დადგინდა, რომ პოლიმერის არამეცხვებული "ტაბლეტების" გაცხელებისას, p=1 მპა დატვირთვის პირობებში არსებით დეფორმაციას 500°C-მდე აღვილი არ ჰქონდა (ε≈3,5%), ხოლო p=5 მპა დატვირთვისას დეფორმაციის სიდიდე აღწევდა 35-40%-ს, რაც მის მაღალ დეფორმაციულ-ტემპერატურულ თვისებებზე მეტყველებს. მიღებულ იქნა არამეცხვებული პრესმასალა აღნიშნული "ტერნარული" პი-ის ბაზაზე.

ამიღურ ჯგუფებთან ელექტრონულ-აქცეპტორული ბუნების და დიდი მოცულობის ჯგუფების შემცველი ბამ-ის მდგრადობაზე და ციკლიზაციის უნარზე გავლენის შესასწავლად გამოვიკვლიეთ ფთორშემცველი დიანჰიდრიდის 4,4'-დიამინო-3,3'-დინიტროდიფენილჰექსაფთორპროპანთან ურთიერთქმედების რეაქცია (სქემა 3).





მოსალოდნელი იყო ჰეტეროციკლობაციის პროცესის შედეგად $\leq 5\%$ რაულს ადასტურებს ჰეტეროციკლობაციის რეაქციების გაზურ-თხევადი მატოგრაფიის მეთოდით ბამ-ის ნიმუშის $380^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე ინერტულ არეში (არგონი) გამოკვლევა, რომლის დროსაც შემჩნეულია წყალთან ერთად CO_2 -ის გამოყოფაც.

მიღებული ბამ-ის შედგენილობა და აღნაგობა დადასტურებულია ელემენტური ანალიზის და IR სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. პოლიამიდომეფავს ნიმუშის IR სპექტრში (რეაქციის მე-9 საათზე) არმატული ბირთვების (1480სმ^{-1} , 1600სმ^{-1} , $3100-3000\text{სმ}^{-1}$), ($1710-1720\text{სმ}^{-1}$) და NO_2 ჯგუფის (1350სმ^{-1}), შთანთქმის მაქსიმუმებთან ერთად შეინიშნება ამიდოჯგუფების (1550სმ^{-1} , 1680სმ^{-1} , 3300სმ^{-1}), აგრეთვე კარბოქსილის OH -სათვის (3200სმ^{-1}) დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები, ხოლო პოლიჰეტეროციკლობაციის პროცესის დროს ტოლუოლის და წყლის აზეოტროპული ნარევის სახით მოცილებისას წარმოქმნილ და გამოყოფილ პროდუქტში შეინიშნება იმიდური დაჯგუფების შთანთქმის მაქსიმუმები 725სმ^{-1} , 1380სმ^{-1} , 1735სმ^{-1} , 1790სმ^{-1} .

თერმოგრაფიმეტრული ანალიზის მეთოდით დავადგინეთ, რომ მიღებული პოლიმერი მაღალი თერმომდგრადობით გამოირჩევა. კერძოდ, მასის დანაკარგი $400-450^{\circ}\text{C}$ -ზე $10-15\%$ -ს არ აღემატება. სინთეზირებული ფთორსმემცველი პოლიამიდომეფავების საფუძველზე შემუშავებულია თერმომდგრადი ლაქები, რომლებიც მინის ზედაპირზე მუქ-მოყვითალო გამჭვირვალე აპსკებს წარმოქმნიან.

ავტორები მადლობას უხდებიან პროფ. ა. რუსანოვს მუდმივი მხარდაჭერისათვის.

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 1.06.2001

Н. Г. ЛЕКИШВИЛИ, М. Г. КЕЖЕРАШВИЛИ, Л. П. АСАТИАНИ,
Б. А. БУЦХРИКИДЗЕ, Э. Г. ЛЕКВЕИШВИЛИ, Н. Н. СИДАМОНИДЗЕ

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИАМИДОВ

Резюме

На базе фторсодержащего диангирида и бензимидазольного диаминна синтезированы полиамидокислоты (ПАК) и полиимиды (ПИ), а также "тернарные" полимеры, содержащие в основной цепи макромолекул непредельные карбоциклические, имидазольные и фторсодержащие фрагменты.

Методами ДСК и ДТА установлена температура полициклоконденсации ПАК. Изучены некоторые свойства ПАК и ПИ.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FLUOROCONTAINING POLYAMIDOACIDES AND POLYIMIDES

Summary

Polyamide acids (PAA) and polyimides (PI) have been synthesized on the basis of dianhydride and benzimidazole diamine. "Ternary" polymers containing non-limiting carbocyclic, imidazole and fluorine-rich fragments in the main chain of macromolecules have been synthesized.

The temperature regime of PAA polycyclocondensation has been established by the DSC and DTA methods. Some of properties of PAA and PI have been studied.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Yoda N., Hiramoto H.* J. Macro Mol. Sci., 1984, v. A21, №13-14, p. 1641-1663.
2. *Коршак В. В., Русанов А. Л.* Высокомолекулярные соединения, 1984, №1, с.3-15.
3. *Рухляда Н. Н., Шурочкина Н. А., Виноградова С. В.* ВМС, 1992, т. А34, №3, с. 91-97.
4. *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.* Полиимиды - класс термостойких полимеров, Л.: Наука, 1983, с. 310.
5. *Hossen Ghassemi, Allan S.* Hay. Macromolecules, v. 27, 11, 1994, p. 3116-3118.
6. *Ed. Dz. Ghosh, M. K. Mittal.* Polyimides Fundamentals and applications, New York, Martcell Dekker, 1996.
7. *კეჭერაშვილი მ. გ.* საკანდ. დისერტაცია, თსუ, 1999.
8. *Адирхаева Ф. И.* Канд. дисс. М., 1982.
9. *Бутхрикидзе Б. А.* Канд. дисс. Тбилиси, 1989.
10. *Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Цветков В. Н., Коршак В. В.* ВДАН СССР, 1988, т. 301, №4, с. 905.
11. Энциклопедия полимеров, 1974, т.2, с. 831-840.
12. *Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалитидзе Ю. Н., Тугуши Д. С.* Изв. АН ГССР, сер. химич., 1990, т. 16, №2, с. 104-108.
13. *Милевская И. С., Лукашева Н. В.* ВМС, 1992, т. (А)34, 10, с. 99-107.
14. *Близнюк В. Н., Лоханя О. А., Русанов А. Л. и др.* Высокомолек. соед. Т. (А)34, 1992, 1, с. 120-128.

შპს 541.128.13+547.514.71

ლ. ტატივაშვილი, კ. ბიტინი, მ. სტაფანიშვილი, ა. ღოღოძე

მეთილციკლოპენტადიენების კატალიზური სინთეზის შესახებ

სამეურნეო და საყოფაცხოვრებო დანიშნულების ახალი ქიმიური პროდუქტების მისაღებად აუცილებელია ნედლეულის ბაზის გაფართოება. ალკილციკლოპენტადიენების საფუძველზე შესაძლებელია ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების, პოლიმერების, ლაქების, ანტიდეტონატორების, სურნელოვანი ნივთიერებებისა და სხვა არანაკლებ ძვირფასი პროდუქტების დამზადება. ადრე არსებული მონაცემები მიღებულია ექვსწევრიანი ციკლის შემცველი დიენების მაგალითზე, როდესაც ხუთწევრიანი ციკლის შემცველი ნაერთების სინთეზისა და გარდაქმნების შესახებ მონაცემები ძალზე მცირეა, თუმცა ხუთწევრიანი ციკლის თავისებურებანი საკმაოდ მნიშვნელოვანია.

შემუშავებულია მეთილციკლოპენტენების კატალიზური დეჰიდრირების მეთოდი, რის შედეგადაც მიიღება მეთილციკლოპენტადიენების იზომერთა ნარევი. ადრე შესწავლილია აღნიშნული რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობდა დაბალი წნევის ქვეშ (15-20 მმ ვწ. სვ.), 550-660°C ტემპერატურაზე, ალუმინქრომისა და ტიტანქრომის კატალიზატორების თანაობისას [1]. პრომოტორებად გამოყენებული იყო Li_2O ან K_2O . მეთილციკლოპენტადიენების გამოსავალი შეადგენდა 20-40%-ს. რეაქციას თან სდევდა კრეკინგი და კოქსის წარმოქმნა (15-30%).

შესწავლილია ასევე პიპერილენის C_5 -დეჰიდროციკლიზაციაში რკინა-ალუმომანგანუმის სისტემების გამოყენება [2]. კატალიზატორს გააჩნია სუსტი მაიზომერისებელი აქტივობა.

აღნიშნული კატალიზატორები მუშაობენ მაღალ ტემპერატურაზე (600-650°C) და წყლის ორთქლით განზავებისას, რათა თავიდან იქნას აცილებული წარმოქმნილი უჯერი ნაერთების იზომერისაცია და კატალიზატორის სწრაფი დაკოქსვა.

შესწავლილ იყო Fe_2O_3 - MgO სისტემები ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდებით [2]. მონაცემებიდან ჩანს, რომ Fe_2O_3 MgO -თან წარმოქმნის ან MgFe_2O_4 -ის ტიპის ნაერთს, ან მყარ ხსნარს. ნიმუშში Li_2O -ს შეტანისას იზრდება მყარ ხსნარში რკინის იონების შემცველობა, ხოლო MgFe_2O_4 -ის წილი მცირდება. როდესაც $[\text{Li}]:[\text{Fe}] > 1$ პრაქტიკულად რკინის იონების მთელი რაოდენობა იმყოფება MgO -ში მყარი ხსნარის სახით.

ჩვენს მიერ შესწავლილია Fe_2O_3 -სა და $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის თანაფარდობის გავლენა სისტემის აქტიურობაზე. Fe_2O_3 და Al_2O_3 კატალიზატორში ქმნიან მუდმივ არეს და ხელს უწყობენ დეჰიდრირების წარმატებით წარმართვას, მაგრამ მათი წილის გაზრდა იწვევს დეჰიდროიზომერისაციის პროცესის გააქტივებას. ეს უკანასკნელი კომპენსირდება სისტემაში MgO -ს არსებობით, რომელიც ასუსტებს იზომერისაციის რეაქციების მსვლელობას. რაც შეეხება Li_2O -ს, იგი კატალიზატორში თამაშობს პრომოტორის როლს.



გამოკვლეული კატალიზატორები აღმოჩნდნენ აქტიური მეთილცელოპენტენების დეჰიდრირების პროცესისათვის, რაც შესაძლებლობას იძლევა მიღებული იქნას მეთილცელოპენტადიენები 35% გამოსავლით, იმ შემთხვევაში, როდესაც თხევად პროდუქტთა საერთო გამოსავალი შეადგენს 60-70%.

ც ბ რ ი ლ ი

მეთილცელოპენტადიენების დეჰიდრირება 620°C ტემპერატურაზე

Al ₂ O ₃ /MgO, %	Fe ₂ O ₃ , %	კატალიზატორის გამოსავალი, %	მეთილცელოპენტადიენების შემცველობა კატალიზატორში, %	მეთილცელოპენტადიენების გამოსავალი, %
5:95	2	71,8	41,7	29,8
5:95	5	70,0	49,3	35,0
5:95	10	61,7	52,3	32,3
10:90	2	59,0	46,9	27,7
10:90	5	61,3	56,6	34,7

როგორც ცხრილიდან ჩანს, კატალიზატორის შემადგენლობაში რკინის უნების შემცველობის გაზრდა 2-დან 10%-მდე იწვევს რეაქციის თხევად პროდუქტებში მეთილცელოპენტადიენების წილის ზრდას, მაგრამ ამ შემთხვევაში მცირდება თხევად პროდუქტთა გამოსავალი, ამდენად მეთილცელოპენტადიენების მაქსიმალური გამოსავლის მიღწევა (35%) შესაძლებელი ხდება 5% Fe₂O₃-ის შემცველი კატალიზატორის თანაობისას, როდესაც Al₂O₃:MgO თანაფარდობა ტოლია 5:95-ის. ამ შემთხვევაში მინიმალურია ბენზოლის შემცველობა ~2,5%.

სარეაქციო ნარევიდან მეთილცელოპენტადიენების გამოყოფა დიდ სირთულეებთანაა დაკავშირებული, რადგან კატალიზატორში რჩება რეაქციაში შეუსვლელო მეთილცელოპენტადიენების ნარევი, ხოლო ამ უკანასკნელის დუღილის ტემპერატურა ძალზე მცირედ განსხვავდება მეთილცელოპენტადიენების დუღილის ტემპერატურისაგან. ლიტერატურაში ცნობილია მეთილცელოპენტადიენების გამოყოფის მეთოდება ნარევის დიმერისაციისა და შემდგომი დეპოლიმერისაციის ზით [3], მაგრამ უნდა აღინიშნოს, რომ ამ დროს ადგილი აქვს მეთილცელოპენტადიენებსა და მეთილცელოპენტენებს შორის თანადიმერისაციასაც, რაც იძლევა მიზნობრივი პროდუქტის დანაკარგს. ამიტომ შემოთავაზებულია სარეაქციო ნარევიდან მეთილცელოპენტადიენების გამოყოფის ახალი მეთოდება, რომელიც მდგომარეობს აზოტროპულ რექტიფიკაციაში, შემდგომ დიმერისაციასა და დეპოლიმერისაციაში; შედეგად მიღებულია 95% სისუფთავის პროდუქტი.

ამსპარიმენტალური ნაწილი

მეთილცელოპენტენების კატალიზური დეჰიდრირება მიმდინარეობდა გამტარ სისტემაში 600-620°C ტემპერატურაზე. კატალიზატორის მოცულობა შეადგენდა 17 სმ³-სა და 50 სმ³-ს. ნახშირწყალბადის მიწოდება ხდებოდა 1 სთ⁻¹ მოც. სიჩქარით. ცდის ხანგრძლივობა იყო 1-2 სთ, რის შემდეგაც ხდებოდა კატალიზატორის რეგენერაცია წყლის ორთქლით და ჰაერის ნაკადით 650°C ტემპერატურაზე.

კატალიზატიდან მეთილცელოპენტადიენების გამოსაყოფად ჩატარებულ იქნა აზოტროპული გამოხდა სარექტიფიკაციო სვეტზე აცეტონის დამატებით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
შემოსულია 12.03.2001

А. Т. ТАТИАШВИЛИ, К. М. ГИТИС,
М. А. СТЕПАНИШВИЛИ, А. В. ДОЛИДЗЕ



О КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

Резюме

На основе изучения процесса дегидрирования метилциклопентенов разработан эффективный метод синтеза соответствующих диенов, который дает возможность получения метилциклопентадиенов с выходом 35% и селективностью 54%. При этом разработана методика выделения метилциклопентадиенов (95%) из каталитической смеси с помощью азеотропической перегонки.

L. TATIASHVILI, K. GITIS, M. STEPANISHVILI, A. DOLIDZE

ON CATALYTIC SYNTHESIS OF METHYLCYCLOPENTADIENES

Summary

Synthesis of corresponding diens was worked out on the basis of dehydrogenation of methylcyclopentenes which makes it possible to receive methylcyclopentadiene with 35% yield and 54% selectivity.

Isolation of methylcyclopentadienes from catalic mixture (~95%) by azeotropic distillation was worked out.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Шуйкин Н.И., Нарышкина Т.И., Ращупкина З.А., Аверина Е.Е. Нефтехимия, 1963, т. 3, № 6, с. 859.
2. Гитис К.М., Маркарян Г.Л., Кузнецова О.И., Швец В.А., Шашкин Д.П., Исагулянц Г.В. Нефтехимия, 1975, т. 25, № 4, с. 460.
3. Сараев Б.А., Григорович Б.А., Павлов С.Ю. Способ выделения циклопентадиена. А.С. СССР 596565, Б.И. 1978, № 9, с. 103.



შპს 678.652

ი. ჩიტრეაძე, მ. პაპავა, ე. ბავაშვილი, ბ. პაპავა, ძ. ებრაელიძე

ამინოკლასტის პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის ზოგიერთი კინეტიკური პარამეტრების განსაზღვრის მეთოდური კინეტიკური კონსტანტების განსაზღვრის შესახებ

ჩვენს მიერ შესწავლილია ამინოკლასტის პოლიმერული კომპოზიციების თერმული გამყარების პროცესის ზოგიერთი კინეტიკური პარამეტრების განსაზღვრა ვაკუუმში (10^{-3} მმ ვ. წ. სვ.) იზოთერმული გახურების პირობებში $130-200^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში. პოლიმერულ კომპოზიციებში შემკვრელად გამოყენებული იყო კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერი, ხოლო შემავსებლად - ბუნებრივი მინერალური არამოდიფიცირებული დიატომიტი. კვლევის შედეგები მოტანილია ცხრ. 1. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს გამყარების პროცესის ხანგრძლივობისა და ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება გამოყოფილი აქროლადების (წყლის და ფორმალდეჰიდის) რაოდენობა. ამასთან შეინიშნება გამყარების პროცესზე პოლიმერულ კომპოზიციებში დიატომიტის კატალიზური გავლენაც. კომპოზიციებში დიატომიტის რაოდენობის გაზრდასთან ერთად, სუფთა ოლიგომერთან შედარებით, იზრდება გამოყოფილი აქროლადების რაოდენობა, რაც მაღალ ტემპერატურაზე რამდენადმე ნიველირდება პროცესის ბოლოს. ეს ალბათ აიხსნება, რომ დიატომიტით დიდ განზავების გამო ფერხდება ფუნქციური ჯგუფების ურთიერთქმედება. ეს კარგად ჩანს რეაქციის სიჩქარის მუდმივებისა და აქტივობის ენერგიების შედარებისას - რეაქციის სიჩქარის მუდმივები მცირდება, შესაბამისად იზრდება აქტივობის ენერგია (ცხრ. 2).

გამყარების პროცესი ჩვენს მიერ შესწავლილ იყო საწყის ეტაპზე, ვინაიდან რეაქციის მიმდინარეობის კვალაზზე კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის პოლიკონდენსაციის დროს მკვეთრად მცირდება წარმოქმნილი მაკრომოლეკულების მოძრაობა, რაც საერთოდ დამახასიათებელია ხისტი სტრუქტურის მქონე პოლიმერებისათვის. წარმოქმნილი მაკრომოლეკულების მოძრაობის უნარის მკვეთრი შემცირება უკვე შეინიშნება ფუნქციური ჯგუფების დაბალი ხარისხით გარდაქმნის დროსაც.

ყოველ ტემპერატურას შეესაბამება ამ ტემპერატურისათვის დამახასიათებელი გარდაქმნის ხარისხის მაქსიმუმი, რის შედეგად გარდაქმნის ხარისხის ცვლილება ფუნქციური ჯგუფების ხარჯზე პოლიკონდენსაციის რეაქციის შედეგად უნიშვნელოა, რაც აპირობებს კინეტიკური მრუდების მკვეთრად გამობატულ ხასიათს (ნახ. 1). შეიძლება გავაკეთოთ გარკვეული დასკვნა, რომ კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის საფუძველზე სივრცითი სტრუქტურის ფორმირებაში, ჩვეულებრივ პირობებში, გადაწყვეტი წვლილი შეაქვს მაკრომოლეკულებს შორის ჯაჭვთაშორისი ურთიერთქმედების ძალეს, რომლის დროსაც სივრცითი სტრუქტურის ფორმირებაში ქიმიური ბმების საფუძველზე ფუნქციური ჯგუფების წვლილი საკმაოდ მცირეა.

როგორც ცხრ. 1 მონაცემებიდან ჩანს, გამოყოფილი აქროლადების რაოდენობა მნიშვნელოვან სიდიდეს აღწევს 200°C -ზე, რაც აგრეთვე აისახება მაკ-

ცხრილი 1

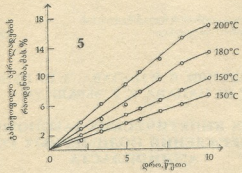
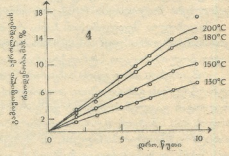
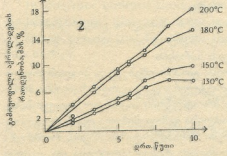
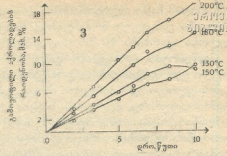
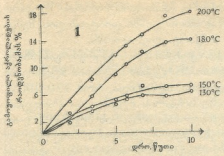
ქართული პროექტების გამოყენების ინტენსივობა კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერისა და დატომიტის შერეული ამინობლასტის პოლიმერული კომპოზიტების გამყარების პროცესის მიმდინარეობისას ვაკუუმში

გამყარების პროცესის ხანგრძლივობა, წმ	ქართული პროექტების ჩაყვანა, მმ. %																			
	ოლიგომერი				ოლიგომერი+მწვანედატომიტი				ოლიგომერი+მწვანედატომიტი				ოლიგომერი+მწვანედატომიტი				ოლიგომერი+მწვანედატომიტი			
	130°C	150°C	180°C	200°C	130°C	150°C	180°C	200°C	130°C	150°C	180°C	200°C	130°C	150°C	180°C	200°C	130°C	150°C	180°C	200°C
120	1,13	2,10	2,25	2,60	1,80	2,22	2,36	2,87	1,70	2,40	2,60	2,30	1,90	2,10	2,95	3,57	1,35	1,90	2,87	3,77
210	4,25	3,97	6,08	8,55	3,30	4,05	6,00	8,38	3,30	4,00	5,57	7,40	2,70	3,62	4,70	6,20	2,70	3,30	4,50	6,50
300	4,62	5,37	8,50	12,00	4,80	5,37	8,50	8,90	4,14	5,82	7,75	10,50	3,97	5,25	6,62	9,00	3,75	4,67	6,30	8,70
360	5,67	5,87	10,50	13,00	6,20	6,70	10,50	10,50	6,07	6,45	9,75	12,45	4,60	6,70	8,50	10,50	4,58	5,77	8,07	10,50
420	5,87	6,10	12,00	15,00	6,57	7,17	12,00	12,30	6,85	8,07	11,70	14,40	5,17	7,30	10,00	12,15	5,20	6,50	9,50	12,00
510	3,00	7,10	13,60	17,60	7,70	8,85	15,80	15,87	7,90	9,20	12,50	16,87	6,62	8,87	12,50	14,50	6,40	8,80	11,75	14,95
600	6,55	7,25	14,00	18,00	7,42	10,00	14,52	17,80	9,50	9,25	14,80	20,00	7,75	10,00	14,00	17,45	7,87	9,20	12,60	16,90

ცხრილი 2

კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერისა და დატომიტის შერეული ამინობლასტის პოლიმერული კომპოზიტების გამყარების პროცესის კინეტიკური პარამეტრები (გამყარების ხანგრძლივობა 10 წუთი)

დატომიტის შერევაობა, მმ. %	ფორმული გამყარების სიჩქარე, %/წთ				ჩვეულების სიჩქარის კონსტანტა, $K \cdot 10^{-4}$, წმ				აქტივობის მართი კოეფიციენტი
	130°C	150°C	180°C	200°C	130°C	150°C	180°C	200°C	
0	0,65	0,72	1,40	1,80	-	-	2,9724	4,0498	-
20	0,74	0,10	1,55	1,79	1,6178	1,8514	2,9558	3,2036	73729
40	0,93	0,92	1,48	2,00	1,6700	1,9644	2,6702	3,6784	74143
60	0,77	0,10	1,40	1,74	1,3067	1,7291	2,4296	3,1504	82321
80	0,74	0,92	1,26	1,69	1,3899	1,6019	2,3113	3,1052	81698



ნახ. 1. აქროლადების გამყოფის კინეტიკა კომპოზიციების თერმული გამყარების დროს ვაკუუმში. დიატომიტის შემცველობა კომპოზიციაში: 1 - 0; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60; 5 - 80 მას.%

რომლოცკულების მოძრაობის უნარის გაძნელებით დაბალ ტემპერატურაზე გამყარების დროს, 130-200^oC-ზე ოლიგომერის გახურებისას, მასის ცვლილებიდან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ამ ინტერვალში ძირითადად ხდება ოლიგომერის სტრუქტურირება ცნობილი მექანიზმის მიხედვით [1].

იზოთერმული გამოკვლევების შედეგები გვიჩვენებს, რომ სივრცითი სტრუქტურის მქონე პოლიმერის წარმოქმნა ამ მექანიზმით უმეტეს წილად ხდება 200^oC-მდე, განსაკუთრებით კი უფრო ინტენსიურად 180-200^oC ტემპერატურის ინტერვალში.

ცხრ. 2 მოცემულია კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის და კომპოზიციების გამყარების სიჩქარე საწყის სტადიაზე, როგორც ცხრილის მონა-



ცემებიდან ჩანს, ოლიგომერის თერმული სიჩქარე მასში დიატომიტის შემცველობა გარკვეულ მომენტამდე. როდესაც კომპოზიციაში დიატომიტის შემცველობა აჭარბებს 40 მას.%-ს, გამყარების სიჩქარე კლებულობს.

გამყარების პროცესის რეაქციის რიგი და აქტივობის ენერგია განსაზღვრული იყო უმცირესი კვადრატების მეთოდით. პროცესის სიჩქარის მულტიპლიკაციის გამოთვლილი იყო პირველი რიგის განტოლებით. აღმოჩნდა, რომ 130-200°C ტემპერატურაზე, პროცესის საწყის სტადიაზე სიჩქარის მულტიპლიკაციის მიმდინარეობისას ინარჩუნებს მულტიპლიკაციას. სიჩქარის მულტიპლიკაციის გარიტმის სწორხაზობრივი დამოკიდებულება შებრუნებული აბსოლუტური ტემპერატურისაგან, აგრეთვე $a/a-x$ -ის დროისაგან სწორხაზობრივი დამოკიდებულება მიუთითებს რეაქციის პირველ რიგზე.

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ რაც უფრო მაღალია გამყარების რეაქციის სიჩქარე, მით უფრო ნაკლებია აქტივობის ენერგია, რაც ასახავს წარმოქმნილი პოლიმერული სტრუქტურის გაყვრის ხარისხს.

გამყარების პროცესის სიჩქარის შემცირება განპირობებულია პოლიმერული სტრუქტურის გახისტებით. პოლიმერის სტრუქტურა და გაყვრის ხარისხი მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს გამყარებული პროდუქტის თერმულ შედეგობაზე, ზრდის მას. ამიტომ, ასეთი პოლიმერები შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც კონსტრუქციული მასალები, ან შემკვრელები მინაპლასტიკებისათვის, რომლებსაც შესწევთ ხანგრძლივი მუშაობის უნარი მაღალ ტემპერატურისა და კუთრი დატვირთვის პირობებში.

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

შემოსულია 24.12.2001

И. А. ЧИТРЕКАШВИЛИ, К. Р. ПАПАВА, Э. Ш. ГАВАШЕЛИДЗЕ,
Г. Ш. ПАПАВА, К. Г. ЭБРАЛИДЗЕ

**О НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ
ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
АМИНОПЛАСТА**

Резюме

Изучены некоторые кинетические закономерности процесса термического отверждения полимерных композиций аминопласта в вакууме, изотермических условиях, в температурном интервале 130-200°C.

В полимерных композициях использованы карбамид-формальдегидный олигомер и немодифицированный природный диатомит.

Установлено, что, чем больше скорость отверждения, тем меньше энергия активации.

SOME KINETIC REGULARITIES OF THE PROCESS OF HARDENING OF AMINOPLAST POLYMER COMPOSITIONS

Summary

Some kinetic regularities of the process of thermal hardening of polymer compositions of aminoplast were studied in the vacuum, in isothermal conditions, in the temperature range of 130-200°C.

In polymer compositions carbamide-formaldehyde oligomer and non-modified natural diatomite were used.

It was proved that the higher the rate of hardening the lower the activation energy.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Само К., Йоши Т.* Кобунси ромбупею, 1984, т. 41, 10, с. 569-573.



№ 678.652

ბ. პაპავა, ი. ჩიტრაქაშვილი, ნ. ღოჭტუნიშვილი, მ. გუგუნიშვილი,
ნ. ბელაშვილი, ნ. ხოტენაშვილი, შ. პაპავა

**ამინოკლასტის პოლიმერული კომპოზიციების
სტრუქტურირების ზოგიერთი კინეტიკური პარამეტრების**

ჩვენს მიერ შესწავლილ იყო დიატომიტისა და კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის საფუძველზე მიღებული ამინოკლასტის პოლიმერული კომპოზიციების თურმული გამყარების ზოგიერთი კინეტიკური პარამეტრების განსაზღვრა. ოლიგომერული პირბრუნვაში, 130-200°C ტემპერატურის ინტერვალში. დიატომიტის შემცველობა კომპოზიციებში იცვლებოდა 20-80 მას. %-ის ფარგლებში. გამოყენებული იყო თერმულად არამოდულიცირებული ბუნებრივი დიატომიტი.

ოლიგომერისა და კომპოზიციების გამყარების წინასწარი შეფასება ჩვენს მიერ განხორციელებული იყო დიფერენციალური მასკანირებული კოლორიმეტრიის მეთოდით. როგორც გამოკვლევებმა გვიჩვენა, როგორც სუფთა ოლიგომერის, ასევე პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის ტემპერატურული ინტერვალები ემთხვევა ერთმანეთს. თბური ეფექტის სიდიდეები აგრეთვე მცირედ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან როგორც სუფთა ოლიგომერის, ასევე კომპოზიციების პიკების ინტენსივობის შედარებისას 130-200°C ტემპერატურის ინტერვალში ჩანს, რომ სუფთა ოლიგომერის გამყარება მიმდინარეობს ნაკლებ ინტენსიურად, ვიდრე პოლიმერული კომპოზიციებისა. შემაჯავებელი გავლენას ახდენს გამყარების სიჩქარესა და სიღრმეზე. გამყარების პროცესი, კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობის გაზრდისას მიმდინარეობს უფრო ინტენსიურად.

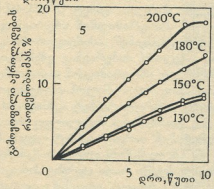
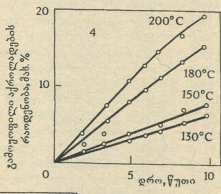
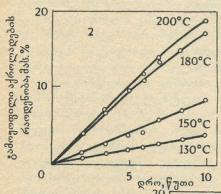
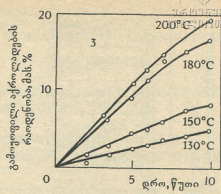
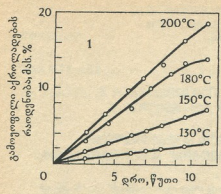
1 ნახაზზე მოცემულია პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების კინეტიკური მრუდები სხვადასხვა ტემპერატურაზე, აქრალადი ნივთიერებების გამოყენების ინტენსივობის ცვლილების შესაბამისად. კინეტიკური მრუდების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ყოველ ტემპერატურას შეესაბამება ამ პირობებში მიღწეული მასის შემცირების მაქსიმალური მნიშვნელობა. ოლიგომერული პირბრუნვაში გახურების ხანგრძლივობის გაზრდა აღარ იწვევს არსებით ცვლილებას. მრუდების მკვეთრად გამოხატული ხასიათი, როგორც ჩანს, აიხსნება იმით, რომ ოლიგომერის გამყარებასთან ერთად ძნელდება მაკრომოლეკულების მოძრაობა. მაკრომოლეკულების მოძრაობის უნარის მკვეთრი შემცირება შეინიშნება აგრეთვე ფუნქციური ჯგუფების ურთიერთქმედების დროს რეაქციის მიმდინარეობისას გარდაქმნის დაბალი ხარისხის დროსაც.

როგორც კინეტიკური მრუდებიდან ჩანს მასის შემცირება მნიშვნელოვან სიდიდეს აღწევს მაღალ - 180-200°C ტემპერატურაზე. დაბალ ტემპერატურაზე (130°C) ეს შემცირება ნაკლებია, რაც, როგორც ჩანს, აგრეთვე დაკავშირებულია გამყარების პროცესის დროს წარმოქმნილი მაკრომოლეკულების მოძრაობის უნარის ცვლილებასთან. 130-200°C-ის ინტერვალში ძირითადად ადგილი აქვს ფუნქციური ურთიერთმოქმედების შედეგად ოლიგომერის სტრუქტურირებას

აქროლი მრეცხების გამოყენების ინტენსიუობა კარბამიდ-ფორმალდეჰიდული ოლეფინისა და დიატომიტის შემცველი
 ამონაღვსტის პოლიმერული კომპოზიციების თერმული გამყარების პროცესის მიმდინარეობისას ზეზე

აქროლი მრეცხების ჩარეობის მ.წ.

გამყარების პროცესის საწყისი კონს. მ.	აქროლი მრეცხების ჩარეობის მ.წ.															
	ოლეფინი				ოლეფინი+20% დიატომიტი				ოლეფინი+40% დიატომიტი				ოლეფინი+60% დიატომიტი			
	150°C	150°C	180°C	200°C	150°C	150°C	180°C	200°C	150°C	150°C	180°C	200°C	150°C	150°C	180°C	200°C
120	0,48	1,44	3,00	4,00	0,75	1,50	4,00	4,00	0,70	1,60	1,20	1,45	0,55	1,50	1,57	2,80
210	0,88	2,70	5,50	8,90	1,30	2,60	6,00	6,90	1,80	3,00	7,00	7,05	1,70	1,70	5,60	7,80
300	1,30	3,60	7,20	11,00	1,90	3,80	9,75	10,00	2,50	4,57	9,27	11,00	3,00	3,90	8,20	10,90
390	1,60	4,80	9,60	11,60	2,37	4,25	11,25	12,30	3,00	5,05	11,65	13,00	3,60	4,00	9,75	13,00
480	1,85	4,90	11,00	13,50	2,62	5,80	13,75	14,50	3,60	6,30	14,00	14,80	4,20	4,90	11,30	15,00
570	2,28	6,70	13,20	15,30	3,50	7,20	14,87	14,80	4,27	7,80	13,00	15,30	5,30	7,00	13,60	17,00
660	2,70	7,40	15,60	18,00	4,00	8,60	17,50	19,30	5,02	8,45	17,10	19,60	6,27	7,67	15,60	19,65



ნახ. 1. აქროლადების გამოყოფის კინეტიკა კომპოზიციების თერმული გამყარების დროს ჰაერზე. დიატომიტის შემცველობა კომპოზიციებში: 1 - 0; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60; 5 - 80 მას.%

ლიტერატურაში ცნობილი მექანიზმის მიხედვით [1], ე.ი. საწყის სტადიაზე 180-200 °C-მდე ინტენსიურად ხდება სივრცითი სტრუქტურის მქონე პოლიმერის წარმოქმნა, რომლის ინტენსივობაზეც გავლენას ახდენს კომპოზიციის შედგენილობის ცვლილება, რაც აგრეთვე განსაზღვრავს სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნის სიჩქარეს. ამას ადასტურებს ექსპერიმენტის შედეგები – როდესაც დიატომიტის შემცველობა მაქსიმალურია, გარდაქმნის ხარისხიც მაქსიმალურია.

ცხრილში მოცემულია ოლიგომერის გამყარების სიჩქარე კომპოზიციებში დიატომიტის შემცველობის ცვლილების მიხედვით. გამოთვლილი კინეტიკური მრუ-



დებიდან მოცემულ უბანზე — გარდაქმნის ხარისხის ცვლილება გაცხელების ხანაში გრძლივობის მიხედვით. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, გახურების პროცესის გახანგრძლივებით და ტემპერატურის მომატებით იზრდება აქროლადი პროდუქტების რაოდენობაც.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელიქიშვილის საბ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი შემოსულია 24.12.2001

Г. Ш. ПАПАВА, И. А. ЧИТРЕКАШВИЛИ, Н. С. ДОХТУРИШВИЛИ,
М. Б. ГУРГЕНИШВИЛИ, Н. С. ГЕЛАШВИЛИ,
Н. З. ХОТЕНАШВИЛИ, Ш. Р. ПАПАВА

**НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
АМИНОПЛАСТА**

Р е з ю м е

Изучены некоторые кинетические закономерности полимерных композиций аминопласта, полученного на основе диатомита и карбамид-формальдегидного олигомера, в изотермических условиях и температурном интервале 130-200⁰С.

G. PAPAVA, I. CHITREKASHVILI, N. DOKHTURISHVILI,
M. GURGENISHVILI, N. GELASHVILI, N. KHOTENASHVILI,
SH. PAPAVA

**SOME KINETIC REGULARITIES OF STRUCTURING
OF AMINOPLAST POLYMER COMPOSITION**

S u m m a r y

Some kinetic regularities of polymer compositions of aminoplast on the basis diatomite and carbamide-formaldehyde oligomer were studied in isothermal conditions in the temperature range 130-200⁰С.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Nair B., Francis D. Indian J. Technol., 1984, v. 22, 5, p. 197-199.



ბ. მანუშრაძე, ბ. პაპავა, ე. ბავაშვილი, ნ. დობუაშვილი,
ნ. გელაშვილი, ძ. პაპავა, ნ. ხოტინაშვილი, ზ. სარიშვილი

ადამანტანის კარდული ტიპის ჯგუფის უმცველი დიოლები და მათ საფუძველზე პოლიურეთანების სინთეზი

კარდული ტიპის ბისფენოლების საფუძველზე ახალი დიოლების და მათ საფუძველზე პოლიურეთანების ახალი წარმომადგენლების სინთეზისათვის ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო ადამანტანის კარდული ტიპის ჯგუფის შემცველი ციკლოალიფატური ბისფენოლი 2,2-ბის(4ჟ-ოქსიფენილ) ადამანტანი და მისი ფენილწარმოებულები.

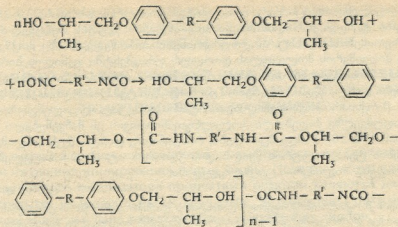
ადამანტანის მოლეკულა კარკასული აგებულებისაა და შედგება სამი ციკლოპექსანის სავარძლის ფორმის კონდენსირებული ციკლებისაგან, რითაც იქმნება მაღალ სიმეტრიული მოცულობითი მტკიცე სტრუქტურა. ამ ჯგუფის შემცველი სხვადასხვა პოლიმერები: პოლიკარბონატები, პოლიარილატები გამოირჩევიან მაღალი თბომდებლობით, კარგი ხსნადობით ორგანულ გამხსნელებში და აგრესიული არეებისადმი მდგრადობით [1-2].

დიოლის სინთეზისათვის ბისფენოლის მაალკირებელ აგენტად გამოყენებული იყო ასიმეტრიული აგებულების პროპილენის ოქსიდი. რეაქცია ჩატარებული იყო 120° C-ზე, 6 საათის განმავლობაში, ბენზოლის არეში. ბისფენოლის და პროპილენის ჟანგის მოლური შეფარდება იყო 1:4, რეაქცია მიმდინარეობდა CaCl₂-ის თანაობისას. წარმოქმნილი დიოლები გასუფთავებული იყო ბენზოლიდან 3-ჯერადი გადაკრისტალებით.

ცხრ. I მოცემულია ჩვენს მიერ პირველად სინთეზირებული ადამანტან-შემცველი მეორეული დიოლების დახასიათება. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, სინთეზირებული დიოლებისათვის ექსპერიმენტულად განსაზღვრული მოლეკულური მასა, ჰიდროქსილის რიცხვი და ელემენტური შემადგენლობა კარგ დამთხვევაშია თეორიულად გამოთვლილ მაჩვენებლებთან. სპექტრალურმა გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ ოქსიპროპილირებული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრები შეიცავენ ჰიდროქსილის ჯგუფის შესაბამის შთანთქმის ზოლს 3600-3200 სმ⁻¹ უბანში, მარტივი ეთერული ზმის შესაბამის შთანთქმის ზოლს 1260-1190 სმ⁻¹ უბანში და ალიფატური ჯგუფებისათვის დამახასიათებელ შემდეგ სამ ზოლს - 2980, 2840 და 2880 სმ⁻¹ უბნეში.

ჩვენს მიერ მიღებული შედეგებიდან დასტურდება რიგი ავტორების [3-4] მოსაზრება, რომ ოქსიპროპილირების რეაქციის დროს ტუტე კატალიზატორის თანაობისას რეაქციის პროდუქტს წარმოადგენს მეორეული დიოლი.

სინთეზირებული დიოლებისა და სხვადასხვა დიზოციანატების საფუძველზე მიღებულია პოლიურეთანები. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც R' - დიიზოციანატის მოლეკულის ნარჩენია,
R - ადამანტანის კარდული ჯგუფი.

ცხრილი 1

2,2-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ადამანტანის (I),
2,2-ბის(3-მეთილ-4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ადამანტანის (II),
2,2-ბის(3-ქლორ-4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ადამანტანის (III) და
2,2-ბის(3,5-დიქლორ-4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ადამანტანის (IV) თვისებები

დიოლი	ლდობის ტემპერატურა, °C	DH, %		ელემენტური შედგენილობა, %			გამოსავალი, %
		მიღებული გამოთვლილი	მიღებული გამოთვლილი	მიღებული გამოთვლილი			
				C	H	Cl	
I	139-140	7.79	436	72.06	8.25	-	80
		8.20	450	77.40	7.40		
II	137-138	7.32	455	77.65	8.62	-	85
		7.80	460	77.70	8.28		
III	139-140	6.72	505	66.53	6.73	14.06	60
		6.66	480	66.8	6.60	14.60	
IV	131-133	5.92	574	58.53	5.57	24.7	70
		6.10	560	58.40	5.02	25.06	

ცხრ. 2 მოცემულია პოლიურეთანების თვისებები. აღნიშნული პოლიურეთანები ხასიათდებიან გაზრდილი თბომედეგობით და კარგი ხსნადობით ორგანულ გამხსნელებში, რასაც განაპირობებს პოლიურეთანის მოლეკულის დიოლის ფრაგმენტში ცენტრალურ ნახშირბადის ატომთან ადამანტანის ტიპის კარდული ჯგუფის არსებობა. სინთეზირებული პოლიურეთანები ხასიათდებიან შედარებით მაღალი თბომედეგობით მაშინაც კი, როდესაც პოლიურეთანის სინთეზისათვის გამოყენებულია ალიფატური დიიზოციანატი. მაგალითად 2,2-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ადამანტანის და 1,6-ჰექსამეთილენ-დიიზოციანატის საფუძველზე მიღებული პოლიურეთანის გარბილების ტემპერატურა 140-155°C-ია. ალიფატური დიიზოციანატის არომატული შეცვლა, მაგალითად



მეტატალუილენდიზოციანატი, იწვევს ტემპერატურის გაზრდას 210-260°C-მდე. ასეთი ტენდენცია აღინიშნება ადამანტანის ჯგუფის შემცველი სხვა პოლიურეთანებისათვისაც. პოლიურეთანების თბომედეგობაზე მოქმედებს აგრეთვე პოლიმერის მოლეკულის დიოლურ ფრაგმენტში ფენილის ბირთვში სხვადასხვა ჩამნაცვლების არსებობა. წყალბადის ატომის მეთილის ჯგუფით ჩანაცვლება დაბლა წევს პოლიმერის გარბილების ტემპერატურას. 2,2-ბის(3-მეთილ-4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ადამანტანის და მეტატალუილენდიზოციანატის საფუძველზე მიღებული პოლიურეთანისათვის ეს მაჩვენებელი 210-260°C-დან 195-205°C-მდე მცირდება. რამდენადმე დაბლა წევს პოლიმერის გარბილების ტემპერატურას წყალბადის ქლორის ატომით ჩანაცვლება. ამ დროს იზრდება პოლიმერის ცეცხლმედეგობა.

ცხრილი 2

2,2-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)ადამანტანის და მისი ფენილწარმოებულების სხვადასხვა დიზოციანატებთან ურთიერთმოქმედების საფუძველზე მიღებული პოლიურეთანების თვისებები

დიოლი	1,6-ჰექსამეტილენ-დიზოციანატი			2,4-ტალუილენდიზოციანატი			4,4'-დიფენილმეთან-დიზოციანატი		
	η დავ. ქლოროფორმში, დლ/გრ	გარბილების ტემპერატურა, °C	გამოსავალი, %	η დავ. ქლოროფორმში, დლ/გრ	გარბილების ტემპერატურა, °C	გამოსავალი, %	η დავ. ქლოროფორმში, დლ/გრ	გარბილების ტემპერატურა, °C	გამოსავალი, %
I	0,30	140-155	80	0,85	210-260	75	0,40	235-273	90
II	0,35	135-150	85	0,65	195-205	70	0,55	195-240	90
III	0,40	120-145	75	0,40	200-250	80	0,45	220-265	70
IV	0,35	125-140	60	0,50	190-255	70	0,40	215-270	75

იმის გამო, რომ ურეთანული ჯგუფი იშლება შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე, პოლიურეთანები არ გამოირჩევიან მაღალ თერმომედეგობით.

დინამიური თერმოგრაფიუმეტრული ანალიზის მონაცემებით აღნიშნული პოლიმერების მასის შემცირება იწყება 260-300°C-ზე, პოლიმერის აქტიური დაშლა ხდება 350-400°C-ზე. ამ ტემპერატურის ზევით პოლიმერი იშლება კოქსის წარმოქმნის გარეშე მთლიანად.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით დადგენილია, რომ ყველა სინთეზირებული პოლიურეთანი ხასიათდება ამორფული სტრუქტურით, რის გამოც ისინი ორგანულ გამხსნელებში კარგი ხსნადობით ხასიათდებიან, რაც ორგანულ გამხსნელებში მათი კონცენტრირებული ხსნარებიდან გადამუშავების საშუალებას იძლევა.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
შემოსულია 08.07.2001

Н. А. МАЙСУРАДЗЕ, Г. Ш. ПАПАВА, Э. Ш. ГАВАШЕЛИДЗЕ,
Н. С. ДОХТУРИШВИЛИ, Н. С. ГЕЛАШВИЛИ, К. Р. ПАПАВА,
Н. З. ХОТЕНАШВИЛИ, З. М. САРИШВИЛИ



СИНТЕЗ ДИОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АДАМАНТАНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ КАРДОВОГО ТИПА, И ПОЛИУРЕТАНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ИХ ОСНОВЕ

Резюме

На основе адамантсодержащих кардовых бисфенолов синтезированы путем их оксипропилирования новые диолы. Показано, что в присутствии щелочного катализатора продуктами реакции являются диолы со вторичными гидроксильными группами. Установлены оптимальные условия синтеза и дана характеристика полученных диолов.

Полиуретаны, синтезированные на основе полученных диолов и различных диизоцианатов, характеризуются хорошей растворимостью в обычных органических растворителях и повышенной теплостойкостью.

N. MAISURADZE, G. PAPAUA, E. GAVASHELIDZE,
N. DOKHTURISHVILI, N. GELASHVILI, K. PAPAUA,
N. KHOTENASHVILI, Z. SARISHVILI

SYNTHESIS OF DIOLS AND POLYURETANES CONTAINING ADAMANTAN CARD-TYPE GROUPS

Summary

To obtain soluble polyuretanes with high resistance to heat, the synthesis of new diols, containing adamantan card-type groups has been carried out.

The interaction of bisphenols with propylene oxide in the presence of alkali catalyst results in production of diols with secondary hydroxyl groups.

The optimal conditions of the synthesis were determined and the obtained diols were characterized.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Г. Ш. Папава, Н. С. Гелашвили, Л. А. Беридзе, П. Д. Цискаришвили. Сообщ. АН ГССР, 1974, т. 88, 3, с. 597-600.
2. Г. Ш. Папава, Л. А. Беридзе, Н. С. Гелашвили, П. Д. Цискаришвили. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1975, т. 1, 3, с. 235-240.
3. Sexton A. Y., Britton B. H. J. of the American Chem. Society, 1948, v. 79, 11, p. 3606.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Р. Корзнева Пластическ. массы, 1960, 12, с. 10.



Ю. А. ЮЗБЕКОВ, Х. А. МАКСИМОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО БОКОВОЙ ЦЕПИ

Интенсивно развивающаяся в настоящее время электрохимия органических соединений привлекает все большее внимание исследователей и создает новые перспективы для химической промышленности.

Электрохимические процессы обладают высокой селективностью, не требуют использования дорогих химических окислителей или восстановителей, позволяют получать продукты высокой чистоты и качества, чем и обусловлен повышенный интерес именно к таким методам синтеза органических соединений.

Одним из актуальных направлений электрохимического синтеза органических соединений является хлорирование алкилароматических соединений по боковой цепи. Способы получения таких продуктов, которые применяются в настоящее время в химической промышленности, основаны, главным образом, на взаимодействии молекулярного хлора с соответствующими органическими соединениями. В этой технологии половина хлора переводится в малоценный продукт - абгазный хлористый водород, загрязненный органическими примесями. Утилизация указанного отхода является важной, но еще до конца не решенной проблемой.

С целью возможно частичного решения этой проблемы нами проведено хлорирование алкилароматических углеводородов по боковой цепи электролизом соляной кислоты (как технической, так и абгазной).

Бензилхлорид, о-, м-, п- ксиллхлориды являются исходными продуктами для получения бутилбензилфталата, бензилового спирта, бензилцеллюлозы, используемых в фармацевтической промышленности при изготовлении лекарственных средств, душистых веществ для парфюмерных целей, а также при производстве красителей и пластических масс.

К настоящему времени известны некоторые способы хлорирования боковой цепи ароматических соединений. Прямое хлорирование проводится в условиях УФ-облучения [1-3] и при высоких температурах - в присутствии различных добавок [4]. Исследования, проводимые в неводных растворителях, создают дополнительные трудности при очистке целевых продуктов. Кроме того, эти процессы характеризуются низкими выходами продуктов хлорирования при конверсии органического соединения (не более 80%), а некоторые полученные данные противоречивы между собой.



В связи с этим разработка эффективного способа получения алкилхлорпроизводных ароматических соединений представляет несомненный практический интерес. Заслуживает внимания электрохимический метод синтеза. Алкилароматические углеводороды обрабатывают хлором, генерируемым электролизом соляной кислоты. Установлено, что электрохимические методы синтеза органических соединений имеют некоторые преимущества перед химическими [5, 6]. Кроме того, использование водного раствора HCl для хлорирования органических соединений в электрохимической системе, ввиду утилизации практически не имеющего применения отхода хлорорганических производств - абгазной соляной кислоты, попадающей в вентиляционные выбросы, является актуальной задачей [5, 7].

Интересным является тот факт, что хлорирование ароматических углеводородов с введением галогена в боковую цепь происходит не только под действием УФ-лучей и радиационного облучения, но и в электрохимической системе в присутствии различных инициаторов, таких как, например, азобисизобутиронитрила, пероксидбензила и гидропероксидкумола. Они легко разлагаются в мягких условиях с образованием радикалов. Например, пероксидбензил при температуре 50-60°C разлагается с образованием ($C_6H_5CO_2$) радикалов, которые инициируют хлорирование алкильной группы ароматического соединения.

Этот же инициатор был взят и для хлорирования боковой цепи толуола и о-, м-, п- ксилолов электролизом концентрированной соляной кислоты.

Реакцию хлорирования алкилароматических углеводородов по боковой цепи осуществляли в бездиафрагменном стеклянном электролизере, снабженном термостатирующей рубашкой и механической мешалкой. В качестве электродов использовали цилиндрические графитовые стержни с площадью видимой поверхности 20,0 см². Электроды были закреплены в днище электролизера в специальном держателе. Непрерывный контроль за уносом хлора осуществляли, используя 10%-ный водный раствор йодида натрия. При хлорировании ароматических соединений образуются два слоя: водный, состоящий из водного раствора соляной кислоты, и органический - продукты хлорирования и не вступившие в реакцию хлорирования исходные органические соединения. Органический слой отделяли от водного и сушили над CaCl₂. Анализ органического слоя проводили хроматографическим методом (хроматограф ЛХМ-8МД; длина колонки - 3 м; диаметр - 3 мм; неподвижная фаза - Апиезон L - 5 мас.% на хромосорбе G; температура колонки - 90°C; испарителя - 175°C; ток детектора - 120 мА; газ-носитель - гелий; скорость газа-носителя - 40 мл/мин; скорость диаграммной ленты - 600 м/час).

При хлорировании органических соединений, например, толуола, на хроматограмме идентифицированы пики, соответствующие следующему составу: толуол, монохлортолуол, хлористый бензил и продукты глубокого хлорирования. Продукты хлорирования были разделены вакуумной перегонкой, а их структура установлена физико-химическими методами анализа. Полученные характеристики соответствуют литературным данным.

По нашим данным, при хлорировании алкилароматических углеводородов хлором, генерируемым электролизом соляной кислоты в присутствии пероксидбензила (0,1-0,15 мас.%), выход по току продуктов хлорирования боковой цепи достигает более 87%. Дальнейшее увеличение концентрации пероксидбензоила не оказывает существенного влияния на выход по току (табл. 1).

Установлено, что выход по току и веществу образующихся продуктов хлорирования существенно зависит от условий электролиза. В связи с этим для определения оптимальных условий синтеза хлорпроизводных ароматических углеводородов по боковой цепи изучено влияние различных технологических параметров (состава и концентрации электролита, плотности тока, температуры, отношения количества взятого в реакцию органического соединения к количеству электрохимически генерированного хлора) на выход по току и веществу целевого продукта.

Таблица 1

Влияние количества пероксидбензоила на выход по току хлористого бензила при хлорировании толуола. Концентрация HCl - 30-15%; температура - 55-65°C; плотность тока - 5000-6000 А/м²; I=10 А; Q=35 А·час

Количество пероксидбензоила, вес. %	0,0	0,025	0,05	0,075	0,10	0,125	0,15
Выход по току хлористого бензила, %	1,2	44,8	63,2	71,1	87,8	88,5	88,7

С целью нахождения оптимального режима для хлорирования алкилароматических углеводородов по боковой цепи исследовано влияние концентрации соляной кислоты на процесс хлорирования толуола. При этом температуру электролита и анодную плотность тока поддерживали на постоянном уровне и варьировали концентрации соляной кислоты в пределах 32-10%. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние концентрации соляной кислоты на выход по току и по веществу продуктов хлорирования толуола. Анод - графит; плотность тока - 5000-6000 А/м²; температура - 55-65°C; I=10 А; Q=35 А·час

Концентрация HCl, %	Выход по току, %	Выход по веществу, %
32,0	95,4	96,9
30,0	95,3	97,1
25,0	94,5	96,3
20,0	94,3	95,5
15,0	86,9	98,7
10,0	67,5	70,1

Как следует из табл. 2, при концентрации соляной кислоты 15% и ниже выход по току продуктов хлорирования толуола не превышает 87%, а при более высоких концентрациях соляной кислоты достигает более 95%. Вероятно, это связано с тем, что при концентрациях соляной кислоты ниже 15% часть тока расходуется на образование кислорода и кислородосодер-



ИСТИННОСТЬ
СВЯТЫЙ ПИРОСС

жащих соединений. Аналогичные результаты получены и при хлорировании *o*-, *m*-, *p*-, ксилолов по боковой цепи.

Зависимость выхода по току продуктов хлорирования алкилароматических углеводородов по боковой цепи при плотности тока 5000-6000 А/м² от температуры с использованием 30-15%-ной соляной кислоты приведена в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры электролита на выход по току при хлорировании толуола и *m*-ксилола по боковой цепи. Анод - графит; плотность тока - 5000-6000 А/м²; концентрация HCl - 30-15%; I=10 А; Q=35 Ачас

Температура, °С	Хлористый бензил		<i>m</i> -ксилилхлорид	
	Q, г	η, %	Q, г	η, %
20	52,1	62,1	56,1	50,3
30	58,2	69,4	61,3	65,9
40	65,7	78,3	68,4	73,5
50	70,7	84,3	74,7	80,3
60	74,4	88,7	79,2	85,1
70	69,8	83,2	75,3	80,9

Изучение влияния температуры на выход по току (табл. 3) продуктов хлорирования боковой цепи ароматических соединений показало, что с повышением температуры происходит его возрастание. Достигая максимального значения в интервале 50-60°С, выход по току при дальнейшем повышении температуры уменьшается. При этом установлено, что реакцию хлорирования целесообразно проводить при температуре 50-60°С; снижение выхода по току при относительно низких температурах, по-видимому, связано с падением скорости реакции хлорирования, а при относительно высоких температурах возрастает расход доли тока на образование продуктов хлорирования ядра ароматического соединения.

Влияние анодной плотности тока на выход по току продуктов хлорирования боковой цепи алкилароматических углеводородов при электролизе 30-15%-ной соляной кислоты и температуре 50-60°С представлено в табл. 4 и 5. Показано, что максимальный выход по току продуктов хлорирования боковой цепи составляет около 85-87% при плотности тока 5000-6000 А/м². При относительно низких плотностях тока увеличивается выход по току продуктов хлорирования ядра ароматического соединения, а увеличение плотности более 6000 А/м² приводит к снижению суммарного выхода по току продуктов хлорирования ароматического соединения. Это связано с образованием кислорода и хлоратов, разрушающих графитный анод, что отмечено и в [8].

Таким образом, оптимальные условия, обеспечивающие выход по току продуктов хлорирования боковой цепи алкилароматических углеводородов, таковы: концентрация соляной кислоты 30-15% (в присутствии 0,1-0,15 вес.% в расчете на реакционную массу пероксидбензоила), температура 55-65°С и анодная плотность тока 5000-6000 А/м². Хлорирование в этих условиях боковой цепи алкилароматических углеводородов позволяет осуществить процесс с 85-88%-ным выходом по току.

Влияние плотности тока на выход по току при хлорировании толуола по боковой цепи. Анод - графит; концентрация HCl - 30-15%; температура - 55-65°С; I=10 А; Q=35 А·час

Плотность тока, А/м ²	Монохлортолуол		Хлористый бензил	
	Q, г	η, %	Q, г	η, %
2000	45,7	54,5	32,1	38,3
3000	35,0	41,7	40,9	48,8
4000	23,8	28,4	58,5	69,7
5000	13,3	15,8	74,4	88,7
6000	8,6	10,2	74,2	88,4
7000	4,5	5,3	65,9	78,6

Таблица 5

Влияние плотности тока на выход по току при хлорировании толуола по боковой цепи. Анод - графит; концентрация HCl - 30-15%; температура - 55-65°С; I=10А; Q=35 А·час

Плотность тока, А/м ²	Монохлор-п-ксилол		п-Ксилитхлорид	
	Q, г	η, %	Q, г	η, %
2000	50,0	53,7	32,9	35,4
3000	37,8	40,6	42,5	45,7
4000	25,3	27,2	60,8	65,3
5000	19,0	20,4	77,1	82,9
6000	14,5	15,6	76,4	82,1
7000	10,6	11,4	73,1	78,5

Таким образом, при хлорировании алкилароматических углеводородов по боковой цепи хлором, генерируемым электролизом концентрированной соляной кислоты, исходными соединениями являются легко доступные вещества: соляная кислота (в том числе абгазная), алкилароматические соединения (толуол и м-, о-, п- ксидолы). При использовании абгазной соляной кислоты легко решается проблема утилизации много-тоннажного отхода хлорорганической промышленности, что важно для охраны окружающей среды. Кроме того, при этом в значительной степени уменьшается расход щелочных реагентов для нейтрализации абгазной соляной кислоты, в огромных количествах скапливающейся на заводах, производящих хлорорганические продукты. Одновременно происходит утилизация соляной кислоты, образующейся при хлорировании алкилароматических углеводородов по боковой цепи в электрохимической системе, так как хлористый водород, образующийся при заместительном хлорировании, остается в растворе и служит электролитом для дальнейшей генерации хлора. Таким образом, производство хлорпроизводных алкилароматических углеводородов в электрохимической системе вместо поставщика абгазной соляной кислоты превращается в потребителя.

Это обстоятельство способствует значительному удешевлению и упрощению процесса, так как отпадает необходимость в дополнительном



производстве хлора. Кроме того, хлор образуется непосредственно в реакторе и поэтому такие трудоемкие и требующие дополнительных энергетических затрат операции, как получение хлора, его очистка, сушка и компримирование, естественно, не требуются.

Сумгаитский государственный университет

Поступило 22.05.2002

Ո. ՆՄՅԵԿՈՅՈՅԻ, Ե. ՄԱՅՏԻՄՈՅԻ

**ԱԼԿԻԼԱՐՈՄԱՏԱՄԱՐԻ ՆԱԽՈՐԻՐՄԱԼՅԱԼԿԱԼԵԿՆԱԿԱՆ ԳՎԵՐԸԻՏԻ ԶԱՉՅՎԵԿԻՄ
ԵԼԵԿՏՐՈԿԵՄԻՍԻՍԻ ՎԼՈՐԻՐԵԿՆԻՍ ԲՐՈՇՎԵՍԻՍ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱ
ՄԱՅԻՆԵՄՄԱՐԵԿՆԻՍ**

Ր Ե Ց Ի Մ Մ Ե

Մեկնադրվել է ալկիլարոմատային նախորհրդակալների զգրված չափերով
ելեկտրոկեմիսիսի վլորիրեկնի Բրոշվեսի Մարիլմեդեա ԽՏՆԱՐԵԿՆԻՍ
ԵԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ՉԻՏ.

ՄԼԻԱԳՐԱԳՄՈ ԵԼԵԿՏՐՈԼԻՏԵՐՄԻ ԳՐԱԳԻՏԻՍ ԵԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ԳՄՈՍԿԵՆԵԿԻՄ
ԸԸԳԵՆԻԼԻԱ ՎԼՈՐԻՐԵԿՆԻՍ ԲՐՈՇՎԵՍԻՍ ՈՒՅԻՄԱԼՄԱՐԻ ՍԻՐՈՒՅԵԿԻ: ԱՆԸՄՐԻ ԸԳՆԻՍ
ՏԻՄԿՐԻԵՎ 5000-6000 ա/մ², ՄԱՐԻԼՄԵԴԵՎԵՍ ԿՈՆԿԵՆՏՐԱՑԻԱ 30-15%, ԵԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻՍ
ՏԵՄՔԵՐԱՏՄՐԱ 50-60⁰ C, ՄԻՆՈՒՐԻՎԻ ԲՐՈՒՄՔՏԵԿՆԻՍ ԸԳՆԻՄ ԳՄՈՍԱՎՈԼԻ
ԱԸՄԵՏԵԿՆԱ 85%-Տ, ԽՈԼՈ ՆԻՎԻՏԻԵՐԵԿՆԻՍ ՄԻՅԵԼԸՎԻՄ - 90%-Տ.

Y.YUZBEKOV, X.MAKSIMOV

**SOME FEATURES OF THE PROCESSES OF
ELECTROCHEMICAL CHLORINATION
OF ALKYL AROMATIC HYDROCARBONS**

Summary

The process electrochemical chlorination on side chain of alkyl aromatic hydrocarbons has been investigated. The optimum yield of chloroproducts on graphite electrode was found. The selected optimum of current is the density of 5000-6000 A/m², the concentration of hydrochloric acid is 30-15%. Temperature of electrolysis is 50-60⁰C. In this conditions the yield of chloroproduct is equal to 85%.

ԼԻՏԵՐԱԿՏՄՐԱ - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Рябов Е.А., Егунов А.В., Черторижский А.В., Райчук Ф.З., Товбин Ю.К. Хим. высок. энергий, 1972, т. 6, 1, с. 43-46.
2. Орлова Н.Е., Филиппов М.Т., Косоротов В.И., Стуль Б.Я. Хим. пром., 1971, 10, с. 21-24.
3. Rosen J., Stollings J.P. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, 10, p. 1511-1512.



Ўزбекистон Республикаси
Ҷумҳуриятининг
Ҳукумати

4. Заявка 32-111520 (Япония); 51-27355. Получение хлористого бензи-
ла. (С.Футаги - РЖ Хим., 1978, 17Н120П).
5. *Тедорадзе Г.А., Аверьянова Н.М.* Электрохимический синтез хлороор-
ганических соединений. М.: Наука, 1987, 182 с.
6. *Тедорадзе Г.А., Аверьянова Н.М.* Электросинтез. Электродные реак-
ции с участием органических соединений. М.: Наука, 1990, с. 87-100.
7. *Тедорадзе Г.А., Юзбеков Ю.А., Ашуров Д.А.* Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980, с. 209-219.
8. *Кришталик Л.И.* Электрохимия, 1966, т. 2, 4, с. 393-401.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, О. В. ОРЛОВА, Я. Ф. БРОУЧЕК, И. Ф. БРОУЧЕК

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ С КОЭФФИЦИЕНТОМ ЕМКОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Ранее в свете выдвинутой концепции гегемонии константы устойчивости (K_y) комплексов [1] были разработаны физико-химические основы хроматографии ионов металлов на комплексообразующих сорбентах с подвижными и жестко закрепленными на матрице сорбента комплексообразующими группами, включающие выявленные новые функциональные связи физико-химических параметров указанных видов хроматографии с K_y [2, 3]. Выдвинутая далее концепция гегемонии коэффициента распределения – K_d хроматографируемого вещества [4] в сочетании с использованием эффективных и приведенных хроматографических параметров позволила выявить новые функциональные связи с K_d и модифицировать физико-химические критерии и параметры колоночной хроматографии [4-9]. Выведенные в аспекте концепций гегемонии K_y и K_d пакеты альтернативных уравнений нового поколения для теоретического описания, расчета и оптимизации критериев и параметров колоночной хроматографии [2-9] свидетельствуют о перспективности дальнейших теоретических разработок, основанных на концептуальных подходах. В этой связи нами выдвигается концепция гегемонии коэффициента емкости хроматографической колонки – k' как одного из важнейших факторов, определяющих основные физико-химические критерии и параметры колоночной хроматографии [10-17].

В данной статье приводятся выведенные нами в аспекте указанной выше концепции уравнения, описывающие новые функциональные связи параметров удерживания равновесной линейной колоночной хроматографии с k' .

В приведенных ниже уравнениях:

k'_1, k'_2, k'_0, k' – соответственно k' по веществам первого, второго и последнего хроматографических пиков и средняя величина k' для нескольких хроматографируемых веществ;

N – число теоретических тарелок в слое сорбента;

L – высота (длина) рабочего слоя сорбента в колонке;

H – высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ);

Y – фазовое отношение, определяемое соотношением объемов неподвижной (V_s) и подвижной (V_m) фаз в данной хроматографической колонке, $Y = V_s/V_m$;

u, ω – соответственно линейная и объемная скорости прохождения подвижной фазы через колонку;

t_m – "мертвое" время запаздывания;

W_1 – ширина пика на хроматограмме у его основания (в единицах времени);

$W_{L(1/2)}$ – ширина пика на хроматограмме на половине его высоты (в единицах длины);

$\sigma_p, \sigma_L, \sigma_V, \sigma_{10}$ – стандартные отклонения ширины хроматографического пика и стандартное отклонение последнего пика, выраженные соответственно в единицах времени, длины или объема;

R_s – критерий разделения двух веществ;

V – скорость движения пика (зоны) хроматографируемого вещества в колонке;

m_s – масса неподвижной фазы в колонке.

1. Время удерживания – t_R

$$t_R = \sigma_1^2 u / (1 + k') H \quad (1)$$

$$t_R = Nu(W_{11} + W_{12})^2 / 16L(1 + k') \quad (2)$$

$$t_R = NW_{L(1/2)}^2 (1 + k') / 5,5225Lu \quad (3)$$

$$t_R = \sigma_L^2 (1 + k') / Hu \quad (4)$$

$$t_R = L(W_{11} + W_{12})^2 (1 + k') / 16\sigma_1^2 u \quad (5)$$

$$t_R = Lu / V^2 (1 + k') \quad (6)$$

$$t_R = 0,345Lu^3 (W_{11} + W_{12})^2 / W_{L(1/2)}^2 V^2 (1 + k')^3 \quad (7)$$

2. Приведенное время удерживания – t'_R

$$t'_R = \{[\sigma_1^2 u / (1 + k') H] - t_m\} \quad (8)$$

$$t'_R = \{[Nu(W_{11} + W_{12})^2 / 16L(1 + k')] - t_m\} \quad (9)$$

$$t'_R = \{[NW_{L(1/2)}^2 (1 + k') / 5,5225Lu] - t_m\} \quad (10)$$

$$t'_R = \{[\sigma_L^2 (1 + k') / Hu] - t_m\} \quad (11)$$

$$t'_R = \{[L(W_{11} + W_{12})^2 (1 + k') / 16\sigma_1^2 u] - t_m\} \quad (12)$$

$$t'_R = \{[Lu / V^2 (1 + k')] - t_m\} \quad (13)$$

$$t'_R = \{[0,345Lu^3 (W_{11} + W_{12})^2 / W_{L(1/2)}^2 V^2 (1 + k')^3] - t_m\} \quad (14)$$

3. Исправленное время удерживания – t_N

$$t_N = k' V_m t'_R / V'_R \quad (15)$$

$$t_N = k' V_m (1 + k') L / V_R u \quad (16)$$

$$t_N = k' V_m \sigma_1^2 u / (1 + k') H V_R \quad (17)$$

4. Разность времен удерживания – Δt_R

$$\Delta t_R = L(k'_2 - k'_1) / u \quad (18)$$

$$\Delta t_R = \{[\sigma_{L2}^2 (1 + k'_2) / H_2] - [\sigma_{L1}^2 (1 + k'_1) / H_1]\} / u \quad (19)$$

$$\Delta t_R = \frac{L}{u} \left(\frac{W_{11} + W_{12}}{4} \right)^2 \left[\frac{(1+k_2)}{\sigma_{12}^2} - \frac{(1+k_1)}{\sigma_{11}^2} \right]$$

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

$$\bar{t}_R = t_m(1 + \bar{k}') \quad (21)$$

$$\bar{t}_R = 16R_S^2 H Y \left(1 + \frac{k_1'}{k_2'} \right)^2 \left(\frac{1}{Y} + \bar{k}' \right)^3 / (\bar{k}')^2 u \left(1 - \frac{k_1'}{k_2'} \right)^2 \quad (22)$$

$$\bar{t}_R = LY \left(1 + \frac{k_1'}{k_2'} \right)^2 \left(\frac{1}{Y} + \bar{k}' \right)^3 / (\bar{k}')^2 u \quad (23)$$

6. Время удерживания последнего пика $-t_\omega$

$$t_\omega = t_m(1 + k'_\omega) \quad (24)$$

$$t_\omega = L(1 + k'_\omega)/u \quad (25)$$

$$t_\omega = NH(1 + k'_\omega)/u \quad (26)$$

7. Продолжительность (длительность) анализа $-t_A$

$$t_A = t_m(1 + k'_\omega) + 2\sigma_{1\omega} \quad (27)$$

$$t_A = L(1 + k'_\omega)(1 + 2\sqrt{N})/u \quad (28)$$

$$t_A = (L + 2\sqrt{LH})(1 + k'_\omega)/u \quad (29)$$

8. Удерживаемый объем $-V_R$

$$V_R = L(1 + k')\omega/u \quad (30)$$

$$V_R = \sigma_1^2 u \omega / (1 + k')H \quad (31)$$

$$V_R = N\sigma_1^2 u \omega / (1 + k')L \quad (32)$$

$$V_R = Nu\omega(W_{11} + W_{12})^2 / 16L(1 + k') \quad (33)$$

$$V_R = NW_{L(1/2)}^2 \omega (1 + k') / 5,5225Lu \quad (34)$$

$$V_R = \sigma_V^2 u / (1 + k')H\omega \quad (35)$$

$$V_R = (1 + k')NH\omega/u \quad (36)$$

9. Приведенный удерживаемый объем $-V'_R$

$$V'_R = k'V_m \quad (37)$$

$$V'_R = k'L\omega/u \quad (38)$$

$$V'_R = k't_m\omega \quad (39)$$

$$V'_R = [L(1 + k')\omega/u] - V_m \quad (40)$$

$$V'_R = [\sigma_1^2 u \omega / (1 + k')H] - V_m \quad (41)$$

$$V'_R = [\sigma_v^2 u / (1 + k') H \omega] - V_m$$

10. Удельный удерживаемый объем $-V_g$

$$V_g = k' L \omega / u m_s \quad (43)$$

$$V_g = k' t_m \omega / m_s \quad (44)$$

$$V_g = k' V_m / m_s \quad (45)$$

11. Коэффициент удерживания $-R$

$$R = t_m u / L (1 + k') \quad (46)$$

$$R = V_m u / L \omega (1 + k') \quad (47)$$

$$R = t_m H u / \sigma_L^2 (1 + k') \quad (48)$$

Как видно из представленных в данной статье материалов, осуществленный нами концептуальный подход позволил выявить новые функциональные связи параметров удерживания sk' и другими хроматографическими параметрами.

Выведенные нами пакеты альтернативных уравнений свидетельствуют о перспективности использования концепции гегемонии коэффициента емкости хроматографической колонки для теоретического описания, расчета и оптимизации и других параметров и критериев равновесной линейной колоночной хроматографии. Эти уравнения представляют также базисный материал для составления соответствующих компьютерных программ и банков данных.

Грузинский технический университет

Поступило 17.11. 2001

ფ. ბროუჩეკი, ო. ორლოვა, ი. ბროუჩეკი, ი. ბროუჩეკი

შეკავების პარამეტრების ფუნქციონალური კავშირები
ქრომატოგრაფიული სვეტის ტევადობის კოეფიციენტთან

რ ე ზ ი უ მ ე

გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც ასახავენ სვეტების შეკავების პარამეტრების ფუნქციონალურ დამოკიდებულებებს სვეტის ტევადობის კოეფიციენტთან სვეტებიან ქრომატოგრაფიაში.

F. BROUCHEK, O. ORLOVA, I. BROUCHEK, J. BROUCHEK

FUNCTIONAL DEPENDENCE OF RETENTION PARAMETERS ON THE CHROMATOGRAPHIC COLUMN CAPACITY COEFFICIENTS

S u m m a r y

Equations for the functional dependence of column retention parameters on capacity coefficients of column chromatography were derived.



1. Броучек Ф.И. Дисс. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.
2. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т. 19, № 3-4, с.246-251.
3. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф Изв. АН Грузии, сер. хим., 1998, т. 24, № 1-4, с.93-98.
4. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, № 3-4, с.227-232.
5. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, № 3-4, с.233-236.
6. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф Изв. АН Грузии, сер. хим., 2000, т. 26, №3-4, с.121-128.
7. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф Изв. АН Грузии, сер. хим., 2001, т. 27, №1-2, с.112-115.
8. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф Изв. АН Грузии, сер. хим., 2001, т. 27, №3-4, с.272-279.
9. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф Изв. АН Грузии, сер. хим., 2002, т. 28, №1-2, с.109-114.
10. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
11. Новак Й. Теория хроматографии. В кн.: Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам, ч. I. М.: Мир, 1982.
12. Набиванец Б.И., Мазуренко Е.А. Хроматографический анализ. Киев: Вища школа, 1979.
13. Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д. Хроматография неорганических веществ. М.: Высшая школа, 1986.
14. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989.
15. Препаративная жидкостная хроматография (ред. Б. Бирлинггеймер). М.: Мир, 1990.
16. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Часть I. (Пер. с англ. под ред. д.х.н., проф. Ларионова О.Г.). М.: Мир, 1991.
17. Meyer V.R. Practical High-Performance Liquid Chromatography (Second Edition). John Wiley and Sons, 1994.



УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, М. М. КАРИАУЛИ, О. В. ОРЛОВА,
Н. В. ГАГНИДЗЕ, Я. Ф. БРОУЧЕК, Э. Т. НИКОЛЕИШВИЛИ

СОРБЦИЯ МОЛИБДЕНА (VI) ИЗ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА ЭДТА-ФОРМАХ АНИОНИТОВ

Результаты проведенного ранее цикла исследований сорбционного поведения ионов ряда переходных металлов (Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{4+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) в хроматографических системах "Ион металла- H_2O_2 -анионит, модифицированный анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)" [1-5], позволивших разработать новые хроматографические методы разделения смесей перечисленных выше ионов при их различных сочетаниях в анализируемых объектах сложного состава, свидетельствуют о целесообразности исследования сорбционного поведения ионов и других переходных и редких металлов в этих системах.

В данной статье приводятся результаты впервые проведенного исследования процессов сорбции в хроматографических системах "Ион молибдена(VI)-пероксид водорода-анионит, модифицированный анионами ЭДТА". В качестве модифицированных сорбентов изучались различные по химической природе и основности функциональных групп аниониты АВ-16 и АВ-17, которые предварительно переводились из ОН-форм в ЭДТА-формы путем их обработки в динамических условиях 0,2N раствором комплексона III ($Na_2H_2ЭДТА$).

В качестве критерия эффективности сорбции нами был выбран используемый в аналитической хроматографии параметр-динамическая сорбционная емкость сорбента до начала проскока сорбируемых ионов в фильтрат на выходе из хроматографической колонки (далее в тексте - ДСЕ).

В сериях экспериментов изучалось влияние на величину ДСЕ анионитов АВ-16 и АВ-17 по молибдену (VI) таких факторов как скорость потока - u (2,5 и 5,0 см/мин), концентрация - C (2,0 и 5,0 мг Мо(VI)/мл), рН (1; 2 и 2,5) молибденсодержащих растворов, высота слоя анионита в колонке - h (4,5 и 9,0 см).

Эксперименты проводились методом фронтальной хроматографии в динамических условиях на стеклянных хроматографических колонках с внутренним диаметром 16 мм. Непрерывно отбирались фракции фильтратов по 10 мл, в которых производилось определение содержания Мо (VI) фотометрическим роданидным методом [6, 7]. Фильтрация пероксидсодержащих растворов молибдена (VI) через хроматографические колонки с ЭДТА - формами анионитов АВ-16 и АВ-17 производилась до полного проскока ионов Мо (VI) в фильтрат. По результатам каждой серии экспериментов строились дифференциальные выходные кривые



сорбции Мо (VI), по которым рассчитывались величины ДСЕ соответствующих анионитов.

Исследуемые молибденсодержащие растворы с содержанием 0,03% H_2O_2 и 2 или 5 мг Мо(VI)/мл готовили из молибдата аммония квалификации ч.д.а.

Результаты этих серий экспериментов представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

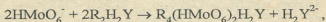
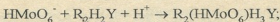
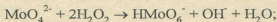
Влияние скорости потока (u), концентрации (C), pH растворов, содержащих Мо (VI) и H_2O_2 , а также высоты слоя сорбента в хроматографической колонке (h) на величину ДСЕ ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17 по Мо (VI).

Анионит АВ-16			Анионит АВ-17		
u, см/мин (C=2 мг Мо (VI)/мл, pH=2, h=9 см)					
2,5		5,0	2,5		5,0
ДСЕ, мг-экв Мо (VI)/мл					
0,63		0,21	0,35		0,07
ДСЕ, мг-экв Мо (VI)/г					
3,47		1,16	1,67		0,333
C, мг Мо (VI)/мл (u=2,5 см/мин, pH=2, h=9 см)					
2,0		5,0	2,0		5,0
ДСЕ, мг-экв Мо (VI)/мл					
0,63		0,0	0,35		0,0
ДСЕ, мг-экв Мо (VI)/г					
3,47		0,0	1,67		0,0
pH (u=2,5 см/мин, C=2 мг Мо (VI)/мл, h=9 см)					
1,0	2,0	2,5	1,0	2,0	2,5
ДСЕ, мг-экв Мо (VI)/мл					
0,14	0,63	0,76	0,14	0,35	0,63
ДСЕ, мг-экв Мо (VI)/г					
0,77	3,47	4,24	0,67	1,67	3,0
h, см (C=2 мг Мо (VI)/мл, u=2,5 см/мин, pH=9 см)					
4,5		9,0	4,5		9,0
ДСЕ, мг-экв Мо (VI)/мл					
0,14		0,63	0,28		0,35
ДСЕ, мг-экв Мо (VI)/г					
0,68		3,47	1,33		1,67

Как видно из этой таблицы, ДСЕ ЭДТА - формы анионита АВ-16 по молибдену (VI) при прочих равных условиях превышают соответствующие величины ДСЕ анионита АВ-17, что свидетельствует об эффективности и целесообразности использования этой формы анионита АВ-16 для извлечения молибдена из разбавленных водных пероксидсодержащих растворов с целью его концентрирования. В установленных нами оптимальных условиях сорбции (C=2,0 мг Мо(VI)/мл, u=2,5 см/мин, h=9,0 см, pH=2,0-2,5) оба изученных анионита в ЭДТА-формах могут быть использованы для последующей разработки хроматографических методов отделения молибдена (VI) от ионов других металлов и его концентрирования из разбавленных растворов.



С учетом состояния ионов Mo(VI) в водных растворах [7, 8], образования анионов пероксомолибдатов в кислых растворах молибдатов [7-10] и моно- и биядерных ЭДТА-комплексов молибдена (VI) [7, 11-13] механизм сорбции разнолигандных пероксокомплексонатов Mo(VI) в фазе ЭДТА-форм анионитов может быть схематически представлен в виде уравнений:



где R^+ - условный катион матрицы анионита, Y^{4-} - анион ЭДТА.

Полученные нами результаты в сочетании с данными [1-5] свидетельствуют о целесообразности и перспективности проведения дальнейшего исследования хроматографических систем "Ион металла-комплексобразующий реагент-анионит, модифицированный лигандом" с целью разработки новых хроматографических методов разделения, выделения и концентрирования ионов редких и переходных металлов при анализе объектов сложного состава.

Грузинский технический университет

Поступило 10.12.2001

ფ. ბროუჩაძე, მ. კარიაშვილი, ო. ორლოვა, ნ. ბაბნიძე,
ი. ბროუჩაძე, ე. ნიკოლეიშვილი

მოლიბდენის (VI) სორბცია პეროქსიდოჟენერატორულ ხსნარებიდან ანიონიტების EDTA-ფორმებზე

რეზიუმე

დინამიურ პირობებში შესწავლილია მოლიბდენის (VI) სორბციის პროცესი ქრომატოგრაფიულ სისტემებში "მოლიბდენის (VI) იონები - წყალბადის ზეჟანგი - EDTA-ს ანიონებით მოდიფიცირებული ანიონიტი (AB-16 და AB-17)". დადგენილია სორბციის ოპტიმალური პირობები.

მიღებული შედეგები მოწმობენ შესწავლილი სისტემების გამოყენების პერსპექტიულობაზე მოლიბდენის (VI) თანმხლები იონებისაგან დაცილებისა და მისი კონცენტრირების ქრომატოგრაფიული მეთოდების შესამუშავებლად.

THE SORPTION OF MOLYBDENUM (VI) FROM PEROXICONTAINING SOLUTIONS ON EDTA-FORMS OF ANIONITES

Summary

The process of Molybdenum (VI) sorption in the chromatographic system "Molybdenum (VI) ions - hydrogen peroxide - anionite, modified by EDTA anions" has been studied in dynamic conditions. Optimal conditions have been created.

The obtained result indicate advisability of the studied systems for elaboration of chromatographic methods of Molybdenum (VI) separation from ions of accompanied metals.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Броучек Ф.И., Кариаули М.М., Гозалов А.Л. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т. 12, №4, с.247-250.
2. Броучек Ф.И., Кариаули М.М., Гозалов А.Л. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1987, т. 13, №1, с.7-10.
3. Броучек Ф.И., Гудушаური Ц.Н., Кариаули М.М., Гозалов А.Л. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1987, т. 13, №1, с.67-71.
4. Броучек Ф.И., Кариаули М.М., Бибилашвили М.Ш., Гозалов А.Л., Шарабидзе Ц.Т. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1989, т. 15, №3, с.167-170.
5. Броучек Ф.И., Кариаули М.М., Бибилашвили М.Ш., Гозалов А.Л., Руднева В.И., Гагნიძე Н.В., Шарабидзе Ц.Т. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1989, т. 17, №3, с.236-239.
6. ГОСТ СССР 11930-79, Москва, 1986, с. 51-53.
7. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: АН СССР, 1962.
8. Киндяков П.С., Кориунов Б.Г., Федоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть III. М.: Высшая школа, 1976.
9. Алимарин И.П., Медведева А.М. Зав. лаб., 1955, 21, 1416.
10. Рели Г. Курс неорганической химии, т. II (пер. с немецк.). М.: Мир, 1974.
11. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970.
12. Бусев А.И., Тупцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978.
13. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988.



К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ, З. М. ЭЛАШВИЛИ, Г. С. ЧИЛАЯ,
Г. Ш. ЧЕЛИДЗЕ, Л. И. ЗУРАБИШВИЛИ, Г. Ш. ПЕТРИАШВИЛИ,
М. А. ГОГАДЗЕ

НОВЫЕ ТЕРМОИНДИКАТОРНЫЕ НЕМАТО-ХИРАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

Термоиндикаторные пленки, содержащие смеси эфиров холестерина, широко применяются в различных сферах термоиндикации. Они характеризуются хорошими цветоконтрастными характеристиками и высокой чувствительностью к температуре. Недостатком таких пленок является ухудшение со временем их первоначальных характеристик - уменьшается интенсивность окрашивания и меняется температурный интервал [1].

Альтернативой эфирам холестерина являются немато-хиральные смеси с коротким шагом спирали, отражающие свет в видимой области спектра. Такие смеси могут проявлять разнообразные свойства, обусловленные природой и соотношением компонентов.

На основе различных природных соединений нами были синтезированы оптически активные вещества, обладающие высокой силой индукции спиральной структуры в нематических жидких кристаллах. Среди них перспективными оказались эфиры тигогенина, в особенности, тигогенинкапринат (ТК) [2].

Ранее нами исследована смесь нематического вещества р-бутоксibenзилиден-р'-n-бутиланилина (БББА) с ТК, и на основе этой смеси были получены термоиндикаторные немато-хиральные полимерные пленки (пленки Б) с хорошими цветотемпературными характеристиками [3].

Для создания разнообразных немато-хиральных смесей была изучена более сложная (тройная смесь), состоящая из нематических веществ 4-р-n-гексилоксифенил-4-р'-октилоксибензоат (ГОФООБ) и БББА с ТК. Исследования показали, что при соотношении компонентов, в мас.% ГОФООБ-74, БББА-13, ТК-13, смесь характеризуется высокой интенсивностью окрашивания. На основе этой смеси в указанном соотношении нами изготовлены новые термоиндикаторные полимерные пленки (пленки ГБ) [4].

Пленки ГБ получены методом микрокапсулирования на основе поливинильного спирта [5], с использованием ранее нами опробованного эмульгатора-ледяной уксусной кислоты. Применение данного эмульгатора обеспечило образование стабильной эмульсии в системе немато-хиральная смесь-водный раствор поливинилового спирта, что способствовало получению эластичных, однородных, равномерных пленок.

Немато-хиральная смесь составляла 60 % от веса сухого поливинилового спирта, а эмульгатор использовался в количестве от 25 до 75 мл на 1 л водного раствора полимера.

Состав пленок, температурный интервал и область длин волн селективного отражения света приведены в таблице.

Таблица

Температурный интервал и область длин волн селективного отражения света в пленках

Пленка	Эмульгатор (уксусная кислота), на 1 л раствора полимера, мл	Температурный интервал, °С	Область длин волн λ , нм
ГБ-1	25	59,5-79,5	420-640
ГБ-2	50	59,5-79,0	410-630
ГБ-3	75	59,0-79,0	420-630

Как видно из таблицы, при увеличении количества уксусной кислоты диапазон селективного отражения света пленок не меняется, наблюдается только незначительное понижение температурных интервалов. Пленки ГБ характеризуются высокой интенсивностью окрашивания в видимой области спектра (рис. 1).

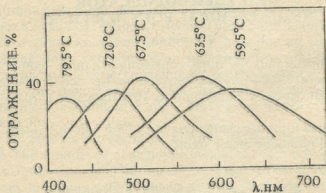


Рис. 1. Интенсивность отражения для пленки ГБ-1

Были изучены химическая и фотохимическая стабильность пленок ГБ. Они выдерживались в течение года на свету. Оказалось, что в течение этого времени первоначальные характеристики пленок ГБ остаются практически без изменения.

Таким образом, исследована возможность получения термоиндикаторных полимерных пленок на основе тройных немато-хиральных смесей. Пленки ГБ, как и пленки Б на основе бинарных смесей, характеризуются высокой интенсивностью окрашивания, химической и фотохимической стабильностью.

ბ. ჯაფარიძე, ზ. ელავილი, გ. ძილავა, გ. ძელიძე,
ც. ზურაბიშვილი, გ. პეტრიანი, მ. გოგაძე

ახალი თერმოინდიკატორული ნემატურ-ქირალური პოლიმერული ფირები

რეზიუმე

მიღებულია ახალი თერმოინდიკატორული პოლიმერული ფირები, რომლებიც შეიცავენ სამკომპონენტიან ნემატურ-ქირალურ ნარევს: 4-*p-n*-ჰექსილოქსიფენილ-4-*p'*-ოქტილოქსიბენზოატს – 74%, *p*-ბუთოქსიბენზოილდენ-*p'*-*n*-ბუთილანილინს – 13%, ტიგოგენინკარპინატს – 13%.

მიღებულ ფირებს აქვთ შეფერვის მაღალი ინტენსივობა და ხასიათდებიან ქიმიური და ფოტოქიმიური მდგრადობით.

K. JAPARIDZE, Z. ELASHVILI, G. CHILAYA, G. CHELIDZE,
TS. ZURABISHVILI, G. PETRIASHVILI, M. GOGADZE

NEW THERMOINDICATOR NEMATO-CHIRAL POLYMER FILMS

Summary

Thermoindicator polymer films, consisting of a three - component nematic-chiral mixture (74% 4-*p-n*-hexyloxyphenyl-4-*p'*-octyloxybenzoate, 13% *p*-buthoxybenzylidenc-*p'*-*n* butylaniline, 13% tigogenin carpate), were obtained.

The produced films are characterized by high coloring intensity and are chemically and photochemically stable.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Рубцова М. Ю. Автореф. канд. дисс., М., 1980.
2. Chilaya G.S., Elashvili Z.M., Ivchenko S.P., Vinokur K.D. Mol. Cryst., liq. Cryst., 1984, v. 106, p. 67.
3. Джапаридзе К. Г., Элашвили З. М., Челидзе Г. Ш., Зурабшвили ЦИ., Вашакидзе Э. Я., Петриашвили Г. Ш. Тавазარაშვილი С. П., Тевდორაშვილი К. Г. Кристаллография, 1997, т. 42, №2, с. 340.
4. საქართველოს პატენტი P2683, გამოქვ. საქპატენტის ბიულეტენში 8(108), 2002.
5. Шевчук С. В., Махотило А. П., Тищенко В. Г. В сб.: Холестерические жидкие кристаллы, Новосибирск, 1976, с. 67.



UDK 541.183.5

V. TSITSISHVILI, N. DOLABERIDZE, M. ALELISHVILI,
M. NIJARADZE, N. MIRDZVELI

AMMONIA-ENRICHED FORM OF NATURAL ANALCIME AND ITS APPLICATION IN PLANT GROWTH

Natural zeolites have unique physical and chemical properties, which make them attractive for use in plant growing. The use of mineral fertilizers in agriculture increases retention of chemicals in plants and soil. In this respect a significant role is played by natural zeolites which have high water adsorption, ion exchange and retention capacity. Natural zeolites can be exchanged with K^+ and NH_4^+ and used as slow-release K and N fertilizers, or they can be combined with NH_4-N and K fertilizers and used as a reservoir for N and K [1]. Clinoptilolite has been the primary natural zeolite examined for agricultural applications because of its widespread abundance and its selectivity for K^+ and NH_4^+ cations. Effects of clinoptilolite tuffs on soil productivity are well known, recent studies [2] show that the phillipsite tuffs can be advantageously exploited as an amendment for soil fertility, at the same time analcime was never considered in the framework of its agricultural application. The aim of our work was to prepare an ammonia-enriched form of analcime-containing rock and to study possibilities of its agricultural application.

Among the zeolites known on the territory of Georgia analcime is rather widespread. The abundance of analcime connected with volcanic-sedimentary rocks is observed in Middle-Eocene rock masses of the Achara-Trialeti folded system, beginning with Mtskheta district, including the Borjomi valley and westward Bagdadi and Vani districts. Analcime-containing stratified rocks are known in Western Georgia in the deposits of Jurassic carbonaceous and colored suites of Kutaisi area [3]. Analcime from a basaltic geode (environs of Tbilisi), analcime crystallized in the chemical way (sedimentary rock from Kutaisi environs), and analcime of diagenetic origin (volcanic-sedimentary rock from the Akhaltsikhe deposit, Uraeli plot) are well studied and characterized [3]. Recently chemical composition, properties and modification of analcime-containing rocks from newly investigated deposit plots, namely the sedimentary analcime from the Chachubeti plot of the Tedzami deposit, and the volcanic-sedimentary analcime from the Gelati deposit have been studied [4-8]. Chemical composition of aforesaid analcimes is given in the following Table 1.

Sedimentary analcime from the Chachubeti plot of the Tedzami deposit, $((Na_{10.8}K_{1.52}Ca_{0.64}Mg_{0.40})[(Al+Fe^{3+})_{15.3}Si_{33}O_{96}]16H_2O$, with zeolite phase content of 70% was used in experiments. The total ion exchange capacity is

3.2 mequiv/g for raw samples and approx. 4.1 mequiv/g for washed samples, comparable with 4.3 mequiv/g for the ideal structure. The highest ion exchange capacity is for sodium cations, decreasing in the following order: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ag}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Li}^+$. Leucite is easily prepared with the use of $\text{Na}^+ \ll \text{K}^+$ ion exchange reaction. The selectivity series for the sodium-enriched form derived from the ion exchange isotherms is as follows: $\text{NH}_4^+ > \text{Ag}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{K}^+ \sim \text{Sr}^{++}$.

Table 1

Chemical composition of analcimes from Georgia, %

Sample from	Tbilisi	Kutaisi	Uraveli	Chachubeti	Gelati
SiO_2	54.83	48.78	55.36	52.70	56.30
TiO_2	-	0.94	0.66	-	-
Al_2O_3	23.61	19.85	16.66	20.99	19.49
Fe_2O_3	-	5.03	3.00	1.77	2.81
FeO	-	1.65	1.89	-	-
MnO	-	0.05	1.10	-	-
MgO	-	1.29	1.58	1.08	0.45
CaO	0.34	0.50	1.97	1.85	1.05
Na_2O	11.76	9.16	7.80	7.95	9.50
K_2O	0.96	1.54	2.19	2.85	2.00
H_2O	8.41	10.6	8.62	9.20	8.20

Clinoptilolite from the Rkoni plot and phillipsite from the Shukhuti deposit [5] were used for comparison.

Modification of analcime was carried out in an aqueous 2N solution of NH_4Cl , at 98-100°C, for 6 hours, at permanent stirring and with a solid: liquid ratio of 1:10. The amount of ammonia in modified form is 1.6 mequiv/g (28.8 mg/g) corresponding to approx. 40% of the total ion exchange capacity. Water adsorption capacity of the ammonia-enriched form is 1.1 mmole/g, lowered in comparison with adsorption capacity of the sodium-enriched form of 2.8 mmole/g.

Taking into consideration the ion-exchange properties of analcime, a following picture of transformation for the ammonia-enriched analcime introduced into the soil can be forecasted: the first stage - slow release of ammonia due to the ion-exchange with univalent cations (Na^+ presented in the soil solution and K^+ from organic or mineral fertilizers), enhancement of water adsorption capacity for K, Na-forms - zeolite plays a role of a nitrogen fertilizer, of potassium depot, and of a water reservoir; the second stage - slow release of potassium, ion exchange with bivalent cations (mainly calcium presented in the soil solution), zeolite achieves its highest water adsorption capacity and plays a role of water reservoir mainly.

Field tests were held at a small farm in the village Gamarjveba, Gardabani region of Georgia. Preliminary cultivation of the soil by a hand mattock was carried out in November 2000, the spring cultivation of 1.5 sq.m plots (4 plots for each variant of experiment) - in February 2001. Zeolites (200 g per sq.m), fresh manure (200 g per sq.m), mixtures of manure and analcimes (in doses of 200 g zeolite +200 g manure and 400 g zeolite +400 g manure



per sq.m), and mineral fertilizers ($N_{60}P_{60}K_{30}$ kg per ha, 57.5 g per sq.m) were introduced into the soil in March 2001. Sowing (seeds of cucumber "Phoenix", seeds of scallop "White-13", 12 seeds per sq.m, depth 4-6 cm) was held on April 21, seeds of patisson before sowing were wetted in water for 1 day and dried at 35-40°C for 5 days. Harvest started on July 8, finished on August 14, 2001 (altogether 6 collections).

Quantitative results of experiments are collected in Table 2. The index of cropping capacity (ICC) is represented as a ratio of the yield on plots with introduced fertilizing agents to the yield on the plot without any fertilizers (control plot).

Table 2

Cropping capacity of cucumber and scallop on different plots

Fertilizing agent	Cucumber		Scallop	
	Yield, kg/m ²	ICC, %	Yield, kg/m ²	ICC, %
Without fertilizers (Control plot)	4.37	100	1.92	100
Mineral fertilizers	5.90	135	5.00	171
Analcime (200 gr/m ²)	4.50	103	3.50	120
Clinoptilolite (200 gr/m ²)	4.65	106	3.70	127
Phillipsite (200 gr/m ²)	4.90	112	3.80	130
Poultry manure (200 gr/m ²)	4.60	105	-	-
Analcime+manure (200+200 gr/m ²)	5.00	114	4.70	160
Analcime+manure (400+400 gr/m ²)	6.95	159	5.65	193
NH ₄ -analcime (200 gr/m ²)	5.10	116	3.45	118
NH ₄ -analcime+manure (200+200 gr/m ²)	5.50	125	4.60	158
NH ₄ -analcime+manure (400+400 gr/m ²)	7.60	173	6.00	205

The yield on the control plots was usual for climatic and agricultural conditions of the region: approx. 4.4 kg per sq.m for cucumber and approx. 3 kg per sq.m for patisson. Introduction of mineral fertilizers results in an increase in the yield by 35% for cucumber and by approx. 70% for scallop. In comparison with the action of mineral fertilizers, effects of natural zeolites and fresh poultry manure are not so significant: introduction of phillipsite increases the yield of cucumber by 12%, of analcime - by 3% only, clinoptilolite and poultry manure - by 5-6%. Enhancement of positive impact in the series analcime < clinoptilolite ≤ phillipsite is actual for both plants. The effect of analcime on the yield of cucumber is enhanced up to 16% by application of ammonia-enriched form, but for scallop being indifferent to nitrogen fertilizing it is at the same low level (approx. 20%) in comparison with the effect of mineral fertilizers. It seems that all the investigated tuffs appear to be ineffective as sources of phosphorus. This problem can be solved by utilizing the tuff combined with suitable organic matrix (e.g., poultry manure) as ingredients in organo-mineral fertilizations [2].

Good results are obtained for the analcime-manure mixtures, especially with introduction of 400 g of analcime (both raw and ammonia-enriched) and 400 g of manure per sq.m - the yield is increased by approx. 60-70% for cucumber, and by approx. 100% for scallop. Introduction of 200 g of analci-



me and 200 g of manure per sq.m for scallop results in nearly the same effect as action of mineral fertilizers.

Enhancement of the growth of seeds on the zeolite-introduced plots is registered: for scallop seeds the growth is increased by approx. 30% in comparison with the control plot, and by approx. 8% in comparison with the effect of mineral fertilizers.

Another positive effect to be mentioned is a improved appearance and quality characteristics of the plant products from the zeolite-introduced plots. In particular, cucumber from such plots keeps stable water content during long storage at room temperature.

It can be concluded that application of analcime-manure mixtures may be an alternative to use of mineral fertilizers. Raw analcime as well as analcime ion exchangers used for the treatment of ammonia-contaminated waters can be applied.

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

Received 05.09.2001

3. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალელიშვილი, მ. ნიჟარაძე,
ნ. მირძველი

**ამონიუმი გამდიდრებული ანალციმის ფორმა და მისი
გამოყენება მემცენარეობაში**

რეზიუმე

მიღებულია ჩაჩუბეტის ანამციმის $(Na_{10.8}K_{1.52}Ca_{0.64}Mg_{0.40})[(Al+Fe^{3+})_{15.3} \times Si_{33.0}O_{96}]16H_2O$ ამონიუმით გამდიდრებული (28,8 მგ(NH₄)/გ) ფორმა, შესწავლილია მისი იონმიმოცვლითი და სორბციული თვისებები, მემცენარეობაში გამოყენების შესაძლებლობები. დადგენილია, რომ ნიადაგში ამონიუმით გამდიდრებული ანალციმის ფორმის შეტანა, განსაკუთრებით კათმის ნაკლებთან კომბინაციაში, საგრძნობლად ზრდის კიტრისა და პატისონის მოსავლიანობას. მემცენარეობაში ანალციმის და მისი ამონიუმით გამდიდრებული ფორმის გამოყენება მინერალური სასუქების გამოყენების ალტერნატივას წარმოადგენს.

В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, Н. М. ДОЛАБЕРИДЗЕ, М. В. АЛЕЛИШВИЛИ,
М. О. НИЖАРАДЗЕ, Н. А. МИРДЗВЕЛИ

**ОБОГАЩЕННАЯ АММОНИЕМ ФОРМА ПРИРОДНОГО
АНАЛЬЦИМА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В РАСТЕНИЕВОДСТВЕ**

Резюме

Получена обогащенная аммонием (28,8 мг(NH₄)/г) форма природного анальцима Чачубетского месторождения $(Na_{10.8}K_{1.52}Ca_{0.64}Mg_{0.40}) \times$



$\times[(Al+Fe^{3+})_{15.3}Si_{33.0}O_{96}]16H_2O$, изучены ее ионообменные и сорбционные свойства, а также возможность применения в растениеводстве. Установлено, что внесение в почву обогащенной аммонием формы анальцима, в особенности в комбинации с птичьим пометом, существенно увеличивает урожайность огурца и патиссона. Применение анальцима и его обогащенной аммонием формы в растениеводстве является альтернативой применения минеральных удобрений.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Ming D.W., Allen R.E.* In: *Natural Zeolites for the Third Millenium* (C.Collela and F.A.Mumpton, eds), Napoly: De Frede Editore, 2000, pp. 417-426.
2. *Buondonno A., Colella C., Copolla M., de 'Gennaro M., Langella A* In: *Natural Zeolites for the Third Millenium* (C.Collela and F.A.Mumpton, eds), Napoly: De Frede Editore, 2000, pp. 449-458.
3. *Skhirtladze N.* Genetic Groups of Georgian Zeolites, Their Main Deposits and Manifestations. Tbilisi: University Press, 1997, 27 p.
4. *Tsitsishvili V., Dolaberidze N., Alelishvili M., Tsintskaladze G., Sturua G., Chipashvili D., Nijaradze M., Khazaradze N* Georgian Engineering News, 1998, v. 2(6), pp. 61-65.
5. *ვ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ნიჟარაძე, მ. ალელიშვილი, ნ. გოგოლაშვილი.* საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერ., 1999, ტ. 25, 1-2, გვ. 100-106.
6. *ვ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალელიშვილი, მ. ნიჟარაძე, დ. ჭიპაშვილი, თ. გვაზარია, გ. წინწკლაძე, გ. სტურუა.* საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერ., 2000, ტ. 26, 1-2, გვ. 94-99.
7. *ვ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ნიჟარაძე, მ. ალელიშვილი.* საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერ., 2001, ტ. 27, 1-2, გვ. 87-92.
8. *V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Alelishvili, D. Chipashvili, G. Sturua, M. Nijaradze, N. Gigolashvili, N. Mirdzveli.* Georgian Engineering News, 1999, v. 2(9), pp. 71-75.



UDC 536.63:546.783

N. LEZHAVA, N. DZAGNIDZE

TRANSFORMATION OF ACADEMICIAN LANDIA'S EQUATION FOR CALCULATION OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF ENTHALPIES MEASURED CALORIMETRICALLY NEAR THE ROOM TEMPERATURE

In 1970 Landia proposed the equation for treatment of enthalpy measured calorimetrically by drop method near the room temperature, when the ampoule with the investigated substance is dropped from the furnace with temperature (T_f) into the thermostated block ($T_b = 298,15$) of calorimeter [1].

Landia's method suggests that it is much more helpful to approximate experimental data by means of the equation:

$$\bar{C}_p = T(a + bT \cdot m)^{-1}$$

where $m = 1$, $\bar{C}_p = \Delta H_{298,15}^T / (T - 298,15)$.

Signing $y = T/\bar{C}_p$, we have

$$y = a + bT \tag{1}$$

From this simple equation (compared to the equations usually used by Kelley), it is easy to find the coefficients a and b by the least square method and, consequently, the functions: $\Delta H_{298}^T = f(T)$, $C_p = f(T)$, $\bar{C}_p = f(T)$ and C_p (J/mol, J/molK, J/molK).

However, sometimes it is attractive to keep the block of calorimeter thermostated at relatively low than standard temperature ($298,15 - \Theta$) = 3 - 5 degree, in order to widen the temperature interval between T_f and Θ_{bl} . It gives the possibility to increase the difference between furnace and block temperatures and consequently increase the value of measured enthalpy - ΔH_{Θ}^T .

To keep the accuracy of calculated results, in this work the following equations as the result of mathematical transformation of Landia's equations are proposed:

$$\Delta H_{\Theta}^T = \frac{T}{a + bT} (T - \Theta) \text{ where } \Theta < 298,15 \tag{2}$$

$$C_p = \frac{T}{a + bT} + \frac{a}{(a + bT)^2} (T - \Theta) \tag{3}$$

$$\Delta H_{298,15}^T = \frac{T}{a + bT} (T - \Theta) - \frac{298,15}{a + b \cdot 298,15} (298,15 - \Theta) \tag{4}$$



After determining coefficients a and b by equation (1), C_p , $\Delta H_{298,15}^T$

$$\bar{C}_p = \frac{\Delta H_{298,15}^T}{T - 298,15} \text{ have been calculated.}$$

This method is illustrated on the example of the solid solution $\text{NiFe}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_4$ with measured ΔH_{Θ}^T on a precise low temperature calorimeter [2], when $\Theta = 293,38$

Table 1

The experimental $\Delta H_{293,38}^T$ and calculated (using equations 1-4) values $\Delta H_{298,15}^T$, \bar{C}_p and C_p (J/mol, J/molK and J/molK) for solid solution $\text{NiFe}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_4$

No№	T, K	$\Delta H_{293,38}^T$	\bar{C}_p	T/\bar{C}_p	C_p	$\Delta H_{298,15}^T$	\bar{C}_p
1	303,11	1210,96	124,46	2,4354	125,02	619,13	124,82
2	313,22	2485,39	125,21	2,5016	129,25	1909,365	126,69
3	323,24	3798,27	127,02	2,5448	132,55	3219,85	128,39
4	333,20	5162,18	129,64	2,5702	135,68	4551,83	129,99

The proposed method of mathematical treatment of experimental enthalpy data measured near the room temperature, when Θ_{bl} is lower than standard temperature, (in order to increase the ΔH_{Θ}^T values), is simple and ensures the accuracy of results.

This conclusion is proved by comparing the values given in the table for solid solution $\text{NiFe}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_4$.

Coefficients of equation (1) are:

$$a = 1,091712, b = 0,004467$$

At minimal of $T_f = 303,11$ K and at $\Theta_{bl} = 293,38$ K the measured value of $\Delta H_{293,38}^T$ is 1210,96 J/mol, which is about twice as much as calculated from the transformed equation $\Delta H_{298,15}^T = 619,13$ J/mol.

$C_{p,298} = 125,2$ J/molK of the investigated solid solution is in a good agreement with the results received in [3], where $C_{p,298} = 125,0$ J/molK.

Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
of the Georgian Academy of Sciences

Received 02.12.2001

ნ. ლეჟავა, ნ. ძაბნიძე

ოქსაზის ტემპერატურის მახლოვლად კალორიმეტრულად
ზაწოშილი ენთალპიების ტემპერატურული დამოკიდებულების
აპადემიკოს ლანდიას საანბარიშო ფორმულის გარდაქმნა

რ ე ზ ი უ მ ე

წარმოდგენილია აკადემიკოს ლანდიას ენთალპიის ტემპერატურული დამო-
კიდებულების საანგარიშო ფორმულის გარდაქმნა იმ შემთხვევისათვის,
როდესაც კალორიმეტრის ბლოკი თერმოსტატირებულია სტანდარტული
ტემპერატურის ქვევით ($2-5^{\circ}$). ექსპერიმენტის ამ სახით ჩატარება ზოგჯერ

ხელსაყრელია ტემპერატურათა სხვაობის (ღუმელისა და ბლოკის ტემპერატურებს შორის) გაზრდის მიზნით, რითაც მიიღწევა გასაზომი ენთალპიის სიდიდის გაზრდა; რათა დაცულ იქნას ექსპერიმენტალური მონაცემებიდან გადაანგარიშებული სტანდარტული სიდიდეების სიზუსტე, ჩვენს მიერ ჩატარებულია ლანდიას საანგარიშო განტოლებების შესაბამისი მათემატიკური გარდაქმნა და ნიკელის ფეროალუმინატის მყარი ხსნარის მაგალითზე ილუსტრირებულია მიღებული განტოლებების ვარგისიანობა.

Н. Г. ЛЕЖАВА, Н. Ш. ДЗАГНИДЗЕ

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ АКАДЕМИКА ЛАНДИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТАЛЬПИИ, КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИ ИЗМЕРЕННОЙ ВБЛИЗИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Р е з ю м е

Представлена трансформированная форма уравнений академика Ландия для расчета температурной зависимости энтальпии в случае, когда блок калориметра термостатирован ниже стандартной температуры ($2-5^{\circ}$). Проведение эксперимента в таком виде выгодно для увеличения температурной разности (между температурами печи и блока) с целью роста величины энтальпии измеряемого вещества. Для того, чтобы сохранить точность рассчитанных по экспериментальным данным стандартных величин, нами было проведено соответствующее математическое преобразование расчетных уравнений Ландия, и на примере твердого раствора фероалюмината никеля была доказана их пригодность.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Ландия Н. А. Сообщения АН ГССР, 1970, т. 60, 2, с. 342.
2. Suurkuusk J., Wadso J. J. Chem. Thermodynamics, 1974, 6, p. 667-679.
3. N. Lezhava, N. Dzagnidze, S-O. Nilson Proceedings of the Georgian Academy of Sciences, 1993, v. 9, 2, p. 156-158.

Д. Ш. ЦАГАРЕЙШВИЛИ, К. А. НАДИРАДЗЕ, И. Б. БАРАТАШВИЛИ,
А. Т. АВАЛИАНИ, А. А. НАДИРАДЗЕ

МЕТОД РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ, НИТРИДОВ И ФОСФИДОВ МЕТАЛЛОВ

Многообразие карбидных, нитридных и фосфидных фаз с широкими пределами изменения физических и химических свойств создает возможность их использования в разнообразных отраслях современной техники. В связи с этим поставленная в данной работе задача является современной и актуальной.

По характеру межатомных связей карбиды и нитриды металлов образуют несколько групп [1], в частности, по этому показателю карбиды делятся на четыре группы: 1. солеобразные карбиды, которые в зависимости от связей можно разделить на три подгруппы: а) производные метана, не содержащие С-С связи, б) ацетилениды, имеющие $[C \equiv C]^{2-}$ анионы, и в) Mg_2C_3 - единственное соединение с анионом $[C \equiv C \equiv C]^{4-}$; 2. ковалентные карбиды, например SiC и B_4C ; 3. фазы внедрения, которые образуют переходные металлы; 4. карбиды типа Fe_3C .

Нитриды делятся на три группы: ионные или солеобразные, ковалентные и металлоподобные. Ионные нитриды образуются металлами I и II групп периодической системы элементов, а ковалентные нитриды - такими р-элементами, как B, Al, Si, Ga, Ge и др.; в этих соединениях элементы проявляют свойственную им валентность и могут рассматриваться как производные аммиака. Металлоподобные нитриды образуются переходными металлами с незаконченными d- и f-уровнями электронов; они имеют сложные формулы, не отвечающие их обычным валентностям.

В отличие от карбидов и нитридов, фосфиды не поддаются классификации.

С целью уточнения оптимальных условий синтеза и эксплуатации, а также расширения области применения рассматриваемых соединений необходимы исчерпывающие данные по их термодинамическим свойствам, в частности, по стандартной энтальпии их образования (ΔH_{298}^0) из элементов. В фундаментальных справочниках информация о ΔH_{298}^0 карбидов, нитридов и фосфидов ограничена, а экспериментальное определение этой функции требует проведения прецизионных калориметрических экспериментов, что осуществимо лишь в немногих лабораториях мира. В связи с этим, работы по разработке расчетных методов определения стандартной энтальпии образования разных классов соединений имеют важное практическое значение.



Ранее [2-4], на основании критического рассмотрения существующих методов расчета ΔH_{298}^0 неорганических соединений, нами предложены новые полуэмпирические методы, позволяющие с удовлетворительной точностью определять значения этой функции (ΔH_{298}^0) для двойных оксидов и интерметаллических соединений. Однако специфика химического строения молекул карбидов, нитридов и фосфидов исключает возможность применения этих методов [2-4] для прогнозирования ΔH_{298}^0 указанных соединений.

Следовательно, теоретическое определение величины ΔH_{298}^0 карбидов, нитридов и фосфидов металлов является одной из труднейших задач современной химической термодинамики. Подтверждением этого служит и тот факт, что для рассматриваемых соединений не известен ни один метод, позволяющий определить значения данной функции расчетным путем. В связи с этим в предлагаемой работе поставлена задача разработки расчетного метода определения ΔH_{298}^0 карбидов, нитридов и фосфидов металлов, на основании доступных исходных данных, позволяющих оценить численные значения этой функции с удовлетворительной для термодинамических расчетов точностью.

При разработке метода расчета стандартной энтальпии образования карбидов, нитридов и фосфидов металлов из элементов мы исходили из допущения, что для этих соединений основным фактором, определяющим значения ΔH_{298}^0 , является энергия их кристаллической решетки, которую можно рассчитать из соотношения

$$E = E^{ал} - \Delta H_{298}^0.$$

Отсюда

$$-\Delta H_{298}^0 = E - E^{ал} = \left(\frac{E}{E^{ал}} - 1 \right) \cdot E^{ал} = K \cdot E^{ал} \quad (1)$$

Здесь K можно рассматривать как термодинамический показатель химической связи соединения, а $E^{ал}$ рассчитывается по схемам:

для карбидов

$$E^{ал} = N_{Me} L_{Me} + N_C L_C,$$

для нитридов

$$E^{ал} = N_{Me} L_{Me} + N_N L_N, \quad (2)$$

для фосфидов $E^{ал} = N_{Me} L_{Me} + N_P L_P$ (красный фосфор),

где L - теплота сублимации элементов, из которых состоит данное соединение, практически равноценна энергии их кристаллической решетки; N_{Me} , N_C , N_N и N_P - соответственно атомные доли металла, углерода, азота и фосфора в соединении.

Если воспользуемся приближением, согласно которому энергию кристаллической решетки можно принять величиной, пропорциональной температуре плавления, т.е. $E \sim T_{пл}$, тогда математически оправдано и следующее приближение

$$\frac{E}{E^{ал}} \approx \frac{T_{пл}}{T^{ал}} \quad (3)$$

$T^{ал}$ рассчитывается аналогично $E^{ал}$.

Если в формуле (1) вместо соотношения $E E^{ал}$ подставим его значение из (3), то для определения ΔH_{298}^0 рассматриваемых соединений получим

$$-\Delta H_{298}^0 = \left(\frac{T_{пл}}{T^{ал}} - 1 \right) \cdot E^{ал}. \quad (4)$$

С целью корректировки полученной формулы берем среднее арифметическое значение ΔH_{298}^0 , определенное из формул (1) и (4); в результате будем иметь

$$-\Delta H_{298}^0 = \frac{1}{2} \cdot \left[K + \left(\frac{T_{пл}}{T^{ал}} - 1 \right) \right] \cdot E^{ал}. \quad (5)$$

Введем обозначение

$$C'(\text{const}) = \frac{1}{2} \left[\frac{K}{\frac{T_{пл}}{T^{ал}} - 1} + 1 \right],$$

тогда для определения стандартной энтальпии образования рассматриваемых соединений расчетная формула принимает вид:

$$-\Delta H_{298}^0 = C' \left(\frac{T_{пл}}{T^{ал}} - 1 \right) \cdot E^{ал}, \quad (6)$$

отсюда

$$C' = - \frac{\Delta H_{298}^0}{\left(\frac{T_{пл}}{T^{ал}} - 1 \right) \cdot E^{ал}}. \quad (7)$$

Для расчета постоянной C' в табл. 1 приведены исходные данные по ΔH_{298}^0 и $T_{пл}$ карбидов, нитридов и фосфидов металлов, а также - по $T_{пл}$ и теплоте сублимации (L) карбидо-, нитридо- и фосфидообразующих элементов углерода, азота и красного фосфора, которые заимствованы из справочников [1, 5-9]. На основании этих данных по формуле (7) определены численные значения C' исследуемых соединений; полученные результаты табулированы (табл. 2).

Из данных табл. 2 следует, что для каждой группы карбидов постоянная C' принимает различные значения; по величине и знаку C' металлоподобные карбиды можно разбить на две подгруппы: карбиды элементов $IV^6 - V^6$ подгрупп периодической системы, для которых C' принимает отрицательные значения, и карбиды элементов VI^6 подгруппы, а также редкоземельных и трансурановых элементов, для которых постоянная C' , аналогично другим, положительна.

Исходные данные для определения постоянной C' в расчетной формуле ΔH_{298}^0 (б) карбидов, нитридов и фосфидов

Элемент, соединение	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	$T_{пл.}$, К	L , ккал/моль	Элемент, соединение	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	$T_{пл.}$, К	L , ккал/моль
C		4100±150	169,6±0,5	UC ₂	21,1±2,0	[2773]*	
N ₂		63,15	1,62±0,02	U ₂ C ₃	43,4±1,8	[2073]*	
R _{кр}		866	79,17±0,13	UN	70,4±1,0	3123	
Be		1560	76,38±1,2	UP	62,7±3,0	[3123]*	
Be ₂ C	28,0±0,5	2673		Pu		913	83,23±0,7
Be ₃ N ₂	136,4±1,0	2473		PuC	12,6±2,0	[1927]*	
Mg		923	34,87±1,2	PuC ₂	8	[2523]*	
Mg ₃ N ₂	110,2±0,3	2500		Pu ₂ C ₃	32,8±3,0	[2323]*	
Mg ₃ P ₂	111,5±1,0	[1200]*		V		2175	122,2±1,0
Ca		1115	42,39±0,2	V ₂ C	11,5	[2441]*	
CaC ₂	14,3±1,5	2433		VN	52,1	2300	
Ca ₃ N ₂	103,2	1470		Nb		2740	171,96
Ca ₃ P ₂	121,0±2,0	[1593]*		NbC _{0,7}	28,0±1,0	[3826]*	
Ba		1002	42,97±0,7	NbC	32,2±1,0	3886	
BaC ₂	19,5±1,5	2100		InP	20,2±1,5	1328	
Ba ₃ P ₂	118,0±1,0	1613		Si		1688	107,5±1,5
Zn		693	31,07±0,05	SiC	15,8±1,1	[2473]*	
ZnP ₂	24,3	1258		Si ₃ N ₄	177,8±3,0	[2100]*	
Zn ₃ P ₂	46,6	1466		SiP	14,8±0,6	[1413]*	
Cd		594	26,73±0,1	Ge		1210	89,94±1,0
Cd ₃ P ₂	37,1	1019		GeP	6,5±2,5	[1700]*	
B		2450	133,0±3,0	Ti		1941	112,55±1,0
B ₄ C	17,1±2,8	2623		TiC	50±5	3530	
BN	60,4±4,3	3240		TiN	77,2	3200	
BP	27,6±1,4	[2623]*		TiP	67,3	[2263]*	
Al		933	78,1±1,0	Zr		2130	143,09±1,5
Al ₄ C ₃	49,9±1,0	2473		ZrC	49,4±0,8	3803	
AlN	76,1±0,5	[2790]*		ZrN	88,8±0,3	3260	
AlP	39,3±0,7	[2000]*		Hf		2500	148,116
Ga		303	65,0±1,0	HfC _{0,8}	48,8±1,8	[4058]*	
GaP	29,2±2,0	1790		HfC	49,9±1,8	4168	
In		430	57,0±1,0	HfN	89,3±0,5	3580	
PrC ₂	15±5	2808		Sc		1814	90,17±0,8
Nd		1289	78,31±0,9	ScN	75,0±5,0	2923	
NdC ₂	12,5±2,5	2563		Y		1799	100,9±0,6
Sm		1345	49,46±0,5	YC ₂	28,4	2688	
SmC ₂	17,0	[2473]*		Y ₂ C ₃	60,9±5,0	[1918]*	
Gd		1585	95,65	YN	71,5±5,0	2943	
GdC ₂	26,3±3,7	2533		La		1193	102,8±1,0
Dy		1682	70,07±0,6	LaC ₂	17	2629	
DyC ₂	11±2	2528		LaN	71,5±4,0	2723	
Er		1795	75,95±0,5	Ce		1071	100,2±2,0
ErC ₂	18,5±0,5	2553		CeC ₂	23,2±1,3	2523	
Tm		1818	55,8±1,0	Ce ₂ C ₃	42,2±1,4	[1973]*	
TmC ₂	23,6±2,0	2453		CeN	78±9	2848	
Th		2023	142,1±1,5	Pr		1204	85,29±1,0
ThP	83,3	3263		NbN	56,0	2573	
Th ₃ P ₄	285,5	[3500]*		Nb ₃ N	61,1±1,0	2673	
U		1405	127,968	Ta		3287	187,77±1,0

Таблица 1 (продолжение)



TaC _{0,7}	27,9±0,9	[3951]*		W ₂ C	11,0±4	[3028]*	
TaC	33,9±0,8	4153		Mn		1517	67,7±0,5
TaN	60,3±,5	3360		Mn ₃ C	-1,35	1793	
Cr		2163	94,49±1,0	MnP	27,2	1420	
Cr ₇ C ₃	23,4±3,0	[2103]*		Mn ₂ P	36,0±0,8	1600	
Cr ₇ C ₃	48,8±7,0	[2055]*		Mn ₃ P	38,6±1,4	1378	
Cr ₂₃ C ₆	141,2±2,0	[1793]*		Fe		1811	99,1±0,3
CrN	29,8	[1555]*		Fe ₂ C	6,0±1,0	1923	
Cr ₂ N	30,5	[1810]*		Fe ₂ P	38,6±2,0	1633	
Mo		2893	156,52±0,7	Co		1767	102,0±1,0
Mo ₂ C	11,0	2792		CoP	30,0	[1500]*	
Mo ₂ N	19,5	2100		CoP	67,9	[1400]*	
W		3683	204,5	Co ₂ P	45,0	[1600]*	
WC	9,7±0,4	[3054]*					

* - в квадратных скобках [] приведены данные об инконгруэнтном плавлении соединений

Таблица 2

Значения постоянной C' карбидов, нитридов и фосфидов металлов и сопоставление экспериментальных и рассчитанных по формуле (6) величин ΔH_{298}^0

Соединение	C'	$\bar{C}'_{(cp)}$	ΔH_{298}^0 , ккал/г-атом		Δ , ккал/г-атом, расч.-эксп.
			эксп.	расч.	
I. Карбиды					
1. Солеобразные карбиды					
а) Производные метана					
Be ₂ C	0,79	0,78	9,33	9,26	-0,07
Al ₄ C	0,76		7,18	7,3	-0,12
					$\bar{\Delta} = \pm 0,10$
б) Ацетилениды					
CaC ₂	0,18	0,21	4,8	5,8	+1,0
BaC ₂	0,16		6,5	8,4	+1,9
YC ₂	0,34		9,5	-	-
LaC ₂	0,27		6,3	5,0	-1,3
CeC ₂	0,29		7,7	5,6	-2,1
PrC ₂	0,20		3,0	3,1	+0,1
NdC ₂	0,16		4,2	5,5	+1,3
SmC ₂	0,20		5,7	6,1	+0,4
GdC ₂	0,27		8,8	6,8	-2,0
DyC ₂	0,12		3,7	6,7	+3,0
ErC ₂	0,14		4,6	6,8	+2,2
TmC ₂	0,20		7,9	7,3	-0,6
UC ₂	0,34		7,0	-	-
PuC ₂	0,11		2,7	-	-
					$\bar{\Delta} = \pm 1,4$
2. Ковалентные карбиды					
SiC	0,39		7,90	8,43	+0,53
B ₄ C	0,43	0,41	3,42	3,38	-0,04
					$\bar{\Delta} = \pm 0,30$

Таблица 2 (продолжение)

3. Фазы внедрения - металлоподобные карбиды					
а) Карбиды элементов IV ⁵ - V ⁶ подгрупп периодической системы					
NbC _{0,7}	-0,61		16,5	18,8	±2,3
NbC	-0,61		16,1	16,1	0,0
TaC _{0,7}	-1,00		16,4	-	-
TaC	-0,77		17,0	15,3	-1,7
TiC	-1,05	-0,68	25,0	-	-
ZrC	-0,72		24,9	23,8	-1,1
HfC _{0,8}	-0,65		27,1	28,7	+1,6
HfC	-0,60		24,9	28,7	+3,8
					$\bar{\Delta} = \pm 1,7$
б) Карбиды элементов VI ⁶ подгруппы, редкоземельных и трансурановых элементов					
Cr ₇ C ₂	0,14		4,7	5,9	+1,2
Cr ₇ C ₃	0,17		4,9	4,9	0,0
Cr ₂₃ C ₆	0,18		4,9	5,5	+0,6
Mo ₂ C	0,15		3,7	4,2	+0,5
WC	0,12		4,9	6,8	+1,9
W ₂ C	0,09		3,7	-	-
V ₂ C	0,21	0,17	3,8	3,1	-0,7
Y ₂ C ₃	0,22		12,2	9,3	-2,9
Co ₂ C ₃	0,19		8,4	7,6	-0,8
U ₂ C ₃	0,18		8,7	8,2	-0,5
PuC	0,22		6,3	5,0	-1,3
Pu ₂ C ₃	0,27		6,8	-	-
					$\bar{\Delta} = \pm 1,0$
4. Карбиды типа Fe ₃ C					
Fe ₃ C	-0,07		1,80	1,14	-0,36
Mn ₃ C	-0,02	-0,05	0,34	0,80	+0,46
					$\bar{\Delta} = \pm 0,40$
II. Нитриды					
1. Ионные нитриды					
Be ₃ N ₂	0,38		27,2	26,1	-1,1
Mg ₃ N ₂	0,31	0,36	22,0	25,7	+3,7
Ca ₃ N ₂	0,40		20,3	18,8	-1,8
					$\bar{\Delta} = \pm 2,2$
2. Ковалентные нитриды					
Si ₃ N ₄	0,31		25,4	21,3	+4,1
BN	0,27	0,26	30,2	29,4	-0,8
AlN	0,21		38,1	46,9	-8,8
					$\bar{\Delta} = \pm 4,6$

Таблица 2 (продолжение)

3. Металлические нитриды					
а) Нитриды элементов III ^b - V ⁶ подгруппы					
VN	0,41		26,1	22,4	-3,7
NbN	0,39		28,0	25,3	-2,7
Nb ₂ N	0,40		20,4	17,8	-2,6
TaN	0,32		30,2	33,0	+2,8
TiN	0,34	0,36	28,6	40,0	+1,4
ZrN	0,31		44,4	49,5	+5,4
HfN	0,33		44,7	46,7	+2,0
ScN	0,39		37,5	31,9	-5,6
YN	0,31		35,8	38,6	+2,8
$\bar{\Delta} = \pm 3,2$					
б) Нитриды элементов VI ⁶ подгруппы					
CrN	0,79		14,9	14,6	-0,3
Cr ₂ N	0,70	0,77	10,2	11,3	+1,1
Mo ₂ N	0,82		6,5	6,1	-0,4
$\bar{\Delta} = \pm 0,6$					
в) Нитриды лантаноидов					
LaN	0,21		35,8	38,0	+2,2
CeN	0,22	0,22	39,0	39,0	0,0
$\bar{\Delta} = \pm 1,1$					
2. Нитриды трансурановых элементов					
UN	0,16		35,2	35,2	0,0
PuN	0,15	0,16	35,8	37,2	+1,4
$\bar{\Delta} = \pm 0,7$					
III. Фосфиды					
А) Фосфиды щелочноземельных металлов и элементов IV группы					
Mg ₃ P ₂	1,27		22,3	-	-
Ca ₃ P ₂	0,74		23,6	21,5	-2,1
Ba ₃ P ₂	0,58	0,66	23,6	26,7	+3,1
SiP	0,75		7,4	6,5	-0,9
GeP	0,06		3,3	-	-
TiP	0,58		33,8	38,8	+5,0
$\bar{\Delta} = \pm 2,8$					
б) Фосфиды подгруппы цинка, III группы и трансурановых элементов					
ZnP ₂	0,23		8,1	7,1	-1,0
Zn ₃ P ₂	0,20		9,3	9,3	0,0
Cd ₃ P ₂	0,35		7,4	-	-
BP	0,22		13,8	12,4	-1,4
AlP	0,20		19,7	19,7	0,0
GaP	0,10	0,20	14,6	-	-
InP	0,15		10,1	14,1	+4,0
ThP	0,30		41,6	-	-
Th ₃ P ₄	0,25		40,9	33,3	-7,6
UP	0,17		31,4	36,2	+4,8
$\bar{\Delta} = \pm 2,9$					

Таблица 2 (продолжение)

в) Фосфиды элементов ряда железа и подгруппы марганца					
MnP	0,97		13,6	13,7	+0,1
Mn ₂ P	0,73		12,0	16,1	+4,1
Mn ₃ P	1,25		9,6	7,7	-1,9
Fe ₂ P	1,44	0,98	12,9	-	-
CoP	1,19		15,0	12,4	-2,6
CoP ₃	0,70		16,8	23,5	+6,7
Co ₂ P	1,23		15,0	12,0	-3,6
					$\bar{\Delta} = \pm 3,1$

Отрицательное значение постоянной C' характерно также для Fe_3C и Mn_3C . Приблизительно аналогичная закономерность наблюдается и для нитридов; в частности, по величине C' металлоподобные нитриды делятся на нитриды элементов III⁶ - V⁶ подгрупп, VI⁶ подгруппы, лантаноидов и актиноидов. Фосфиды можно классифицировать лишь только по величине C' .

Из-за недостаточности исходных данных нам не удалось рассчитать C' для фосфидов I, V и VI групп элементов периодической системы (табл. 2). По величине постоянной C' остальные фосфиды можно разбить на три группы: фосфиды щелочноземельных металлов и IV гр. элементов ($\bar{C}' = \pm 0,66$) образуют первую группу; фосфиды III группы и трансурановых элементов ($\bar{C}' = \pm 0,20$) можно объединить в отдельную группу, а фосфиды элементов ряда железа и подгруппы марганца ($\bar{C}' = \pm 0,98$) составляют третью группу.

Из данных табл. 2 следует, что значительная часть рассмотренных соединений образует довольно малочисленные группы, для которых \bar{C}' рассчитывали по средней арифметической. С другой стороны, согласно положениям математической статистики [10], при сильно разбросанных значениях функции арифметическое среднее плохо представляет ряд ее определений, особенно при малом объеме выборки, т.е. при малом объеме определений. В таком случае целесообразнее отбросить сильно отклоненные значения отдельных измерений и для установления разумного среднего значения \bar{C}' использовать размах варьирования, т.е. определить C' по наименьшим и наибольшим значениям в приведенном ряду определений из выражения.

$$\bar{C}' = \frac{C'_{\min} + C'_{\max}}{2} \quad (8)$$

На основании полученных значений C' из уравнения (6) для исследуемых соединений рассчитаны величины их стандартных энтальпий образования; результаты табулированы (табл. 2). В этой же таблице для сравнения приведены экспериментальные значения этой функции; при этом, с целью нормирования ошибок величины ΔH_{298}^0 пересчитаны на один г-атом исследуемого вещества; средние значения разницы Δ между экспериментальными и расчетными величинами ΔH_{298}^0 колеблется в довольно широких пределах и составляют $\pm(0,1+4,6)$ ккал/г-атом, что является вполне приемлемым для термодинамических расчетов.

**ლითონთა კარბიდების, ნიტრიდებისა და ფოსფიდების
წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის საანგარიშო მეთოდი**

რ ე ზ ი უ მ ე

შემოთავაზებულია ლითონთა კარბიდების, ნიტრიდებისა და ფოსფიდების ელემენტებიდან წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის საანგარიშო განტოლება

$$\Delta H_{298}^0 = C'[T_m^{\text{ad}}/T^{\text{ad}}]E^{\text{ad}},$$

სადაც C' - მუდმივაა, რომელიც იანგარიშება გამორსაკვლევი ნაერთის ΔH_{298}^0 - ის ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გამომდინარე, T_m^{ad} ამ ნაერთის დნობის ტემპერატურაა, ხოლო T^{ad} და E^{ad} - ნაწილობრივ, აზოტის ფოსფორის და გამო-საკვლევი ნაერთის წარმოქმნელი მეტალური ელემენტის დნობის ტემპერატურებისა და კრისტალური მესერის ენერჯიის (რომელიც პრაქტიკულად სული-მაციის სითბოს - L ტოლფასია) ატომური წილების ჯამია. მოცემული განტო-ლების საფუძველზე საძიებელი ფუნქცია შეიძლება გავითვალთვალოთ $\pm(0,1+4,6)$ კკალ/გ.ატომი სიზუსტით.

D. TSAGAREISHVILI, K. NADIRADZE, I. BARATASHVILI,
A. AVALIANI, A. NADIRADZE

**A METHOD FOR CALCULATION OF THE STANDARD
ENTHALPHY OF FORMATION OF CARBIDES, NITRIDES AND
PHOSPHIDES OF METALS**

S u m m a r y

For the first time an equation has been derived for calculation of standard enthalpy of formation of carbides, nitrides and phosphides of metals from elements

$$\Delta H_{298}^0 = C'[T_m^{\text{ad}}/T^{\text{ad}}]E^{\text{ad}},$$

where C' - is the constant, which is calculated on the basis of experimental data of ΔH_{298}^0 of the investigated compound, T_m^{ad} - is its melting temperature, T^{ad} and E^{ad} is the sum of the atomic fraction of the melting temperature and crystals lattice energies (which is in valid equivalence with the head of sublimation - L) of carbon, nitrogen and phosphorous and metallic elements from which the investigated compounds are formed. This equation allows one to calculate the unknown function of ΔH_{298}^0 with accuracy of $\pm(0,1+4,6)$ cal/g-atom.



1. Краткая химическая энциклопедия, т. II, II, IV. М.: Советская энциклопедия, 1963, 1964, 1967 гг.
2. *Надирадзе А. А., Джаошвили К. Р., Цагарейшвили Л. Ш* Изв. АН Грузии, серия химич., 1990, т.16, №4, с. 277-282.
3. *A. Nadiradze, K. Ukleba, G. Gvelesiani, I. Baratashvili, D. Tsagareishvili, I. Omiadze.* Bull. Georg. Acad. of Sci., 1998, v. 157, №3, p. 424-427.
4. *Д. Ш. Цагарейшвили, Г. Г. Гвелесиани, К. А. Надирадзе, И. Б. Бараташвили, А. А. Надирадзе.* Изв. АН Грузии, серия химич., 1999, т.25, №1-2, с. 84-93.
5. *Самсонов Г. В., Виницкий И. М* Тугоплавкие соединения. (Спр.). М.:Металлургия, 1976, 560 с.
6. Термические константы веществ (под ред. В. П. Глушко). Вып. 1-10. М.:ВИНИТИ, 1965-1981 гг.
7. *Кубашевский О., Оллок С. Б* Металлургическая термохимия (пер. с англ. под ред. д.х.н. Л. А. Шварцмана). М.: Металлургия, 1982Ю 392 с.
8. Tables of Thermodynamic properties of inorganic compounds. (Yokakava Harumi)/ Kagaky gidzuizu Kenkiodge hokoku. J. Nat. SChem. Lab. Ind., 1988, 83, Spec. Issue, p. 27-121
9. *Бараташвили И. Б., Надирадзе А. А., Цагарейшвили Д. Ш., Махарадзе И. А.* В сб.: Переработка железных и марганцевых руд Закавказья. Тбилиси: Мецниереба, 1990, с. 73-83.
10. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969.



УДК 541.11

Д. Ш. ЦАГАРЕЙШВИЛИ, И. Б. БАРАТАШВИЛИ,
Н. А. НАДИРАДЗЕ, К. З. УКЛЕБА, А. А. НАДИРАДЗЕ

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМОХИМИЧЕСКИМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

В последние годы значительно увеличился объем экспериментальных данных по термодинамическим и упругим характеристикам неорганических кристаллов. Данное обстоятельство способствует усилению тенденции в направлении раскрытия взаимосвязей между вышеуказанными физико-химическими константами веществ. Цель выполненных в этой области исследований - определить на основании найденных корреляционных соотношений искомое значение рассматриваемой термодинамической функции (или модуля упругости) кристалла по опытным величинам его упругих (или термодинамических) характеристик. Ранее [1] выведены различные квазитермодинамические соотношения, выражающие связь между кристаллическими, термоупругими и упругими характеристиками кристаллов. В настоящей работе предпринята попытка установить связь важнейших термодинамических констант ионных кристаллов - стандартной энтальпии образования из простых веществ (ΔH_{298}^0) и энергии кристаллической решетки (E) с их адиабатическим модулем объемной упругости (B_s).

На основании анализа накопленного к настоящему времени экспериментального материала по термохимическим и упругим свойствам простых ионных кристаллов было установлено, что наблюдается определенная корреляция между величинами $-\Delta H_{298}^0/E$ и B_s^k/B_s , где B_s^k - модуль объемной упругости катиона. Исследование функциональной зависимости $\Delta H_{298}^0/E = f(B_s^k/B_s)$ показало, что необходимо рассмотреть бинарные галогениды и кубические кристаллы оксидов металлов. При этом взаимосвязь между величинами ΔH_{298}^0 , E , B_s^k и B_s может быть аппроксимирована следующим уравнением

$$-\Delta H_{298}^0 = \frac{aE}{(1 + bB_s^k/B_s)^c}, \quad (1)$$

где для бинарных галогенидов металлов (если степень окисления катиона $Z_k \leq 2$) $a = 0,75$; $b = 1,3Z_k - 0,3$ и $c = 5/4$, а для кубических кристаллов простых оксидов металлов (если $Z_k \leq 4$) $a = 0,2$; $b = 1$ и $c = 5/3$.

В табл. 1 сопоставлены вычисленные из уравнения (1) и экспериментальные величины стандартной энтальпии образования некоторых вышеуказанных кристаллов. Данные этой таблицы показывают, что уравнение (1) с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные данные по ΔH_{298}^0 рассматриваемых веществ. Средние отклонения ($\bar{\Delta}$) между

вычисленными из уравнения (1) и опытными величинами ΔH_{298}^0 составляют $\pm 3,0$ ккал/г-атом для бинарных галогенидов металлов, $\pm 5,0$ ккал/г-атом - для кубических кристаллов простых оксидов металлов.

Таблица 1

Сопоставление вычисленных из уравнения (1) и экспериментальных величин стандартной энтальпии образования некоторых ионных кристаллов

Вещество	E^* , ккал/моль	V_s^* , кбар	V_s^{k*} , кбар	ΔH_{298}^0 , ккал/моль		$\bar{\Delta}$, ккал/г-атом
				расч.	эксп.	
1	2	3	4	5	6	7
LiF	244,4	698	141	146,3	146,9	-0,3
LiCl	201,4	315	141	95,0	97,6	-1,3
LiBr	191,7	256	141	82,2	83,9	-0,8
LiI	178,6	188	141	66,3	64,6	+0,9
NaF	217,2	486	66	137,8	136,9	+0,5
NaCl	185,0	252	66	103,4	98,3	+2,6
NaBr	177,1	211	66	94,3	86,3	+4,0
NaI	165,7	161	66	80,3	68,8	+5,8
KF	192,7	319	37	125,9	135,3	-4,7
KCl	168,0	182	37	100,5	104,3	-1,96
KBr	161,9	155	37	92,6	94,0	-0,7
KI	152,3	124	37	81,7	78,3	+1,7
RbF	184,8	273	31	121,6	132,8	-5,6
RbCl	162,0	162	31	97,7	104,0	+3,2
RbBr	156,4	138	31	90,8	94,3	-1,8
RbI	147,7	111	31	80,5	79,3	+0,6
CsF	174,8	235	23	117,3	132,3	-7,5
CsCl	154,4	182	23	99,4	105,7	-3,2
CsBr	149,5	158	23	94,9	96,9	-1,0
CsI	141,5	126	23	86,6	82,8	+1,9
AgBr	209	364	1036	29,2	24,1	+2,6
AgCl	213	416	1036	33,5	30,4	+1,6
CuCl	207	406	1371	24,5	32,8	-4,2
CuI	188	356	1371	19,6	16,3	+1,7
TiCl	171	256	357	43,1	48,8	-2,9
TiCl	166	196	357	34,0	29,6	+2,2
TiBr ₂	167	223	357	37,8	41,3	-1,8
CdF ₂	662	1054	535	188,7	167,4	+7,1
BaF ₂	547	564	103	264,6	283,6	-6,3
CaF ₂	617	847	169	288,3	291,8	-1,2
PbF ₂	596	611	416	137,7	161,7	-8,0
SrF ₂	580	699	116	290,6	291,8	-1,2
MgF ₂	742	869	336	251,0	267,8	-5,6
MgO	940	1622	369	133,7	143,8	-5,1
CoO	965	1851	1904	59,4	57,1	+1,2
SrO	792	907	116	129,7	141,1	-5,7
ThO ₂	2413	1930	577	308,9	293,2	+5,3
UO ₂	2461	2127	1131	241,7	259,3	-5,8
CaO	854	1170	169	136,5	151,8	-7,6
Y ₂ O ₃	3300	1358	415	423,1	455,3	-6,4



1	2	3	4	5	6	7
NiO	967	1900	1875	61,5	57,3	+2,1
Cu ₂ O	795	1120	1371	39,8	41,4	-0,5
Ho ₂ O ₃	3200	1347	459	393	119,6	-11,3
Er ₂ O ₃	3215	1546	456	420,5	453,6	-6,6
Dy ₂ O ₃	3180	1506	410	425,0	445,2	-3,9
BaO	747	610	103	115,3	131,0	-7,8
Tm ₂ O ₃	3235	1301	378	423,1	451,4	-5,7
FeO	965	1540	1731	55,0	63,3	-4,2
Fe ₃ O ₄	4525	1150	1731	258,8	267,0	-1,2

• Данные по E заимствованы из источников [2-8]

• Данные по B_s и B_s^k заимствованы из источников [9-31]

• Данные по ΔH₂₉₈⁰ заимствованы из справочника [32]

Если для вычисления величины E ионных кристаллов Me_nX_m (где X=F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ и O²⁻) воспользоваться уравнением Борна-Габера [10]:

$$E = n\Delta H_k + m\Delta H_a - \Delta H_{298}^0, \quad (2)$$

где ΔH_k и ΔH_a - энтальпии образования газообразных катиона и аниона, то, комбинируя (1) и (2), представляется возможным найти функциональные зависимости ΔH₂₉₈⁰ = f(B_s^k/B_s) и E = φ(B_s^k/B_s) в виде уравнений:

$$-\Delta H_{298}^0 = \frac{n\Delta H_k + m\Delta H_a}{(1/a)(1 + bB_s^k/B_s)^c - 1}, \quad (3)$$

$$E = \frac{n\Delta H_k + m\Delta H_a}{1 - a(1 + bB_s^k/B_s)^c}. \quad (4)$$

Точность расчета величины ΔH₂₉₈⁰ из уравнения (3) почти совпадает с точностью ее определения из формулы (1), а погрешность вычисленных по уравнению (4) значений E оценивается в пределах 10%. Уравнения (1), (3) и (4) могут быть использованы для расчета модуля B_s (точность ±15%) вышеупомянутых ионных кристаллов (за исключением атомов Cs) по их термодинамическим свойствам.

Институт металлургии им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии

Поступило 17.02.2000

დ. ცაბარეიშვილი, ი. ბარათაშვილი, ნ. ნადირაძე,

ძ. შკლემბა, ა. ნადირაძე

ურთიერთკავშირი იონური კრისტალების თერმოდინამიურ და
დრეკად თვისებებს შორის

რ ე ზ ი უ მ ე

ემპირიული გზით დადგენილია ურთიერთკავშირი იონური კრისტალების
თერმოდინამიურ (წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპია ΔH₂₉₈⁰, კრისტალური



გისოსის ენერგია E) და დრეკად თვისებებს (ნაერთის - B და კათიონის B_k^+ მოცულობითი დრეკადობის მოდული) შორის შემდეგი სახით

$$-\Delta H_{298}^0 = \frac{aE}{(1 + bB_k^+/B_s)^c}$$

სიდაც ლითონთა ბინარული ჰალოგენიდებისათვის (თუ კათიონის დაჯანგვის ხარისხი $Z_k \leq 2$) $a = 0,75$, $b = 1,3Z_k - 0,3$ და $c = 5/4$, ხოლო ლითონთა მარტივი ოქსიდების კუბური კრისტალებისათვის (თუ $Z_k \leq 4$) $a = 0,2$, $b = 1$ და $c = 5/3$. ნაჩვენებია, რომ შემოთავაზებული განტოლებით გაანგარიშებული სიდიდის გადახრები შესაბამისად შეადგენს $\pm 3,0$ კკალ/გ-ატომს და $\pm 5,0$ კკალ/გ-ატომს.

D. TSAGAREISHVILI, I. BARATASHVILI, N. NADIRADZE,
K. UKLEBA, A. NADIRADZE

RELATIONSHIP BETWEEN THE THERMOCHEMICAL AND ELASTIC PROPERTIES OF IONIC CRYSTALS

Summary

A relationship between the thermochemical (standard enthalpy of formation - ΔH_{298}^0 , cohesive energy - E) and elastic properties (bulk modulus of compounds B_s and cation B_k^+) has been established empirically by means of the following equation

$$-\Delta H_{298}^0 = \frac{aE}{(1 + bB_k^+/B_s)^c}$$

where $a = 0,75$, $b = 1,3Z_k - 0,3$ and $c = 5/4$ for the binary halides of metals (if oxidation degree of cation $Z_k \leq 2$) and $a = 0,2$, $b = 1$ and $c = 5/3$ for the cubic crystals of simple oxides of metals (if their $Z_k \leq 4$). It is shown that the error of ΔH_{298}^0 values calculated from equation (1) is equal $\pm 3,0$ kcal/g-atoms and $\pm 5,0$ kcal/g-atoms, respectively.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Д. Ш. Цагарейшвили*. Расчет термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
2. Краткий справочник физико-химических величин (под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя). Л.: Химия, 1967.
3. *Г. В. Самсонов, О. И. Шулицова*. В сб.: Высокотемпературные неорганические соединения. Киев: Наукова думка, 1965, с. 116-140.
4. *А. Ф. Капустинский*. Журн. физ. химии, 1934, 5, №1, с. 59-63.
5. Физико-химические свойства оксидов (под ред. Г. В. Самсонова). М.: Металлургия, 1969.
6. *G. C. Benson, P. I. Freeman, E. Dempsey*. J. Am. Ceram. Soc., 1963, 46, №1, p. 43.



7. В. Б. Глушкова. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967.
8. Г. Б. Бокий. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
9. О. Андерсон. В кн.: Физическая акустика, т. 3, ч. Б. Динамика решетки (под ред. У. Мезона). М.: Мир, 1968, с. 62-121.
10. М. Борн, Хуан Куиь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958.
11. Z. P. Chang, G. R. Barsch, D. L. Miller. Phys. stat. sol., 1967, 23, №2, p. 577-586.
12. R. P. Jain, S. Saxena. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1974, 36, №1, p. 203-204.
13. G. A. Samara, L. C. Walters, D. A. Northrop. J. Phys. Chem. Solids., 1967, 28, p. 1875.
14. G. E. Morze, A. W. Lawson. J. Phys. Chem. Sol. 1967, 28, №6, p. 939.
15. S. Alterovitz, D. Gerlich. Phys. Rev., 1970, B1, №10, p. 4136.
16. D. Gerlich. Phys. Rev. 1964, 135, №5A, p. A1331.
17. G. Simmons, H. Wang. Single crystal Elastic constants and calculated Aggregate Properties: A Handbook. M.I.T. Press, Massachusetts, 1971.
18. S. Y. Pai, J. M. Sivertsen. J. Phys. Chem. Solids., 1976, 37, №1, p. 17-25.
19. A. L. Dragoо, I. L. Spain. J. Phys. Chem. Solids., 1977, 38, №7, p. 705-710.
20. W. R. Manning, O. Hunter, B. R. Powell. J. Am. Ceram. Soc., 1969, 52, №8, p. 436.
21. M. R. Notis, R. M. Spriggs, W. C. Hahn. J. Appl. Phys., 1973, 44, №9, p. 4165.
22. M. H. Manghnam, W. S. Brower, H. S. Parker. Phys. status solidi (a), 1974, 25, №1, p. 69-76.
23. W. R. Manning, O. Hunter. J. Am. Ceram. Soc., 1969, 52, №9, p. 492.
24. V. H. Vetter, R. A. Bartels. J. Phys. Chem. Solids., 1973, 34, №8, p. 1448-1449.
25. W. R. Manning, O. Hunter. J. Am. Ceram. Soc., 1970, 53, №5, p. 279.
26. J. Berger et all. Solid State Commun., 1983, 48, №3, p. 231-233.
27. D. R. Wilburn, W. A. Bassett. High Temp. - High Pressures, 1977, 9, №1, p. 35-39.
28. R. Srinivasan, K. S. Girirajan. J. Phys. Chem. Solids, 1973, 34, №4, p. 611-620.
29. R. W. Ferris, M. L. Shepard, J. F. Smith. J. Appl. Phes., 1963, 34, №4, p. 768-770.
30. K. A. Gschneidner. Solid State Phys., 1964, 16, 275.
31. Физико-химические свойства элементов (справочник) (под ред. Г. В. Самсонова). Киев: Наукова думка, 1965.
32. Термические константы веществ (под ред. В. П. Глушко), вып. 1-10. М.: ВИНТИ, 1965-1981.



T. ANDRONIKASHVILI, T. BUTKHUZI, M. SHARVASHIDZE,
L. APTSIAURI, I. CHASKABERIA, Z. KUTCHUKASHVILI

CALCULATION OF PRESSURE NECESSARY TO INVERSE CONDUCTIVITY TYPE IN ZnO

II-VI wide band gap compounds are interesting materials for optical electronics. From this point of view the samples with intrinsic defects are especially important, because they are noted for their steadiness with respect to radiation (as compared to the structures built on impurity defects) [1].

Despite the mentioned properties the practical application of wide band gap II-VI compounds is sharply limited, because the control of composition of intrinsic defect therein is counted to be an unsolved technological problem [2].

The consideration of II-VI - V_L_2 (gas) equilibrium thermal treatment showed that in wide band gap compounds achievement of deviation of stoichiometry towards non-metal component is connected with suppression of self-compensation processes [3]. In wide band gap semiconductors the appearance of acceptor defects automatically causes recharging of neutral donor defects. Thus, the appearance of acceptor defects is not followed by creation of free carries [4].

To solve the problem of controlling the composition of intrinsic defects under equilibrium conditions in wide band compounds a complex approach is needed. For this purpose it is necessary to study the structure of acceptor defects, as well as to work out detailed physico-chemical notions about the mechanisms of defects creation. In our opinion, the mentioned problem must be conditioned by the peculiarities of chemical properties of compound components. In particular for the process of crystallization to proceed chemical activation of both metal and non-metal components is required. It is clear that energy is wasted for activation. That is why we consider complexly the processes of crystallization and processes taking place in the gas phase.

Such approach was used by the authors for ZnS semiconductive compounds [3]. In this work the critical temperature T_{cr} of inversion of conductivity type was estimated. It was noted, that carrying out the process of crystallization in ZnS above the T_{cr} would not give any result. Close to T_{cr} , according to theoretical consideration, the production of dielectrical samples is expected. Bellow T_{cr} , because of its low value (500 K), limitation of diffusion processes prevents from establishing complete equilibrium between crystal and gas phases, and consequently, in contrast to theoretical conclusion, the inversion of conductivity type does not take place.

The problem of inversion of conductivity type stands especially important for ZnO, which is due to the fact that in ZnO the acceptor impurity

(because of the large electro neutrality of oxygen) creates complex donor defects and becomes unable to fulfill its acceptor function [4].

Thus, in ZnO the problem of inversion of conductivity can be solved by means of controlling intrinsic defects.

The chemical potential of intrinsic point defect existing in cristal is generally expressed as:

$$\mu_d = \mu_0 + kT \ln C_d,$$

where μ_0 is the standard chemical potential, $C_d = [d]/N_{AB}$ - is the relative concentration of point defect.

The creation of defects, their transformation, as well as interaction of the crystal with the surrounding phase are expressed by chemical reactions. It is evident that to like ordinary chemical reactions, the reaction constant coincides with every quasi-chemical reaction. Correspondingly, the contants of quasi-chemical reactions show the reaction yield in given conditions. So, we can compare which type of defects dominates in the given (P, T) conditions:

$$K = \exp(\Delta S/kT) \exp(-\Delta H/kT).$$

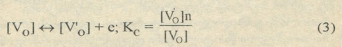
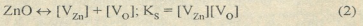
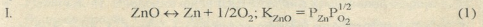
Let us consider the dependence of the relative concentration of Shotky defects created in both sub-lattices on the oxygen pressure at fixed temperature of processing.

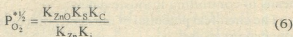
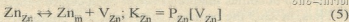
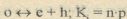
It is possible to solve this problem if we consider quasicheical reactions proecessing in the crystal, and between the crystal and the gas phase, then write mass action law (expression for reaction constants). Besides, we use the crystal electroneutrality condition simplified according to Brauer method - only two dominant defects (one positive and one negative) are taken into account. Others are neglected.

Thus, solving the obtained system of equations we can estimate the pressure at which the desired defects are mostly created [5].

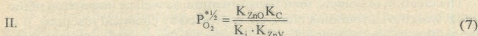
Calculation of the concentration of dominant defects by means of mass action law is easy. Generally they depend on partial pressure of non-metal. The character of dependence is determined by effective charges of intercompensating defects [6]. Correspondingly, when low deviation from the stoichiometry takes place effective defect charges practically coincide with the valences of components. In the range of non-metal pressure corresponding to sharp derivation from the stoichiometry one-charged Shotki defects dominate.

In order to obtain the expression for the temperature dependence of pressure that is necessary to transfer to hole conductivity we used the following quasi-chemical reactions:

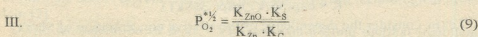
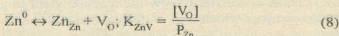




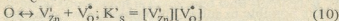
Constants of quasi-chemical reactions give different errors. Because of this fact we used reaction constants of different quasi-chemical reactions when calculating the pressure necessary to obtain p-conductivity:



Where K_{ZnO} is expressed in (1); K_c - in (3); K_i - in (4).



K_{ZnO} - (1); K_{Zn} - (5); K_c - (3).



Thus, in thermal equilibrium conditions at fixed temperature we can define the value of P_{O_2} pressure that must determine the conductivity type inversion.

It is evident, that in equilibrium conditions it is impossible to obtain non-metal pressure exceeding the saturated vapor pressure. That is why equilibrium thermal processing could not give positive results and non-equilibrium methods must be used.

Georgian Academy of Sciences

P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Received 09.07.2001

თ. ანდრონიკაშვილი, თ. ბუთხუზი, მ. ზარკაშიძე, ლ. ავციანური,
ი. ჩაბახაძე, ზ. ქუჩუკაშვილი

გამტარობის ინვერსიისათვის აუცილებელი წნევის ZnO-ში წონასწორული თერმოდამუშავებისას

რ ე ზ ი უ მ ე

კრისტალის ფიზიკური და ქიმიური თვისებები განისაზღვრება მისი ატომური სტრუქტურით და ამდენად დამოკიდებულია დეფექტების სიჭარბეზე ან სიმცირეზე, უფრო ზუსტად დეფექტების კონცენტრაციაზე.

ნაშრომში განხილულია გამტარობის ინვერსიის პრობლემა თუთიის ოქსიდში. ჩატარებულია წარტილოვანი დეფექტების თერმოდინამიკური ანალიზი წონასწორულ პირობებში.

თერმოდინამიკური ანალიზის საფუძველზე განსაზღვრულია რადიკალების კონცენტრაციის ოპტიმალური მნიშვნელობა, ანუ წნევის ის მნიშვნელობა, რომელიც საჭიროა სტექიომეტრიის დასარღვევად.

ცხადია, წონასწორულ პირობებში თერმოდამუშავებისას რეალურად შეუძლებელია ასეთი წნევის მიღება, ამიტომ იმისათვის, რომ ZnO -ში გამტარობის ტიპის ინვერსია შესაძლებელი იყოს, პროცესი უნდა ჩატარდეს არაწონასწორულ პირობებში.

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Т. В. БУТХУЗИ, М. М. ШАРВАШИДЗЕ,
Л. Г. АПЦИАУРИ, И. Б. ЧАКАБЕРИЯ, З. Т. КУЧУКАШВИЛИ

ВЫЧИСЛЕНИЕ НЕОБХОДИМОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИНВЕРСИИ ПРОВОДИМОСТИ ZnO ПРИ УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ

Резюме

Физические и химические свойства кристалла определяются его атомной структурой и, таким образом, зависят от наличия или отсутствия дефектов, точнее, от концентрации дефектов.

В работе рассмотрена проблема инверсии проводимости окиси цинка в равновесных условиях. С этой целью был проведен термодинамический анализ собственных точечных дефектов.

На основе термодинамического анализа получено выражение, определяющее давление в равновесной системе, т.е. оптимальное значение радикалов в объеме реактора.

Очевидно, в равновесных условиях получить такое давление невозможно, поэтому для решения проблемы нужно использовать неравновесные методы.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Крегер Ф. А.* Химия несовершенных кристаллов, М.: Мир, 1969, 680.
2. *Isibashi A., Ukita M., Tamiya S* Progress in wide band gap II-VI lasers. Proc. 23rd. Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (Berlin, 21-26 July, 1966), vol. 4, p. 3155-3162.
3. *T. V. Butkhuzi, B. E. Tsekvava, N. P. Kekelidze, T. G. Khulordava, M. M. Sharvashidze.* J. Phys. D.: Appl. Phys., 1999, 32, p. 2683-2686.
4. *Гурвич А. М.* Введение физической химии кристаллофосфоров, М.: Высшая школа, 1982, с. 367.
5. *Mandel G.* Phys. Rev., 1964, v. 134, 4, p. 1073.
6. *Laks D. B., Van de Walle C. G., Neumark G. F* Phys Lett., 1991, 66, p. 648.



შპს 541.645.539.199

ლ. ნადარეიშვილი

ლინზების ზედაპირულ ფენაში გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი რადიალური გრადიენტის შემჩნა

მაკროზედაპირიანი სინათლის გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი პროფილის გრადიენტული არეების შექმნა დაკავშირებულია მრავალპარამეტრიანი პროცესის ოპტიმიზაციასთან და ემყარება ჰეტეროგენური ქიმიური / ფიზიკო-ქიმიური გარდაქმნებისა და გენერირებული ფიზიკური თვისებების ურთიერთ-დამოკიდებულებისა და მატრიცაში ამ გარდაქმნათა ინტენსივობის, შესაბამისად ფიზიკური თვისებების რადიალური / ღერძული განაწილების მართვის კანონზომიერებათა ცოდნას.

ადრე ჩვენს მიერ განხილული იყო ასეთი მაკროზედაპირიანი გრადიენტ-გრადიენტის მაჩვენებლის დადგენილი რადიალური განაწილების მქონე ბრტყელი პოლიმერული არეების შექმნის არატრადიციული გადაწყვეტა, რომელიც ეფუძნება ცენტრიფუგალურ ან მაგნიტურ ველში პროცესის (მყარი პოლიმერული ნიმუშის ჰეტეროგენული გრადიენტული პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა / გელ-პოლიმერულ მატრიცაში გრადიენტული მიმოცვლითი დიფუზია შემდგომი თანაპოლიმერიზაციით) ფრონტის რეგულირებულ გავრცელებას მოცემული ალგორითმის შესაბამისად [1-7]. გარდატეხის მაჩვენებლის რადიალური გრადიენტის წარმოქმნა განპირობებულია ნიმუშის ზედაპირზე პროცესის ხანგრძლივობის გრადიენტის არსებობით. პროცესის ხანგრძლივობა ნიმუშის რადიუსის გასწვრივ პერიფერიიდან ცენტრისაკენ შეიძლება გაიზარდოს ან შემცირდეს ქიმიურად აქტიური (ქიმიურად ურთიერთქმედებადი / დიფუზანტი) და ქიმიურად ინერტული სითხეების სიმკვრივეთა თანაფარდობის ვარიაციებით. ეს საშუალებას იძლევა ერთიდაიგივე პროცესის საფუძველზე შექმნათ პოლიმერული არე განმეკი ან შემკრები ლინზის თვისებებით. პროცესის ზონის რეგულირებული დიაფრაგმირება ხორციელდება რეაქტორში გარკვეული სიჩქარით აქტიური / ინერტული სითხის მიწოდებით. [7]-ში სისტემატიზირებულია პროცესის რეჟიმის განსაზღვრული ფაქტორების ურთიერთკავშირი. აქვეა მითითებული საწყისი პოლიმერები / გელ-პოლიმერები და შესაბამისი პროცესები - პოლიმერანალოგიური გარდაქმნები, მიმოცვლითი დიფუზიის მაგალითები და აქტიური / ინერტული სითხეების მახასიათებლები.

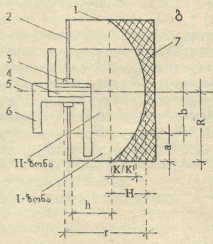
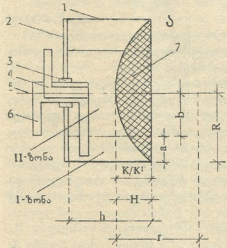
აღწერილი მიდგომა წინამდებარე ნაშრომში გავრცელებულია არაბრტყელ-ზედაპირიან მატრიცებზე, კერძოდ პოლიმერულ ლინზებზე, რაც გარკვეულ ინტერესს წარმოადგენს კლასიკურ ოპტიკურ სისტემებში ნარჩენი აბერაციების კორექციის შესაძლებლობის თვალსაზრისით [8-10].

ლინზის ზედაპირზე პროცესის (ქიმიური რეაქცია / მიმოცვლითი დიფუზია) ხანგრძლივობის დადგენილი რადიალური გრადიენტის შექმნას განვიხილავთ ცენტრიფუგალურ ველში დიაფრაგმის მაგალითზე. სურ. 1-ზე ნაჩვენებია სათანადო მოწყობილობის პრინციპული სქემა (დიაფრაგმული კვეთა). მოწყობილობა შედგება საკუთარი ღერძის 5 გარშემო ვერტიკალურ სიბრტყეში მბრუნავი ცი-



ლინდრული რეაქტორისაგან 1, რომელშიც ბრუნვის სიბრტყეში ჩამაგრებულია ლინზური (ამონეჩილი / ჩაზნეჩილი) ნიმუში 7. რეაქტორი 1 აღჭურვილია აქტიური / ინერტული სითხეების შესაყვანი / გამოსაყვანი უძრავი მილებით 4 და 6. პირველ სითხეს (აქტიური / ინერტული) ყოველთვის აწვდიან რეაქტორის პერიფერიაზე მილის 6 საშუალებით. ამიტომ საპაერო ყოველთვის რეაქტორის 1 ცენტრშია (მილი 4). მეორე სითხეს, როცა მისი სიმკვრივე აღემატება პირველისას, აწვდიან პერიფერიაზე მილით 6 და მაშინ პირველი სითხე გამოიღვენება რეაქტორის 1 ცენტრიდან მილით 4 და პირიქით, როცა მეორე სითხის სიმკვრივე ნაკლებია პირველის სიმკვრივეზე, მას აწვდიან რეაქტორის ცენტრში მილით 4 და პირველი სითხე გამოიღვენება რეაქტორის პერიფერიიდან მილით 6.

განვიხილოთ შემთხვევა, როცა პროცესის ხანგრძლივობა ლინზური ნიმუშის ზედაპირზე პერიფერიიდან ცენტრისაკენ მცირდება. პროცესის ხანგრძლივობის ასეთი განაწილების მიღწევა შეიძლება ორი გზით: აქტიური სითხის მოცულობის თანდათანობითი გაზრდით მბრუნავი რეაქტორის 1 პერიფერიაზე ან აქტიური სითხის (რომლითაც რეაქტორი 1 თავდაპირველად მთლიანადაა შევსებული) გამოღვენით რეაქტორის პერიფერიიდან მილით 6 რეაქტორის ცენტრში მილით 4 ნაკლები სიმკვრივის ინერტული სითხის მიწოდების შედეგად.



სურ. 1. ცენტრიფუგალურ ველში ლინზის ზედაპირზე პროცესის (ქიმიური რეაქცია/ მიმოცვლითი დიფუზია) ხანგრძლივობის რადიალური გრადიენტის შესაქმნელი მოწყობილობის პრინციპული სქემა (დიამეტრული კვეთა): 1 - ცილინდრული რეაქტორი; 2 - სახურავი; 3 - ჩოხალი; 4 - აქტიური/ინერტული სითხის შესაყვანი/ გამოსაყვანი უძრავი მილი/საპაერო; 5 - რეაქტორის ბრუნვის ღერძი; 6 - აქტიური/ ინერტული სითხის შესაყვანი/გამოსაყვანი უძრავი მილი; 7 - ლინზური ნიმუში (ა - ამონეჩილი, ბ - ჩაზნეჩილი); a - აქტიური სითხის ცილინდრული მილის კედლის სისქე; b - აქტიური სითხის ცილინდრის რადიუსი; h - რეაქტორის 1 შიდა სივრცის - ცილინდრის სიმაღლე პერიფერიაზე; K - აქტიური სითხის ცილინდრული მილის (x=a) ფუძის - სფერული ფენის სიმაღლე; K' - ინერტული სითხის ცილინდრული მილის (x=b) ფუძის - სფერული ფენის სიმაღლე; H - სფერული სეგმენტის სიმაღლე; R - ლინზური ნიმუშის რადიუსი; r - სფეროს რადიუსი, რომელსაც ეკუთვნის ლინზური ნიმუშის ზედაპირი



მბრუნავ რეაქტორში მილით 6 მიწოდებული სითხე ცენტრიფუგალური ძეგლის მოქმედებით გაიტყორცნება რეაქტორის კედლისაგან (1 ზონა) და ამოიქცევა ცილინდრული მილის ფორმას. ცილინდრული მილის ფუძე, რომელიც შეხებაშია ამოხნეკილ ლინზურ ნიმუშთან 7, წარმოადგენს სფერულ ფენას, სიმაღლით K. ცილინდრული მილის კედლის სისქეა $x = a$. აქტიური სითხის მიწოდების კვალობაზე x იზრდება 0-დან R-მდე, ხოლო K იზრდება 0-დან H-მდე. x -ზე აქტიური სითხის მოცულობის დამოკიდებულების ჩასაწერად უნდა განისაზღვროს K. შეიძლება ვაჩვენოთ, რომ როცა $x = a$, მაშინ

$$K = -(r - H) \pm \sqrt{r^2 - [R - x(t)]^2}, \quad (1)$$

სადაც r - პროცესის ხანგრძლივობაა. ადვილი მისახვედრია, რომ ფიზიკური აზრი აქვს ფესვის მხოლოდ დადებით მნიშვნელობებს. (1)-ის გათვალისწინებით აქტიური სითხის მიწოდების კანონზომიერება, რომელიც უზრუნველყოფს ამოხნეკილი / ჩაზნეკილი ლინზური ნიმუშის ზედაპირზე პერიფერიიდან ცენტრისაკენ პროცესის ხანგრძლივობის შემცირების რადიალური განაწილების შერჩეულ (ექსპერიმენტულად დადგენილ) რეჟიმს, გამოისახება განტოლებით:

$$V_{\text{აქტ}}(\tau) = \frac{1}{6} \pi \{ 6hx(\tau)[2R - x(\tau)] \pm K(\tau)[6hx(\tau) - 3x^2(\tau) + K^2(\tau)] \}, \quad (2)$$

სადაც $V_{\text{აქტ}}(\tau)$ - აქტიური სითხის მოცულობა დროის τ მომენტისათვის; $x(\tau)$ - შერჩეული (ექსპერიმენტულად დადგენილი) დამოკიდებულების τ -ის შერჩეული ფუნქცია. ამოხნეკილი ლინზური ნიმუშისათვის განტოლების მეორე წევრი უარყოფითია, ჩაზნეკილისათვის დადებითი.

პერიფერიიდან ცენტრისაკენ პროცესის ხანგრძლივობის შემცირების მეორე გზას მიმართავენ მაშინ, როცა ლაბილური (გელ-პოლიმერული) ნიმუში მბრუნავ რეაქტორში ჩამაგრებულია უძრავად [4]. აქტიური სითხის მთლიანად შეესებულ რეაქტორში მილით 4 აწვდიან ნაკლები სიმკვრივის ინერტულ სითხეს. ინერტული სითხე II ზონაში (სურ. 1) ღებულობს ცილინდრის ფორმას, რომლის რადიუსი h იზრდება 0-დან R-მდე, ხოლო ამოხნეკილ / ჩაზნეკილ ლინზურ ნიმუშთან 7 შეხებაში მყოფი ფუძე წარმოადგენს სფერულ სეგმენტს. პარალელურად, თავდაპირველად ცილინდრული ფორმის აქტიური სითხე (რომლის ფუძე სფერული სეგმენტი იყო) ინერტული სითხის მიწოდების შედეგად ღებულობს ცილინდრული მილის ფორმას, რომლის ფუძე სფერული ფენაა სიმაღლით K. ცილინდრული მილის კედლის სისქე $x = a$ მცირდება R-დან 0-მდე, ხოლო K მცირდება H-დან 0-მდე. (1)-ის გათვალისწინებით ინერტული სითხის მიწოდების კანონზომიერება, რომელიც უზრუნველყოფს ამოხნეკილი / ჩაზნეკილი ნიმუშის ზედაპირზე პერიფერიიდან ცენტრისაკენ პროცესის ხანგრძლივობის შემცირების რადიალური განაწილების შერჩეულ (ექსპერიმენტულად დადგენილ) რეჟიმს, გამოისახება განტოლებით:

$$V_{\text{ინერტ}}(\tau) = \frac{1}{6} \pi \{ [R - x(\tau)]^2 [2h \pm K(\tau) \pm H] \pm [H - K(\tau)]^3 \}, \quad (3)$$

სადაც $V_{\text{ინერტ}}(\tau)$ - ინერტული სითხის მოცულობაა დროის τ მომენტისათვის, ამავე დროს ამოხნეკილ / ჩაზნეკილ ლინზურ ნიმუშებს შესაბამება მინუს / პლუს ნიშნები.

განვიხილოთ შემთხვევები, როცა ლინზის ზედაპირზე პროცესის ხანგრძლივობა პერიფერიიდან ცენტრისაკენ იზრდება. პროცესის ხანგრძლივობის ამგვარ



რი გაზრდა ასევე შესაძლებელია ორი გზით. თავდაპირველად რეაქტორი მთლიანად შეივსება აქტიური სითხით და შემდეგ გამოიღვევება რეაქტორის ცენტრიდან (მილი 4) პერიფერიაზე (მილი 6) მეტი სიმკვრივის მქონე ინერტული სითხის მიწოდების შედეგად. ამ დროს აქტიურ სითხეს II ზონაში აქვს ცილინდრის ფორმა, მისი ფუძეა სფერული სფერმენტი სიმაღლით H. აქტიური ცილინდრის რადიუსი $x = b$ მცირდება R-დან 0-მდე, ხოლო ინერტული სითხის ცილინდრული მილის ფუძის - სფერული ფენის სიმაღლე K' იზრდება 0-დან H-მდე. შეიძლება ვაჩვენოთ, რომ როცა $x = b$, მაშინ

$$K' = -(r - H) \pm \sqrt{r^2 - x^2} \quad (4)$$

ამ შემთხვევაშიც ფიზიკური აზრი აქვს ფესვის მხოლოდ დადებით მნიშვნელობებს. ინერტული სითხის მიწოდების დინამიკა, რომელიც უზრუნველყოფს ამოხნეილი / ჩაზნეილი ლინზური ნიმუშის ზედაპირზე პერიფერიიდან ცენტრისაკენ პროცესის ხანგრძლივობის გაზრდის რადიალური განაწილების შერჩეულ (ექსპერიმენტულად დადგენილ) რეჟიმს, გამოისახება განტოლებით:

$$V_{ინერტ}(\tau) = \frac{1}{6} \pi \{ [6h \pm 3K'(\tau)] [R^2 - x^2(\tau)] \pm K^3(\tau) \} \quad (5)$$

ამავე დროს ამოხნეილ / ჩაზნეილ ლინზურ ნიმუშს შეესაბამება მინუს / პლუს ნიშნები.

პერიფერიიდან ცენტრისაკენ პროცესის ხანგრძლივობის გაზრდა მეორე მიდგომის თანახმად მიიღწევა ინერტული სითხით საცხე რეაქტორის ცენტრში მილის (4) საშუალებით ნაკლები სიმკვრივის აქტიური სითხის მიწოდებით. ამ დროს II ზონაში ცილინდრული ფორმის აქტიური სითხის რადიუსი $x = b$ გაიზრდება 0-დან R-მდე, ხოლო ინერტული სითხის ცილინდრული მილის (II ზონა) ფუძის - სფერული ფენის სიმაღლე K' შემცირდება H-დან 0-მდე. ინერტული სითხე გამოიღვევება რეაქტორის პერიფერიიდან მილით 6. აქტიური სითხის მიწოდება ისეთი კანონზომიერებით, რომელიც უზრუნველყოფს ამოხნეილი / ჩაზნეილი ლინზური ნიმუშის ზედაპირზე პერიფერიიდან ცენტრისაკენ პროცესის ხანგრძლივობის გაზრდის რადიალური განაწილების შერჩეულ (ექსპერიმენტულად დადგენილ) რეჟიმს, აღიწერება შემდეგი განტოლებით:

$$V_{აქტ}(\tau) = \frac{1}{6} \pi \{ 3x^2(\tau) [2h \pm K'(\tau) \pm H] \pm [H - K'(\tau)]^3 \} \quad (6)$$

ამავე დროს ამოხნეილ / ჩაზნეილ ლინზურ ნიმუშს შეესაბამება მინუს / პლუს ნიშნები.

ცხრილში შეჯამებულია ლინზების ზედაპირულ ფენაში გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი რადიალური გრადიენტის შექმნის ყველა განხილული ვარიანტი, მითითებულია მათი განხორციელების პირობები და ლინზურ ნიმუშებში ოპტიკური მახასიათებლების ცვლილების ტენდენცია.

ლინზის ზედაპირულ ფენაში გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი განაწილების $n=f(R)$ შექმნის ალგორითმი შემდეგში მდგომარეობს; წინასწარ ტარდება ცდები-სტრუქტურული გარდაქმნები (პოლიმერანალოგიური გარდაქმნა / მიმოცვლითი დიფუზია შემდგომი თანაპოლიმერიზაციით) სხვადასხვა სისქის ბრტყელპარალელურგვერდებიან ნიმუშებში $n=f(\xi)$ დამოკიდებულების დასადგენად; აიგება სამკოორდინატიანი გრაფიკი $n=f(\xi, m)$, სადაც m ნიმუშის სისქეა. ამ გრაფიკის საშუალებით წინასწარ მოცემულ დამოკიდებულებას $n=f(R)$

გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი რადიალური გრადიენტის შექმნა მარჯვლდი გრადიენტული, პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის/მიმოცვლითი დიფუზიისა და შემდგომი თანაპოლიმერზაციის მეთოდით

ნიმუშის ზედაპირზე პერფორაციიდან ცენტრისაკენ პროცესის (პოლიმერანალოგიური გარდაქმნის/მიმოცვლითი დიფუზიის) ხანგრძლივობის ცვლილება	სიმკვრივე, ρ		აქტუალური/რეალური სიხვედრის მაჩვენებლის თანამიმდევრობა		გრადატების მარჯვლდის ცვლილება პოლიმერის მოდიფიკაციულ ნი-მუშა პერფორაციიდან ცენტრისაკენ		აქტუალური/რეალური სიხვედრის რეჟიმი (ამოზნეულ ლინზურ ნიმუშებს შესაბამება მიწის ნიშანი, ჩვენებელ - პლუს ნიშანი)
	რეაქტივის წინააღმართი შეცვლა		რეალური ბუნური მაჩვენებლები		იზრდება	მცირდება	
	პერფორაციამდე	ცენტრში	პერფორაციამდე	ცენტრში			
<p>მცირდება</p> $\pm K' = -(r-H) + \sqrt{r^2 - [R-x^2(\tau)]}$	ρ(აქტ) > ρ(რეალ)		აქტ.	ინერტ.	n(საწვე) > n(პოლ)	n(საწვე) > n(პოლ)	$V_{აქტ}(\tau) =$ $= \frac{1}{6} \pi [6hx(\tau)[2R-x(\tau)] \mp$ $\mp K(\tau)[6R\alpha(\tau) - 3x^2(\tau) + K^2(\tau)]$
<p>იზრდება</p> $\pm K' = -(r-H) + \sqrt{r^2 - x^2(\tau)}$	ρ(აქტ) < ρ(რეალ)		ინერტ.	აქტ.	n(საწვე) < n(პოლ)	n(საწვე) > n(პოლ)	$V_{რეალ}(\tau) =$ $= \frac{1}{6} \pi [R-x(\tau)]^2 [2h \mp$ $\mp K(\tau) \mp H] \mp [H-K(\tau)]^2$
	ρ(აქტ) < ρ(რეალ)		აქტ.	ინერტ.		n(საწვე) > n(პოლ)	n(საწვე) < n(პოლ)

მიეცემა სახე τ=f(R). ნიმუშის რადიუსზე პროცესის ხანგრძლივობის დადგენილი განაწილების რეალიზაციის ტექნიკური ასპექტები აღწერილია [1-8]-ში.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი შემოსულია 15.01.2001

Л. И. НАДАРЕЙШВИЛИ
СОЗДАНИЕ ЗАДАННОГО РАДИАЛЬНОГО ГРАДИЕНТА
ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ
СЛОЕ ЛИНЗ

Резюме

Рассматривается создание регулируемого радиального градиента продолжительности структурных изменений (полимераналогичное превра-



ქვეყნის / обменная диффузия с последующей сополимеризацией) на поверхности положительных и отрицательных полимерных (гель-полимерных) линз, что с учетом соответствующего алгоритма при диафрагмировании зоны процесса обуславливает создание заданного радиального градиента показателя преломления.

L. NADAREISHVILI

FORMATION OF THE GIVEN RADIAL GRADIENT OF THE REFRACTIVE INDEX IN THE LENSES SURFACE LAYER

Summary

Formation of regulable radial gradient of structural changes duration (polymer-analogous transformation / diffusion exchange with following copolymerization) on the polymer (gel-polymer) lenses surface is discussed. This causes the creation of given radial refractive index in surface layer of polymer lenses during diaphragming of process zone according to given algorithm.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. ლ. ი. ნადარეიშვილი, ნ. ს. თოფურაძე, ვ. ნ. ახოზაძე, კ. გ. ჭავჭავაძე პატენტი №887 (4887568), საქართველო. ლინზების დამზადების ხერხი. გ. ბ. 5 (14), 1997.
2. ლ. ი. ნადარეიშვილი, ვ. ნ. ახოზაძე, კ. გ. ჭავჭავაძე პატენტი №996 (4842673), საქართველო. ბრტყელი პოლიმერული ლინზის მიღების ხერხი. გ. ბ. 7 (16), 1997.
3. ლ. ი. ნადარეიშვილი, ვ. ნ. ახოზაძე, კ. გ. ჭავჭავაძე პატენტი №997 (4843032), საქართველო. ლინზის დამზადების ხერხი. გ. ბ. 7 (16), 1997.
4. ლ. ი. ნადარეიშვილი, ვ. ნ. ახოზაძე, კ. გ. ჭავჭავაძე. პატენტი №1012 (4887585), საქართველო. ლინზის დამზადების ხერხი. გ. ბ. 9 (118), 1997.
5. Л. И. Надарейшвили, Ш. Ш. Гватуа, Н. С. Топуридзе, К. Г. Джанаридзе. Оптический журнал, С-Петербург, 1997, т. 64, №12, стр. 69.
6. ლ. ი. ნადარეიშვილი და სხვ. პატენტი № P1741 (საქართველო). პოლიმერებში გარდატეხის მაჩვენებლის დადგენილი რადიალური გრადიენტის მიღების ხერხი. გ. ბ. №7, 1999.
7. L. I. Nadareishvili, N. G. Lekishvili, K. G. Japaridze, L. M. Khananashvili. Russian Polymer News, v. 2, 3, 1997, p. 30.
8. Patent №3486808 (USA). Gradient Refractive Index Optical Lenses. D. P. Hamblen. Patented Dec., 30, 1969.
9. I. Koike, H. Hidaka, I. Ohtsuka. Applied Optics, v. 24, 1985, p. 4321.
10. В. Г. Ильин. Успехи научной фотографии, т. 23, 1985, с. 110.

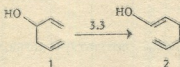
УДК 541.1:547

И. Д. ГВАЗАВА, ДЖ. А. КЕРЕСЕЛИДЗЕ

НОВЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМА ПЕРЕГРУППИРОВКИ КОУПА

Перегруппировка Коупа представляет собой превращение 1,5-диенов по схеме (3,3)-сигматропной перегруппировки, основанной на принципе сохранения орбитальной симметрии [1-3].

С целью количественного описания этого процесса квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1[4] были рассчитаны значения энтальпии (ΔH), зарядов на атомах (q_i), порядка связей (P_{ij}) и геометрических параметров 3-окси-1,5-гексадиена (1). (3,3)-сигматропная перегруппировка этого соединения, согласно работе [5], имеет вид:



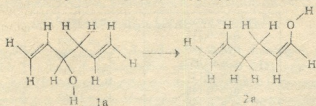
3-окси-1,5-гексадиен (1) имеет циклическую кресловидную форму [6], и для выполнения условий протекания сигматропной перегруппировки новая связывающая орбиталь должна характеризоваться максимальным перекрыванием и минимальным изгибом. Расчеты при полной оптимизации геометрии (1) показывают, что межатомные расстояния (R_{ij}) и валентные (α) и двугранные (θ) углы принимают энергетически более выгодное состояние ($\Delta H = -85,7$ кДж/моль), значения которых приведены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что молекула (1) вокруг связи C_2-C_3 повернута на $47,5^\circ$, вокруг связи C_3-C_4 - на $46,4^\circ$ и вокруг связи C_4-C_5 - на $41,7^\circ$, в результате чего расстояние между углеродными атомами C_1 и C_6 становится равным $4,0\text{\AA}$. Это ставит под сомнение возможность осуществления синхронного процесса (3,3)-сигматропной перегруппировки в исследуемой молекуле.

Таблица 1

Значения межатомных расстояний (R_{ij} , Å), валентных (α_{ijk}) и двугранных (θ_{ijl}) углов 3-окси-1,5-гексадиена

Межатомные расстояния, R_{ij} , Å	Валентные углы, $^\circ$ (α_{ijk})	Двугранные углы, $^\circ$ (θ_{ijl})
$R_{12} = 1,330$	$\alpha_{123} = 124,6$	$\theta_{1234} = 47,5$
$R_{23} = 1,495$	$\alpha_{234} = 114,3$	$\theta_{2345} = 46,4$
$R_{34} = 1,529$	$\alpha_{345} = 115,9$	$\theta_{3456} = 41,7$
$R_{45} = 1,483$	$\alpha_{456} = 124,7$	
$R_{56} = 1,331$		

Энергетически еще больше выгодна ($\Delta H = -94,1$ кДж/моль) ациклическая классическая углеводородная структура (1а):



Результаты расчетов этой структуры приведены в табл. 2.

Как видно из этой таблицы, на углеродном атоме C_3 имеется положительный заряд, что обусловлено отрицательным индукционным влиянием гидроксильного заместителя. Отрицательный индукционный эффект вызывает также уменьшение порядка связи C_3-C_4 ($P_{34} = 0,966$) по отношению к другим углеродным ординарным связям. Это послужило поводом для исследования возможности разрыва связи C_3-C_4 в результате поворота и ее дальнейшего растяжения. На основании данных расчетов в режиме координаты реакции -0_{2345} и R_{34} были построены зависимости энтальпии $-\Delta H$ и порядка связи $-P_{34}$ от угла вращения вокруг связи C_3-C_4 θ_{2345} (рис. 1) и от длины этой связи $-R_{34}$ (рис. 2) 3-окси-1,5-гексадиена (1а). Из рис. 1 видно, что при $\theta_{2345} = 245$ градусов молекула находится в одном из энергетически выгодных состояний. Именно в этом состоянии порядок связи заметно падает ($P_{34} = 0,954$), что способствует ее разрыву. При растяжении этой связи молекула возбуждается (рис. 2) и при $R_{34} = 2,80 \text{ \AA}$ энтальпия активации $\Delta \Delta H^\ddagger = 342,8$ кДж/моль. Одновременно в этом состоянии величина порядка связи резко уменьшается - $P_{34} = 0,373$ и при $R_{34} = 3,00 \text{ \AA}$, $P_{34} = 0,045$, т.е. связь полностью разрывается.

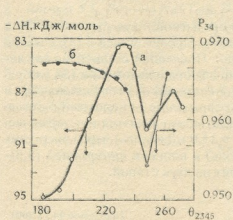


Рис. 1. Зависимость энтальпии $-\Delta H$ (а) и порядка связи P_{34} (б) от угла вращения вокруг оси связи C_3-C_4 3-гидрокси-1,5-гексадиена (1а)

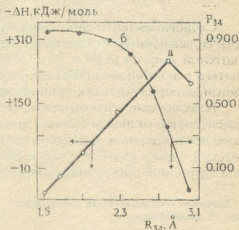
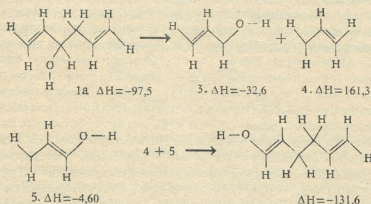


Рис. 2. Зависимость энтальпии $-\Delta H$ (а) и порядка связи P_{34} (б) от длины связи C_3-C_4 3-гидрокси-1,5-гексадиена (1а)

Значения зарядов на атомах (q_i) и порядка связей (P_{ij}) для структуры (1a)

Заряды на атомах, (q_i)	Порядки связей (P_{ij})
$q_1 = -0,212$	$P_{12} = 1,968$
$q_2 = -0,199$	$P_{23} = 0,996$
$q_3 = +0,057$	$P_{34} = 0,966$
$q_4 = -0,131$	$P_{45} = 0,996$
$q_5 = -0,148$	$P_{56} = 1,962$
$q_6 = -0,236$	

В продуктах разрыва (3) и (4) $q_3 = -0,146$, а $q_4 = -0,218$. В результате сравнения этих значений с соответствующими значениями зарядов до разрыва связи C_3-C_4 (табл. 2) можно считать, что разрыв связи имеет гомолитический характер.



Следовательно, можно ожидать образование двух радикалов (3) и (4). В дальнейшем интермедиат (3) может превращаться в (5), с малой затратой энергии ($\Delta H = 28$ кДж/моль). Последней стадией может являться рекомбинационное соединение двух радикалов (4) и (5), с образованием продукта перегруппировки 1-гидрокси-1,5-гексадиена (2a).

В заключение надо отметить, что превращение 3-гидрокси-1,5-гексадиен (1a) в 1-гидрокси-1,5-гексадиен (2a) может являться экзотермическим несинхронным процессом ($\Delta H = 35,9$ кДж/моль) через энергетический барьер ($\Delta H^\ddagger = 224,5$ кДж/моль) и вопреки синхронной (3,3)-сигматронной перегруппировки состоит из двух стадий.

კოუპის გადაჯგუფების მექანიზმის კვლევის ახალი მიდგომა

რეზიუმე

ნახევრადემპირული ქვანტუმ-ქიმიური AM1 მეთოდის გამოყენებით გათვლილ იქნა 3-ოქსი-1,5-ჰექსადიენის ენთალპიის (ΔH), ატომებზე მუხტის (q_i), ბმის რიგების (P_{ij}) და გეომეტრული პარამეტრების სიდიდეები. ნაჩვენებია იქნა, რომ კოუპის გადაჯგუფების პროცესი შეიძლება შედგებოდეს სტადიისგან: პირველი C_3-C_4 ბმის გაწყვეტის და მეორე C_1-C_6 ბმის წარმოქმნისგან.

I. GVASAVA, J. KERESLIDZE

A NEW APPROACH TO INVESTIGATION TO MECHANISM
OF COPE'S REARRANGEMENT

S u m m a r y

By means of quantum-chemical semiempirical method AM1 the values of the enthalpy (ΔH), charge of atoms (q_i), bond orders (P_{ij}) and geometrical parameters of 3-oxy-1,5-hexadiene were calculated. It was shown, that the process of Cope's rearrangement may consist of two stages: the first stage is homolitical breaking of C_3-C_4 bond and the second stage - formation of C_1-C_6 bond.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Jeferson A., Scheinmann F.* Q.Rev. Chem. Soc., 1968, 22, 391.
2. *Rhoads S.I., Raulins N.R.* Org. React., 1975, 22, 1.
3. *Woodword R.B., Hoffman R. J.* Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2511.
4. *Dewar J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 3902.
5. *Yoo H.Y., Houk K.N.* J. Amer. Chem. Soc., 1998, 120, 205.
6. *Lotz R.P., Bernal S., Boggio R.S., Herris R.O.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 3985.



УДК 541. 41

М. С. МАКАРИДЗЕ, ДЖ. А. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Д. С. ТУГУШИ

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В простых карбонильных соединениях карбонильная группа сохраняет присущие ей свойства при отсутствии значительных функциональных групп, способных изменять эти свойства. В модифицированных карбонильных соединениях значительное мезомерное и индукционное влияние на свойства карбонильной группы оказывают соседние функциональной группы.

С целью количественного описания этих факторов квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [1] рассчитаны такие физико-химические характеристики, как заряды на атомах (q) и дипольные моменты (μ) карбонильных соединений типа:



где R=H, CH₃, C₆H₅, OCH₃, OH, NH₂, Cl, Br, CN и NO₂.

На основании результатов расчетов были построены графики зависимости электронных характеристик (q, μ) от индукционных констант заместителей по Тафту (σ*) [2]. На рис. 1 приведены зависимости величины

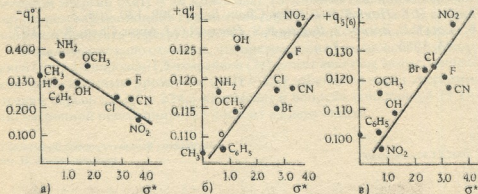


Рис. 1. Зависимость величины заряда на атомах кислорода карбонильной группы q₁ (а) и водородов метильной группы q₄^H и q₅₍₆₎^H (б, в) производных ацетальдегида от индукционных констант заместителей по Тафту -σ*.

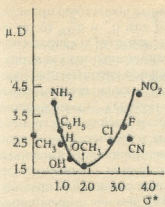


Рис. 2. Зависимость дипольного момента - $\mu(D)$ производных ацетальдегида от индукционных констант заместителей по Тафту - σ^* .

заряда - q_i атома карбонильного кислорода (а) и водородных атомов (б, в) от σ . Из построенных корреляций видно, что заряд на атоме карбонильного кислорода q_i находится в антибатной зависимости от σ , т. е. электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные уменьшают величину q_i . Для зарядов водородных атомов метильной группы - q_{H1} наблюдается симбатная зависимость от σ^* , так как они имеют положительные значения и, следовательно, электронодонорные заместители уменьшают положительный заряд, а электроноакцепторные - увеличивают. Эти линейные зависимости характеризуются удовлетворительным коэффициентом корреляции ($r=0,95$).

В отличие от зарядов зависимость дипольного момента от σ имеет параболический характер (рис. 2). Это согласуется с известным представлением о том, что зависимость дипольного момента от электронного строения молекулы характеризуется вторым порядком.

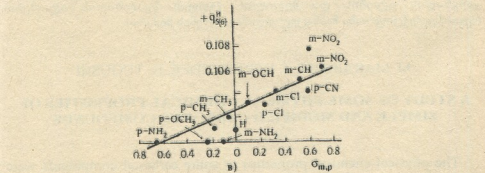
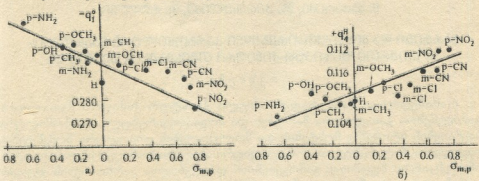


Рис. 3. Зависимость величины заряда на атомах кислорода карбонильной группы - q_1 (а) и водородов метильной группы q_{H1} и $q_{5(6)}$ (б, в) производных ацетофенона ($R=C_6H_5$) от мета- и пара- констант заместителей по Гаммету $\sigma_{m,p}$.



Для производных ацетофенона корреляционный анализ был проведен отдельно. Из рис. 3 видно, что зависимости q_4^O (а), q_4^H и $q_{5(6)}^{H(6)}$ (б, в) от пара- (σ_p) и мета- (σ_m) констант заместителей по Гаммету [3] качественно аналогичны зависимостям от σ^* . Для заряда карбонильного кислорода ацетофенона и одного из атомов водорода метильной группы наблюдается удовлетворительная корреляция ($r=0,98$), а для остальных водородных атомов она имеет приблизительный характер ($r=0,93$). Это положение указывает на региоселективность влияния заместителей на электронное свойство водородных атомов метильной группы, в частности из-за отличительного пространственного влияния атома карбонильного кислорода их протонодонорный характер не является одинаковым. Отмеченная региоселективность для ациклических карбонильных соединений проявляется в большей степени ($\Delta q_4=0,022$; $\Delta q_{5(6)}=0,039$), чем для производных ацетофенона ($\Delta q_4=0,01$; $\Delta q_4=0,008$). Это, по-видимому, объясняется пространственным расположением заместителей по отношению к реакционным центрам, в частности, к атому карбонильного кислорода и протонам метильной группы.

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили

Поступило 12.04.2001

მ. მაკარიძე, ჯ. კერესელიძე, დ. ტულუში

**მარტივი და მოდიფიცირებული კარბონილური ნაერთების
ფორმირების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა**

რეზიუმე

თანამედროვე ნახევრადემპირული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდის გამოყენებით გათვლილია მარტივი და მოდიფიცირებული კარბონილური ნაერთების ატომებზე მუხტების და მოლეკულების დიპოლური მომენტების სიდიდეები. ჩატარებულია კორელაციური ანალიზი ჩამნაცვლების ტაფტის ინდუქციური მუდმივას გამოყენებით. დადგენილია კარბონილის ჯგუფის ეანგბადის ატომის და მეთილის ჯგუფის წყალბადის ატომების რეგიოსელექციურობა ჩამნაცვლების გავლენის მიმართ.

M. MAKARIDZE, J. KERESLIDZE, D. TUGUSHI

**A STUDY OF SOME PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF
SIMPLE AND MODIFIED CARBONYL COMPOUNDS**

Summary

The physical-chemical properties of some carbonyl compounds were quantitatively described by the quantum-chemical semiempirical method AM1. The regioselectivity of the oxygen and hydrogen atoms was shown.

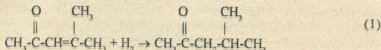
1. Dewar M. I. S., Zoebish E. G., Healy E. F., Stewart J. S. J Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 3902.
2. Пальм В. А. Успехи химии, 1961, 30, 1069.
3. Жданов Ю. А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Дону, изд-во Рост. ун-та, 1966, 470 с.



Г. Л. ДЖАПАРИДЗЕ, Т. П. ГЕГЕНАВА, Э. Ш. КЕНЧАДЗЕ,
Н. Ш. ДЖИДЖЕИШВИЛИ, М. К. ДГЕБУАДЗЕ, Д. В. КЕРКАДЗЕ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
ОКИСИ МЕЗИТИЛА В МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОИ НА
ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ ВНУТРЕННЕ-
ДИФфуЗИОННОМ ТОРМОЖЕНИИ ПРОЦЕССА**

Реакция селективного гидрирования окиси мезитила (I)



служит для получения метилизобутилкетона (II), который является ценным растворителем и находит широкое применение в разных отраслях промышленности.

В работах [1,2] изучены кинетика и механизм селективного гидрирования окиси мезитила на промышленном палладиевом катализаторе в безградиентной системе. Получено кинетическое уравнение процесса, описывающее экспериментальные данные в широком интервале изменений концентраций реагентов, степеней превращения и температуры. На основании изучения изотопного обмена дейтерия с окисью мезитила и метилизобутилкетона, а также измерений кинетических изотопных эффектов, предложена стадийная схема процесса, включающая две медленные стадии последовательного присоединения адсорбированного водорода.

Для практической реализации этого процесса, кроме установления кинетической модели, необходимо исследовать закономерности массопереноса, которые могут быть использованы и для выяснения сложных диффузионных особенностей превращения угольных продуктов при гидрировании [3].

Целью настоящей работы было изучение кинетики селективного гидрирования окиси мезитила на промышленных образцах катализатора Pd/Al₂O₃ в паровой фазе.

Экспериментальная часть

Кинетику реакции гидрирования окиси мезитила изучали проточно-циркуляционным методом при атмосферном давлении с разбавлением исходного вещества смесью азота с водородом в стеклянной цельнопаянной установке [4]. В этой же установке проводились измерения кинетических изотопных эффектов.

Смесь азота с водородом из баллона после реометра осушали силикагелем, а затем для очистки от примеси кислорода пропускали через



три последовательно соединенные колонки при температуре 250°C с медью на кизельгуре, никель-хромовым катализатором и палладием, нанесенным на силикагель. Далее эта смесь проходила через ловушки, заполненные силикагелем и охлаждаемые жидким азотом. Очищенная таким образом смесь, содержащая менее 10⁵ объемных процентов кислорода, насыщалась в двухступенчатом сатураторе парами окиси мезитила и подавалась в цикл.

Анализировались жидкие и газообразные продукты реакции. Содержание водорода в азото-водородной смеси на выходе из системы определялось методом теплопроводности после вымораживания жидким азотом органических компонентов реакции [5].

Ячейка для определения теплопроводности представляла собой стеклянный сосуд с впаянными в него молибденовыми вводами. К этим вводам приваривалась вольфрамовая проволока, сопротивление которой при температуре жидкого азота составляло 180 Ом. Определение величины сопротивления вольфрамовой проволоки, измеряемое компенсационной схемой, позволяло получать значения концентрации водорода в отходящей газовой смеси в любой момент проведения опыта. Установление стационарного состояния во время опыта определялось с помощью вышеупомянутой ячейки.

Анализ конденсата реакции селективного гидрирования окиси мезитила проводили на хроматографе ЛХМ-8МД. В качестве неподвижной фазы использовали полиэтиленгликоль на целите.

Окись мезитила подвергалась очистке на ректификационной колонке с эффективностью 30 теоретических тарелок. Ректификат содержал 7% изоокиси мезитила.

В некоторых опытах водород заменяли дейтерием с содержанием тяжелого изотопа 99,8%.

Опыты проводили в температурном интервале 50-130°C варьированием исходных парциальных давлений окиси мезитила 40,1-244,2 мм рт.ст., текущих парциальных давлений окиси мезитила P_1 , метилизобутилкетона P_{IBK} и водорода P_{H_2} 40,00-195,85, 15,40-262,56, 68,96-334,37 мм рт.ст. соответственно. Степень превращения изменялась от 0,27 до 0,9.

В работе был использован промышленный катализатор Pd/Al₂O₃ [6] с содержанием 1% палладия и размером гранул 5x8 мм, проработавший в заводских условиях 200 часов (общая поверхность которого составляла 252 м²/г, отдельная Pd - 1,6 м²/г).

Катализатор предварительно обрабатывали воздухом непосредственно в реакторе проточно-циркуляционной установки. Обжиг катализатора проводили от 50°C до 450°C с повышением температуры со скоростью 50°C в час. После постепенного охлаждения катализатор восстанавливали смесью водорода с азотом по одному часу при температурах 60, 120 и 180°C.

Для проверки постоянства активности катализатора периодически проводили опыты в одинаковых условиях, принятых за стандартные.

Из результатов хроматографического анализа реакционной смеси следовало, что среди жидких продуктов имеются только окись мезитила и метилизобутилкетон, т.е. реакция осуществлялась со 100%-ной селективностью.

В изученных условиях реакция протекала при больших линейных скоростях циркуляции. При сечении реактора $1,6 \text{ см}^2$ и скорости циркуляции 700 л/ч линейная скорость ее составляла $1,2 \text{ м/с}$. Уменьшение скорости циркуляции (при сохранении условия безградиентности) не влияло на скорость реакции. Это означает, что скорость процесса не зависела от линейной скорости циркуляции и, следовательно, внешнедиффузионные факторы не оказывали тормозящего влияния. Данный критерий являлся надежным лишь, если число Рейнольдса в изучаемой системе достаточно велико [7]. По нашим расчетам при линейной скорости циркуляции $1,2 \text{ м/с}$ число Рейнольдса достигает 100.

Согласно критерию Вейсса [8] при тормозящем влиянии внутренней диффузии не должно выполняться неравенство

$$B < 1, \quad (2)$$

где
$$B = \frac{rR^2}{3D_{\text{эфф}} C}, \quad (3)$$

r - скорость реакции, отнесенная к единице объема катализатора

R - радиус гранулы,

C - концентрация реагирующего вещества,

$D_{\text{эфф}}$ - эффективный коэффициент диффузии.

Значение $D_{\text{эфф}}$ определяли по уравнению:

$$\frac{1}{D_{\text{эфф}}} = \frac{1}{D_{\text{К1эфф}}} + \frac{1}{D_{\text{1,2эфф}}}, \quad (4)$$

где $D_{\text{К1эфф}}$ характеризует кнудсеновскую диффузию, а $D_{\text{1,2эфф}}$ - молекулярную диффузию исходного вещества в порах катализатора в атмосфере газа-разбавителя.

Поскольку радиус пор используемого нами палладиевого катализатора изменялся в пределах $300\text{--}700 \text{ \AA}$, диффузия в порах могла иметь в основном кнудсеновский характер.

Оценку $D_{\text{К1эфф}}$ и $D_{\text{1,2эфф}}$ проводили по данным [9].

При этом были получены следующие значения диффузионных коэффициентов: $D_{\text{К1эфф}} = 2,38$ и $D_{\text{1,2эфф}} = 0,0675 \text{ см}^2/\text{с}$.

Остальные величины, входящие в неравенство Вейсса при наименьшей скорости реакции, отнесенной к единице объема катализатора при 100°C , имели значения $r = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с} \cdot \text{см}^3$, $C_{\text{сн}_2\text{O}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$, $R = 0,25 \text{ см}$.

На основе этих данных получаем $B \approx 0,036$, т.е. неравенство (2) для палладиевого катализатора с размерами гранул $5 \times 8 \text{ мм}$ не выполняется.

Как видно из рис. 1, зависимость скорости реакции от температуры при проведении процесса на палладиевом катализаторе с размерами час-

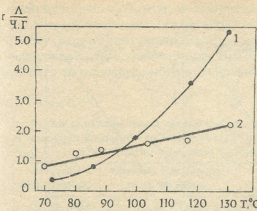


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от температуры при использовании катализатора с размерами гранул: 1 - 0,12-0,2 мм; 2 - 5-8 мм

тиц 0,12-0,2 мм является более резким, чем на образцах с размерами гранул 5x8 мм.

Известно, что имеет место равенство [10]:

$$E^* \approx 0,5E, \quad (5)$$

где E^* - энергия активации во внутренне-диффузионной области, а E - энергия активации в кинетической области.

Сравнение энергий активаций, рассчитанных нами по данным, представленным на рис. 1, указывает на выполнение равенства (5).

В работах [1,2] для выяснения механизма и соотношения

скоростей реакции гидрирования окиси мезитила измеряли кинетические изотопные эффекты. Сравнивали скорости реакции гидрирования (I) молекулярным водородом (r_H) и дейтерием (r_D) при одинаковом составе реакционной смеси (одинаковой x) в атмосфере водорода и дейтерия в интервале 75-100°С в присутствии палладиевого катализатора с размерами гранул 0,12-0,2 мм. Замена водорода на дейтерий привела к снижению скорости реакции, т.е. имел место нормальный кинетический изотопный эффект $\beta = r_H/r_D$.

При проведении этой же реакции на промышленных образцах катализатора (табл. 1) с размерами гранул 5x8 мм кинетический изотопный эффект не наблюдался.

Таблица 1

Кинетические изотопные эффекты в реакции гидрирования окиси мезитила на палладиевом катализаторе с размерами гранул 5x8 мм.

Реакция	T, °C	P_1^0 , мм рт. ст.	Степень превращения, x	r , л/чг	Кинетический изотопный эффект β
$C_6H_{10}+H_2$	90	25	0,789	0,286	1,02
$C_6H_{10}O+D_2$	90	25	0,776	0,279	
$C_6H_{10}O+H_2$	130	103	0,710	1,394	1,01
$C_6H_{10}O+D_2$	130	103	0,710	1,373	

Невыполнение условия (2), справедливость соотношения (5) и отсутствие кинетических изотопных эффектов на промышленных образцах палладиевого катализатора (при наличии этого эффекта в кинетической области) указывают на протекание процесса во внутренне-диффузионной области.

Из серии опытов, в которых изменялись скорости подачи окиси мезитила и водорода при постоянном исходном парциальном давлении (1) и температуре были построены конверсионные прямые (типичные из них

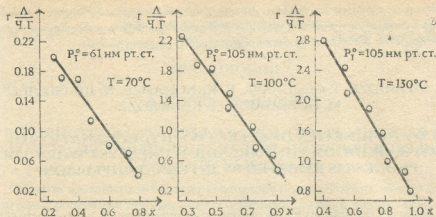
представлены на рис. 2), иллюстрирующие зависимость скорости реакции (1) от степени превращения. Из характера зависимости можно сделать вывод, что процесс не тормозится метилизобутилкетонем, т.е., по всей вероятности, значение (II) не входит в кинетическое уравнение реакции гидрирования окиси мезитила на палладиевом катализаторе с размерами гранул 5x8 мм.

Таблица 2

Зависимость скорости реакции гидрирования окиси мезитила на промышленных образцах палладиевого катализатора от объемной скорости и парциальных давлений исходных компонентов при 100°C

Начальные парциальные давления, мм рт. ст., P ₁	Объемная скорость смеси, ч	Степень превращения, x	Парциальные давления в цикле, мм рт. ст.			Скорости реакции, л/чг	
			P _I	P _{II}	P _{III}	Г _{общ}	Г _{рас.}
40,1	1935	0,850	6,3	35,7	323,6	0,169	0,168
	4524	0,680	13,3	28,3	325,1	0,318	0,345
	5931	0,626	15,5	25,9	331,3	0,387	0,367
	9086	0,527	19,5	21,7	331,5	0,491	0,511
	12885	0,450	22,6	18,5	333,3	0,595	0,593
	18203	0,377	25,4	15,4	334,4	0,706	0,671
61,3	903	0,906	6,2	59,8	302,1	0,131	0,155
	1637	0,847	10,0	55,6	302,3	0,217	0,251
	3154	0,766	15,3	49,9	305,3	0,379	0,384
	6193	0,617	24,6	39,7	313,6	0,594	0,628
	6248	0,630	23,8	40,6	311,5	0,615	0,606
	9310	0,518	33,7	36,2	316,96	0,750	0,864
	13386	0,474	30,4	30,1	317,7	0,989	0,781
19889	0,368	39,8	23,3	321,4	1,141	1,028	
105,8	1159	0,902	11,8	108,7	252,3	0,278	0,270
	2601	0,813	22,2	96,6	258,7	0,565	0,525
	4827	0,692	35,9	80,7	266,9	0,894	0,845
	7216	0,603	45,6	69,3	273,4	1,165	1,087
	10569	0,501	56,5	56,7	280,1	1,419	1,361
	22644	0,340	72,9	37,5	291,0	2,067	1,791
150,3	2454	0,787	38,2	141,1	202,3	0,745	0,783
	5838	0,614	66,3	105,5	223,3	1,384	1,428
	8016	0,524	80,1	88,2	233,8	1,622	1,765
	11990	0,432	93,5	71,1	248,7	1,975	2,124
	15448	0,384	100,3	65,5	253,3	2,265	2,306
	18998	0,359	103,8	58,1	256,0	2,604	2,391
	24723	0,293	112,8	46,8	262,8	2,766	2,635
244,2	1376	0,792	69,0	262,6	69,0	0,677	0,825
	3374	0,727	87,9	234,1	87,9	1,524	1,188
	10183	0,409	166,1	115,5	167,0	2,587	3,109
	15798	0,360	177,6	99,9	174,8	3,512	3,383
	21597	0,303	189,3	82,3	186,6	4,052	3,726
	25154	0,270	195,8	72,4	192,6	4,253	3,917

Расчетным методом было показано, что экспериментальные данные (некоторые из них приведены в табл. 2) описываются уравнением степенной формы:



ფიგ. 2. Зависимость скорости реакции (1) от степени превращения при разных температурах и исходных парциальных давлениях

$$r = k P_1^n P_{H_2}^m$$

სადა P_1 და P_{H_2} - პარციალური წნევები ოქსი მესიტისა და წყლის, n და m - მუდმივები

კინეტიკურ კონსტანტას გამოვლინებდნენ ვარიაციის n 0-დან 2-მდე და m 0-დან 1,5-მდე. როგორც ანალიზი აჩვენებს, მიღებული კინეტიკური მონაცემები საუკეთესო გზით აღწერილია $n=1$, $m=0,5$, ანუ კინეტიკური განტოლებით:

$$r = k P_1 P_{H_2}^{0,5}$$

სადა $k = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ л/ч.г. (мм. рт. ст.)}^{1,5}$.

საშუალო კვადრატული გადახრა გამოთვლილი მონაცემებისგან გამოცდის შედეგებისგან შეადგენს 1,27%.

ამგვარად, მიღებული კინეტიკური განტოლება რეაქციის სელექტიური გიდრირების ოქსი მესიტისაზე ინდუსტრიულ ნიმუშებზე კატალიზატორის $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ვაქუუმურ ფაზაში.

ინსტიტუტი უმჯობესი ქიმიისა და ელექტროქიმიის
 ი. ი. აგლაძის ანსტიტუტი

დღის 17.12.2001

ბ. ჯაფარიძე, თ. გუგუნიანი, ე. კანუაძე, ნ. ჯიჯელიანი,
 მ. ლომიძე, ჯ. მარტოვი

გეორგიის ოქსიდის სელექტიური გიდრირების კინეტიკის
 კვლევა კალადიუმის კატალიზატორის გამოყენებით
 უმჯობესი-დამუშავებისას

რეზიუმე

შესწავლილია გეორგიის ოქსიდის სელექტიური გიდრირების რეაქციის კინეტიკა კალადიუმის კატალიზატორის საწარმოო ნიმუშებზე არაგრაფიკული მეთოდით.

თოდით. დადგენილია პროცესის კინეტიკური განტოლება, რომელიც შეესაბამება ექსპერიმენტალურ მონაცემებს, მიღებულს რეაგენტთა კონცენტრაციებისა და გარდაქმნის ხარისხთა ფართო ინტერვალში ცვლილებისას.

G. JAPARIDZE, T. GEGENAVA, E. KENCHADZE, N. JJEISHVILI,
M. DGBUADZE, J. KERKADZE

**STUDY OF KINETICS OF SELECTIVE HYDROGENATION OF
MEZITIL OXIDE ON THE PALLADIUM CATALYST WHEN THE
PROCESS IS RESISTED BY INTERNAL-DIFFUSION**

Summary

Kinetics of the selective hydrogenation of mezitil oxide has been studied on the industrial specimen of the palladium catalyst by the non-gradient method. The process kinetic equation, which is in good agreement with experimental data obtained in broad interval of variation of reagent concentration and conversion level has been determined.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Джaparидзе Г. Л., Кенчадзе Э. Ш., Гегенава Т. П., Некрасов Н. В., Костюковский М. М., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, вып. 3, с. 673.
2. Джaparидзе Г. Л., Кенчадзе Э. Ш., Гегенава Т. П., Некрасов Н. В., Костюковский М. М., Киперман С. Л. Сборник препринтов Всесоюзной конференции "Химическая кинетика и катализ", 1985, 52, с. 108.
3. Уайтхерст Д. Д. Митчелл Т. О., Фаркаши М. Ожигание угля. М.: Химия, 1986, 256 с.
4. Атанас А., Андреев С. Л. Киперман. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, вып. 5, с. 184.
5. K. Daynedd. Gas analysis with thermoconductivity. London, 1939.
6. Григорьев А. А. Бергер И. И., Иванова Л. Ю. Хим. промышленность, 1971, №9, с. 40.
7. R. P. Chambers, M. Boudart. J. Catalysis, 1961, 61, 141.
8. Weiss P. V. Z. phys. chem., 1952, 11, 1.
9. Саттерфилд Ч. Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976, с. 220.
10. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979, с. 312.
11. Башикирова С. Г., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1970, т. 2, вып. 3., с. 631.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.15.194.56

В. А. ПИРЦХАЛАЙШВИЛИ

ВОЗДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЯ НА ХРОМОМАНГАНЦЕВЫЙ И ХРОМОМАНГАНЦЕВОНИКЕЛЕВЫЙ АУСТЕНИТ И НОВЫЕ НЕМАГНИТНЫЕ СТАЛИ

Области аустенитного твердого раствора весьма схожих между собой диаграмм состояния двойных систем железо-никель и железо-марганец охватывают широкий интервал концентраций, поскольку и никель и марганец являются сильными аустенитообразующими элементами [1, 2]. Однако при сопоставлении диаграмм состояния тройных систем железо-хром-никель и железо-хром-марганец предстает совершенно иная картина [3-6]. Если аустенитная область тройной системы железо-хром-никель с повышением содержания никеля непрерывно расширяется в сторону больших концентраций хрома, то в тройной системе железо-хром-марганец с увеличением содержания марганца этого не происходит, а по некоторым данным наблюдается даже сужение этой области [7,8]. Несмотря на очевидную противоречивость в оценке расположения границы между однофазной γ и двухфазной $\gamma+\alpha(\sigma)$ областями тройной системы железо-хром-марганец, этому столь важному феномену долгое время не уделялось должного внимания.

Ревизия диаграмм состояния тройной железо-хром-марганец и четверной железо-хром-марганец-никель систем, проведенная с использованием прецизионных сплавов, и построенные с помощью металлографического, рентгеновского, ферритометрического анализов, данных твердости и микротвердости изотермические разрезы (рис. 1) позволили получить однозначный ответ: в этих системах с ростом содержания марганца предельная концентрация хрома в аустенитном твердом растворе линейно снижается [8,9]. Следует подчеркнуть, что здесь выплавка прецизионных сплавов осуществлялась в инертной атмосфере, в дуговых печах с нерасходуемым вольфрамовым электродом и медным водоохлаждаемым поддоном, с дальнейшим переплавом полученных лепешек в бестигельной высокочастотной индукционной печи во взвешенном состоянии с последующим разливом расплава в медные изложницы. Тщательное перемешивание чистых порошковых металлических ингредиентов, брикетирование шихтовой смеси, избыточное давление инертного газа во время плавки, многократный переплав с переворотом слитков-лепешек, большое количество сплавов (до 200 для каждой системы), весовой контроль слитков (годными считались слитки, в которых потеря веса была не более 2-3% от веса шихты) были гарантией высокого качества сплавов по составу, а также того, что содержание углерода в сплавах не превышало 0,005 мас%.

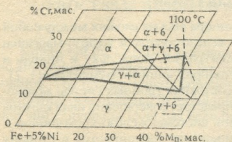
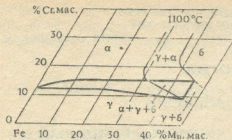


Рис. 1. Изотермические разрезы тройной Fe-Cr-Mn и псевдотройной Fe-Cr-Mn-5%Ni систем при температуре 1100°C

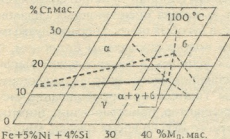
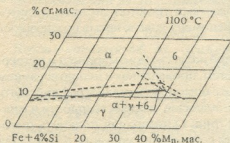
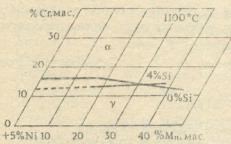
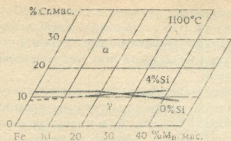


Рис. 2. Изотермические разрезы псевдотройной Fe-Cr-Mn-4%Si и псевдочетверной Fe-Cr-Mn-5%Ni-4%Si систем при температуре 1100°C

Исследование диаграммы состояния тройной системы железо-хром-марганец, проведенное на сплавах, отожженных при температурах 300, 500 и 600°C с выдержкой продолжительностью от 1000 до 3000 часов [10], а также расчеты на основе параметра M_d [11, 12], полностью подтверждают факт понижения предельной концентрации хрома в аустенитном твердом растворе с ростом содержания марганца.

Анализ этих результатов с позиции электронных конфигураций атомов [13-16] позволяет считать, что за ниспадающий характер границы предельной концентрации хрома в аустенитном твердом растворе тройной системы железо-хром-марганец, а также за низкотемпературную хрупкость марганцевого и хромомарганцевого аустенита [16, 17], ответственна одна и та же причина: наличие высокой доли направленных межатомных связей в решетке γ -твердого раствора. Вероятно, эффективным способом сокращения доли ковалентной составляющей межатомной связи в решетке аустенита должно быть легирование элементами, способными уменьшить число неспаренных электронов на $3d^5$ уровне. Очевидно, что одним из таких элементов может быть кремний, потенциал ионизации которого (45 эВ) значительно меньше такового углерода.

Изотермические разрезы псевдотройной Fe-Cr-Mn-4%Si и псевдочетверной Fe-Cr-Mn-Ni-4%Si систем несут в себе информацию, подтверждающую эту точку зрения (рис. 2). Отметим, что прецизионные сплавы для этих систем были выплавлены по вышеописанной методике.



Сопоставление изотермических разрезов при температуре 1100°C систем Fe-Cr-Mn и Fe-Cr-Mn-4%Si, а также систем Fe-Cr-Mn-5%Ni и Fe-Cr-Mn-5%Ni-4%Si (рис. 1 и 2), свидетельствует о том, что угол наклона прямых соответствующих границ предельной концентрации хрома в аустените систем Fe-Cr-Mn и Fe-Cr-Mn-5%Ni имеет отрицательное значение, тогда как в системах Fe-Cr-Mn-4%Si и Fe-Cr-Mn-5%Ni-4%Si угол этот положительный (рис. 3). Следовательно, в системах с кремнием растворимость хрома в аустенитном твердом растворе с повышением содержания марганца непрерывно возрастает, так что после 25-30% Mn границы γ -твердых растворов в этих системах располагаются над таковыми систем без кремния (рис. 3). Приведенные диаграммы служат яркой иллюстрацией эффекта восстановления

Рис. 3. Влияние 4% кремния на расположение границ между γ и $\gamma+\alpha$ областями в тройной Fe-Cr-Mn и псевдотройной Fe-Cr-Mn-5%Ni системах на примере изотермических разрезов при температуре 1100°C

кремнием аустенитообразующего воздействия марганца подавленного в тройной Fe-Cr-Mn и четверной Fe-Cr-Mn-Ni системах.

Обнаруженное явление способствовало успешной разработке высококремнистых немагнитных хромомарганцевых и хромомарганцевоникелевых сталей, не имеющих низкотемпературной хрупкости [18-20]. Ударная вязкость этих сталей при температуре жидкого водорода составляет более 3,0 МДж/м², а при комнатной температуре ее значения находятся в пределах 2,0-2,5 МДж/м², и она так же, как и пластические характеристики, в отличие от прочностных параметров, мало зависит от того, обработаны ли стали термически или же не обработаны (табл. 1).

Таблица 1

Механические свойства немагнитных криогенных сталей X51Г(20+25)Н(0+5) в закаленном, отожженном, состаренном и термически не обработанном состоянии

Температура испытаний	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KSI, МДж/м ²
20°C	730-850	350-590	50-60	50-60	2,0-2,5
-253°C	1100-1500	450-720	55-80	40-50	3,0

Установленный эффект позволил наметить обширную номенклатуру высокотехнологичных немагнитных хромомарганцевых и хромомарган-



цевоникелевых сталей с уникальными физико-механическими свойствами [21]. В свою очередь высокая жидкотекучесть этих сталей позволяет реализовать новые технологии по изготовлению прочных коррозионностойких стальных труб и других изделий (в том числе тонкий лист) способами непрерывной разливки.

Очевидно, эти коррозионностойкие стали окажут серьезную конкуренцию ныне широко используемым конструкционным сталям, превосходя последние как по прочности и пластичности, так и по надежности и долговечности эксплуатации изделий из них. Можно полагать, что высококремнистые немагнитные хромомарганцевые и хромомарганцево-никелевые, с содержанием никеля до 5%, стали станут в недалеком будущем приоритетным материалом и основным продуктом металлургии XXI века.

Институт металлургии им. Ф.Н.Тавадзе АН Грузии

Поступило 25.10.2000

3. ფირცხალაიშვილი

სილიციუმის გავლენა ქრომმანგანუმთან და ქრომმანგანუმიკელიან აუსტენიტზე და ახალი უმაგნიტო ფოლადები

რეზიუმე

დადგენილია სილიციუმის მოქმედებით, მანგანუმის, როგორც აუსტენიტის წარმოქმნელი ელემენტის "სტატუსის" აღდგენის ეფექტი, დათრგუნული სამმაგ რკინა-ქრომ-მანგანუმის და ოთხმაგ რკინა-ქრომ-მანგანუმ-ნიკელის სისტემებში.

შიდაატომური კავშირის კოვალენტური მდგენელის მაღალი წვლილი პასუხისმგებელია არა მარტო ქრომის ზღვრული კონცენტრაციის შემცირებისა აუსტენიტში, გამოწვეული მანგანუმის შემცველობის ზრდით, არამედ აგრეთვე მანგანუმიანი და ქრომმანგანუმიანი უმაგნიტო ფოლადების დაბალტემპერატურული სიმყიფისა.

სილიციუმით ლეგირება, რომელიც მკვეთრად ამცირებს აუსტენიტში შიდაატომური კავშირის კოვალენტური მდგენელის წვლილს, ფართო პერსპექტივას ქმნის ახალი კრიოგენული, დაბალაქტივირებადი და კოროზიამდებვი ქრომმანგანუმიანი და ქრომმანგანუმნიკელიანი უმაგნიტო ფოლადების შექმნისა.

V. PIRTSKHALAISHVILI

EFFECT OF SILICON ON CHROMIUM-MANGANESE AND CHROMIUM-MANGANESE-NICKEL AUSTENITE AND NEW NON-MAGNETIC STEELS

Summary

The effect of recovery by silicon in ternary Fe-Cr-Mn and quaternary Fe-Cr-Mn-Ni systems and the role of manganese as an austenite-forming element are established.



Silicon additions sufficiently decrease the share of covalence interaction in bonding in austenite.

This fact opens wide opportunities for the elaboration of new corrosion resistant chromium-manganese and chromium-manganese-nickel steels.

ՆՈՒՅՆՆԵՐՆԵՐ – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Metallurgiya, 1962, т. 2, с. 708-713, 722-729.
2. Гудремон Э. Специальные стали. М.: Metallurgiya, 1959, т. 1, с. 535-540, 599-605.
3. Кинцел А. Б., Руссел Френкс. Высокохромистые нержавеющие и жароупорные стали. М.: Metallurgiya, 1945, 473 с.
4. Коломбье Л., Гохман И. Нержавеющие и жаропрочные стали. М.: Metallurgiya, 1958, 479 с.
5. Корнилов И. И. Железные сплавы, М.: Наука, 1956, т. 3, 432 с.
6. Григорьев А. Т. Сплавы железа с хромом и марганцем. М.: Наука, 1952, 158 с.
7. Schmidt M., Legat H. Hitzebeständige Chrom-Mangan-Stähle. Archiv Eisenhüttenwesen. 1937, Bd. 10, s. 297-306.
8. Диаграммы состояния металлических систем. М.: ВИНТИ, 1986, Вып. 30, ч. 2, с. 462-465, 672-673.
9. Пирцхалайшвили В. А. Аустенитная область системы Fe-Cr-Mn-Ni. В кн.: Структура и физико-механические свойства немагнитных сталей. М.: Наука, 1986, с. 24-26.
10. Cole J. I., Gelles D. S., Hoyt J. J. Journal of Nuclear Materials, 1992. 191-194, p. 657-661.
11. Garner F. A., Abe F., Noda T. Journal of Nuclear Materials, 1988. 155-157. p. 870-876.
12. Morinaga M., Yukawa N., Ezaki H. Philosophical Magazine, A. 1985, vol. 51, No. 2, p. 223-246.
13. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970, 292 с.
14. Филлипов М. А., Литвинов В. С., Немировский Ю. Р. Стали с метастабильным аустенитом. М.: Metallurgiya, 1988, 257 с.
15. Богачев И. Н. Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы. М.: Metallurgiya, 1972, 189 с.
16. Богачев И. Н., Егорова В. Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. М.: Metallurgiya, 1973, 296 с.
17. Вольнова Т. Ф. Высокомарганцевые стали и сплавы. М.: Metallurgiya, 1988, 342 с.
18. А. С. 1451182 (СССР). Немагнитная сталь (В.А.Пирцхалайшвили и др.). Опубл. Б.И., 1989, № 2.
19. А. С. 1463794 (СССР). Немагнитная сталь (В.А.Пирцхалайшвили и др.). Опубл. Б.И., 1989, № 9.
20. А. С. 1091592 (СССР). Немагнитная сталь (В.А.Пирцхалайшвили и др.). Опубл. Б.И., 1984, № 26.
21. Патент 2121519 (РФ). Немагнитная сталь (В.А.Пирцхалайшвили). Опубл. Б.И., 1998, № 31.



УДК 621.7.044.2:[62-419.4.669.15'26'74-194]

Т. А. ПУРЦХВАНИДЗЕ, В. А. ПИРЦХАЛАЙШВИЛИ

СВАРКА ВЗРЫВОМ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДНИЩ СО СТАЛЬЮ 08Х25Г15С

Двухфазная феррито-аустенитная сталь 08Х25Г15С удовлетворяет требованиям, предъявляемым к металлу химической аппаратуры.

Коррозионные испытания показали перспективность использования этой стали во многих агрессивных средах, в том числе и в производстве сернистого натрия. По коррозионной стойкости в среде Na_2S сталь 08Х25Г15С значительно превосходит все известные хромоникелевые и хромомарганцевые стали. Это позволяет рекомендовать сталь 08Х25Г15С в качестве материала для изготовления упарочных котлов.

Упарка химически агрессивного раствора - сернистого натрия происходит в пятикотельном каскаде. Нагрев котлов осуществляется топочными газами, температура которых достигает 1000°C , при этом рабочая температура процесса упаривания составляет $\sim 200^\circ\text{C}$.

Упарочный котел представляет собой цилиндрический сварной сосуд емкостью 7 м^3 со штампованным овальным днищем диаметром 2000 мм и толщиной стенок 10 мм.

Параметры горячей штамповки обрабатывались на так называемых технологических днищах диаметром 400 мм. Эти результаты позволили определить условия для штамповки днищ большого диаметра 2000 мм. Однако во время штамповки большого днища были нарушены рекомендации и был допущен перегрев заготовки, примерно на 200° сверх допустимой температуры нагрева, что привело к значительному увеличению размера зерна. Из обрезанной кромки днища были изготовлены образцы для механических испытаний (табл. 1), которые свидетельствуют о том, что изменились некоторые показатели механических свойств штампованного днища: резко упали ударная вязкость, удлинение и возросла твердость.

Таблица 1

Механические свойства образцов штампованного днища в сравнении с основным металлом

Металл	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	КСИ, МДж/м ²	Твердость, НВ
08Х25Г15С	575-635	20,6-26,3	33,5-49,5	0,65-1,05	192-197
Штампованное днище	570	12,0	44,0	0,125	207-229

Отжиг в интервале температур $550-800^\circ\text{C}$ приводит к выделению σ -фазы, охрупчиванию стали 08Х25Г15С и образованию трещин. Это бы-



ло зафиксировано во время нарушения технологического режима эксплуатации упарочных котлов, когда перегрев металла котла произошел в результате остановки каскада, при полностью откачанном плаве и включенной газовой горелке. Однако в рабочем состоянии, когда котлы полностью заполнены раствором, перегрев не происходил вследствие хорошей теплопередачи от стенок котла к раствору.

Наиболее эффективным способом защиты монометалла от возможного перегрева является создание двухслойного конструкционного материала, в котором плакирующий слой, контактирующий с агрессивной средой, выполнен из коррозионностойкой стали, а основной, обеспечивающий необходимый уровень механических свойств, - из низколегированной стали. Использование стали 08Х25Г15С в качестве коррозионностойкого покрытия низколегированной стали дает возможность получить не только дешевый конструкционный биметаллический материал с высокой пластичностью и повышенной стойкостью в агрессивных средах, но и полностью изолировать сталь 08Х25Г15С от прямого воздействия топочных газов.

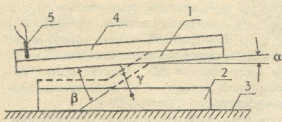


Рис. 1. Схема сварки взрывом: 1 - μεταемая пластина - сталь 08Х25Г15С; 2 - основной металл - Ст. 3; 3 - опора; 4 - взрывчатое вещество; 5 - детонатор

Для получения биметалла была выбрана сварка взрывом (рис. 1), при которой время взаимодействия свариваемых металлов чрезвычайно мало и равно нескольким микросекундам, а разогрев металла при сварке осуществляется лишь в небольшой зоне вблизи сварного шва, что исключает образование зон термического влияния [1], недопустимых для стали 08Х25Г15С.

В качестве основного металла в пакете биметалла была выбрана дешевая малоуглеродистая сталь - Ст.3. Прочность соединения после взрыва определялась испытаниями на гиб-перегиб и испытаниями на отрыв по сварному шву. Установлено, что прочность соединения слоев биметалла Ст.3+08Х25Г15С составляла 400-500 МПа, а разрыв, как правило, проходил по Ст.3 [2].

Технологическая пластичность биметалла повышается при горячей прокатке заготовок, полученных сваркой взрывом. Это объясняется тем, что при горячей прокатке снимаются остаточные внутренние напряжения, возникающие при сварке взрывом, а также завариванием микротрещин и взаимной диффузией металлов, что способствует повышению пластичности и увеличению прочности сцепления между слоями [3]. Исходя из этого биметаллический материал для опытной штамповки технологических днищ был изготовлен комбинированно, используя последовательно сварку взрывом и горячую прокатку.

Полученный взрывом пакет биметалла Ст.3+08Х25Г15С общей толщиной 30 мм (толщина стали 08Х25Г15С в пакете около 10 мм) подвергался горячей прокатке на экспериментальном станке Челябинского НИИМ-а. Нагрев под прокатку составлял 1050°С при длительности 40-45 мин. Полосы прокатанного биметалла длиной около 800 мм, шириной около 250 мм и толщиной 14-14,5 мм имели плакирующий слой из стали 08Х25Г15С толщиной 4±4,5 мм.

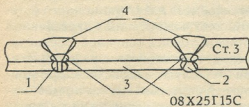


Рис. 2. Сварка полос биметалла: 1 - корень шва V-образной канавки, сварка АДС; 2 - корень шва X-образной канавки, сварка ЭДС; 3 - переходные зоны, сварка ЭДС (эл. ОЗЛ-17У); 4 - основной металл Ст. 3, сварка ЭДС (эл. УОНИ-13/55)

Заготовки для штамповки технологических днищ изготавливались сваркой встык трех полос биметалла. Сварка осуществлялась как аргонодуговая, так и электродуговая (АДС и ЭДС). Разделка кромок под сварку была V-образная и X-образная (рис. 2). Заполнение сварочных швов происходило в следующей последовательности: корень шва V-образной канавки заваривался АДС с электродом из стали 08Х25Г15С, X-образной - ЭДС электродом

ЭАФ-1МФ (Св.-08Х25Н5ТМФ). Дальнейшее заполнение обеих канавок аналогичное: переходные зоны завариваются ЭДС электродами ОЗЛ-17У (Св.-01Х23Н28МЗДЗТ), основной металл - Ст.3 полностью заваривается ЭДС с использованием электродов УОНИ-13/55.

Получены три заготовки со снятыми сварными швами с обеих сторон заготовок. Температура нагрева заготовок перед штамповкой 950-1000°С, время выдержки, равное 20-25 мин, подбирались из расчета 1,5 мин на 1 мм толщины биметалла. Штамповка технологических днищ диаметром 400 мм осуществлялась однократным нагревом. Качество сварных швов, в том числе АДС и ЭДС, до и после штамповки определялось просвечиванием при помощи дефектоскопа. Дефекты сварных швов и расслоения слоев не были обнаружены. Металлографические исследования взрывного сварного соединения выявили волнистую бездефектную структуру, подтверждающую высокое качество соединения сталей.

Использование более дешевого, прочного и экономичного двухслойного конструкционного материала Ст.3+08Х25Г15С даст значительный экономический эффект с одновременным увеличением надежности и долговечности установок, созданных из этого биметалла, не только в производстве сернистого натрия, но и во многих других сильно агрессивных средах.

**აფეთქებით შედუღება და 08X25Г15C ფოლადის შემცველი
ბიმეტალისაგან ფსკერების დაზადება**

რეზიუმე

გოგირდოვანი ნატრიუმის წარმოებისათვის შემუშავებულია ამაორთქლებელი ქვაბების დამზადების ახალი ტექნოლოგია, რომელიც ითვალისწინებს 08X25Г15C ფოლადის ფოლად 3-თან აფეთქებით შედუღებას, მიღებული ბიმეტალის გლინვას და ორფენოვანი ტექნოლოგიური ფსკერების გლინვას.

T. PURTSKHVANIDZE, V. PIRTSKHALAISHVILI

**WELDING WITH EXPLOSION AND MAKING BIMETAL BOT-
TOMS WITH STEEL 08X25Г15C**

Summary

A new technology for obtaining vaporization tanks to produce of sulphide natrium with the aid of explosion welding, rolling of the obtained bimeta from steel 08X25Г15C with steel 3 and forging of double-walled technological bottoms was worked out.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

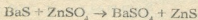
1. *Дерибас А. А.* Физика упрочнения и сварка взрывом. Новосибирск: Наука, 1972, 188 с.
2. *Пурцхванидзе Т. А., Гогичев И. И., Робакидзе М. А., Эристави А. М.* Металловедение и коррозия металлов, 1990, с. 53.
3. *Мендров Л. В.* Двухслойные коррозионностойкие стали. М.: Металлургия, 1970, 228 с.

შპს 621.357.2.538

ც. სულაბაძე, ვ. რუხაძე, ი. ჭაბუჩაძე

ბარიუმის სულფატის სინთეზის პირობების გავლენა მის ხარისხობრივ მაჩვენებლებზე

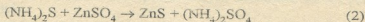
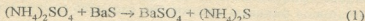
საბართველოში ბარიტული ნედლეულის მნიშვნელოვანმა მარაგმა განაპირობა ქ. ქუთაისში ლითონის ქარხნის მშენებლობა. ქარხანა დღიდან ექსპლუატაციაში შესვლისა აწარმოებდა და სადღეისოდაც განაგრძობს ნორმალური ლითონის წარმოებას. ლითონის მიღების პროცესი ქარხანაში რეალობდება ბარიუმის სულფიდისა და თუთიის სულფატის ხსნარების ურთიერთმოქმედებით



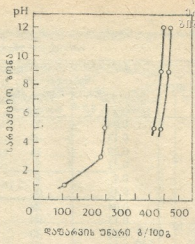
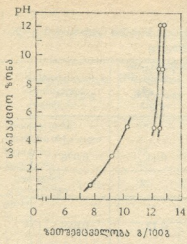
მიღებულ პროდუქტში პიგმენტური თვისებების განმსაზღვრელი თუთიის სულფიდის მოცულება ~30% შეადგენს. წარმოებაში არსებული ტექნოლოგია ვერ უზრუნველყოფს მაღალი ხარისხის ლითონის (>>30% ZnS) მიღებას. ამ მიმართულებით შემოთავაზებული ტექნოლოგიები კი მოითხოვს რიგი რთული და ენერგოტევადი პროცესების განხორციელებას [1, 2, 5, 6].

როგორც ცნობილია, ლითონი წერმოადგენს შემაღგენელი კომპოზიტების (ZnS; BaSO₄) ნარევის. ლითონის შემაღგენელი კომპონენტების ცალკე მიღებით ხდება შესაძლებლობა ვაწარმოოთ სხვადასხვა მარკის ლითონი, გამოვწვათ მხოლოდ თუთიის სულფიდი და შევამკიროთ ენერგოდანახარჯები ბარიუმის სულფატზე, რომელიც ნორმალურ ლითონში შეადგენს 70% [2, 6].

წინასწარი კვლევის შედეგების გათვალისწინებით [4] წარმოადგენილ შრომაში ლითონის კომპონენტების მიღება გათვალისწინებულია ქვემოთ მოტანილი პროცესის რეალიზაციით:



აღნიშნულ ნაშრომში მოყვანილია განსაზღვრული თვისებების მქონე ბარიუმის სულფატის სინთეზისთვის შესრულებული ექსპერიმენტული კვლევის შედეგები (რეაქცია 1). აღსანიშნავია, რომ ბლანდექსი, რომელიც გამოიყენება პიგმენტების შემავსებლად, ნაკლებადაა შესწავლილი. ბარიუმის სულფიდისა და ამონიუმის სულფატის ხსნარების ურთიერთმოქმედება ხორციელდება 50-60°C ტემპერატურაზე. პროცესის იზოთერმულობის დაცვის მიზნით სარეაქციო ქიმიური ჭიკა მოთავსებული იყო თერმოსტატში. პროცესის ტემპერატურა რეგულირდებოდა და კონტროლი ხორციელდებოდა სარეაქციო არეში მოთავსებული საკონტაქტო თერმომეტრით. პროცესი რეალიზდებოდა სარეაქციო არის



ნახ. 1. ბარიუმის სულფატის ზეთშემცველობის დამოკიდებულება სისტემის pH-ზე და მორეაგირე რეაგენტების შერევის თანმიმდევრობაზე.
 1 - $BaS \rightarrow (NH_4)_2SO_4$;
 2 - $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow BaS$;
 3 - $BaS \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4$

ნახ. 2. ბარიუმის სულფატის დაფარვის უნარის დამოკიდებულება სისტემის pH-ზე და მორეაგირე რეაგენტების შერევის თანმიმდევრობაზე.
 1 - $BaS \rightarrow (NH_4)_2SO_4$;
 2 - $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow BaS$;
 3 - $BaS \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4$

ინტენსიური მორევი (200-300 ბრ/წუ), რომელშიც მოთავსებული იყო pH ელექტროდები, რაც საშუალებას გვაძლევდა უწყვეტად გაგვესაზღვრა სინთეზის pH.

პროცესის დამთავრების შემდეგ პულპა ყოვნდება 24 საათი. პულპის გაფილტვრით მიღებულ ნარეგს ($BaSO_4$) ვაშრობდით 100-110°C. მიღებული ბარიუმის სულფატის ზეთშემცველობა და დაფარვის უნარი ისაზღვრებოდა ლითოფონის ქარხანაში დანერგილი სტანდარტის მიხედვით GOCT-8784-75. ნაწილაკების ზომას ვსაზღვრავდით ელექტრო მიკროსკოპზე.

შესრულებული ექსპერიმენტული გამოკვლევებით დადგინდა, რომ მიღებული ბლანფიქსის ფიზიკო-ქიმიური თვისებები დამოკიდებულია სისტემაში pH-ის სიდიდეზე და მორეაგირე კომპონენტების ურთიერთშერევის თანმიმდევრობაზე.

მიღებული პროდუქტის ($BaSO_4$) ზეთშემცველობა და დაფარვის უნარის მაჩვენებლები (ნახ. 1, 2) pH-ის სიდიდის ცვლილებით სარეაქციო არეში იცვლება და უმჯობესდება სისტემაში მისი შემცირებით, ასე მორეაგირე კომპონენტების შერევის თანმიმდევრობა გარკვეულ გავლენას ახდენს ბლანფიქსის ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებზე, რაც გამოწვეულია სარეაქციო არეში pH-ის სიდიდის ცვლილებით. როგორც ჩანს (ცხრ. 1) სარეაქციო არეში pH-ის სიდიდის ცვლილება გავლენას ახდენს ნაწილაკების ზომებზე, ხოლო ნაწილაკის ზომა კი განსაზღვრავს ბლანფიქსის თვისებებს, ე.ი. თუ სინთეზს ჩავატარებთ სარეაქციო არეში მუდმივი pH-ის პირობებში, მაშინ ბლანფიქსის ნაწილაკები მიიღება მონოდისპერსულთან ახლოს. ასეთ ოპტიმალურ ზომად უნდა მივიჩნიოთ 0,6-1 მკმ, რომელიც შეესაბამება pH 3-4.

¹ გამოშვები შესრულებულია pH-222,2-ით



სინთეზირებული ბლანფიქსის გრანულომეტრული შემადგენლობის დამოკიდებულება სარეაქციო არის pH-ის სიდიდებზე

pH	ნიმუშების გრანულომეტრული შემადგენლობა			ნიწილაკების საშუალო დიამეტრი, მკმ	სტანდარტული გადახრა
	ნიწილაკების დიამეტრი, მკმ	ნიწილაკების რაოდენობა	%		
12	0,04	53	46	0,11	0,076
	0,13	42	37		
	0,22	16	14		
	0,31	3	3		
	0,4	1	1		
	0,49	0	0		
10	0,04	28	20	0,13	0,053
	0,13	90	65		
	0,22	20	14		
	0,31	0	0		
8	0,09	1	1	0,24	0,071
	0,21	91	81		
	0,45	20	18		
	0,62	0	0		
6	0,09	23	23	0,37	0,23
	0,27	30	30		
	0,45	24	24		
	0,62	14	13		
	0,8	8	8		
	0,98	0	0		
	1,1	1	1		
1,34	0	0			
3-4	0,18	10	7,1	0,75	0,2
	0,73	40	28,6		
	0,82	90	64,31		
	1,25	0			
1-2	0,18	9	6,05	0,77	0,24
	0,69	65	43,62		
	0,88	70	46,98		
	1,24	4	2,68		
	1,59	1	0,7		

შემოთავაზებული პროცესის ოპტიმალური პირობების შესარჩევად კვლევის პირველ ეტაპზე რეალიზებულია 2¹ ტიპის სრული ფაქტორული ექსპერიმენტი (ცხრ. 2).

პროცესი აღწარმოებადია (კოხნერის კოეფიციენტი $G_p=0,96 < G_{opt}=0,52$) და საშუალო კვადრატული გადახრა 0,41% შეადგენს.

მიღებული მათემატიკური დამოკიდებულებების ანალიზი მიგვანიშნებს, რომ ბარიუმის სულფატის გამოსავალზე ყველა ცვლადი ფაქტორი ახდენს დადებით გავლენას. გათვალისწინებით აღნიშნულისა პროცესის ოპტიმიზაციისათვის რეალიზებულია უსწრაფესი ასვლის გეგმა (ცხრ. 3).

2⁴ ტიპის სრული ფაქტორული ექსპერიმენტის რეალიზაციის გეგმა და სათანადო ამოძახილები

ფაქტორების ნატურალური სიდიდეები		(NH ₄) ₂ SO ₄ , გ/ლ E ₁	BaS, გ/ლ E ₂	ფარდობა (NH ₄) ₂ BaS E ₃	პროცენტის ხანგრძლივობა, E ₄	ბარიუმის სულფატის გამოსავალი		
						γ თეორ., %	Y ექსპ., %	
ძირითადი დონე		50	70	1,1	10			
ვარიზების ინტერვალი		5	10	0,05	5			
ზედა დონე		55	80	1,15	15			
ქვედა დონე		45	60	1,05	5			
ცვლილების კოდ. აღნიშვნა	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄			
ეტაპი №								
1	რეალიზაციის თანმიმდევრობა	+	+	+	+	+	69,4	65,54
2		+	-	+	+	+	68,5	65,44
3		+	+	-	+	+	62,5	62,94
4		+	-	-	+	+	51,4	62,84
5		+	+	+	-	+	60,2	57,88
6		+	-	+	-	+	56,6	57,78
7		+	+	-	-	+	59,6	55,28
8		+	-	-	-	+	54,3	55,18
9		+	+	+	+	-	65,1	60,72
10		+	-	+	+	-	66,7	60,62
11		+	+	-	+	-	53,5	58,12
12		+	-	-	+	-	56,7	58,02
13		+	+	+	-	-	34,5	53,06
14		+	-	+	-	-	53,0	52,96
15		+	+	-	-	-	58,8	50,46
16		+	-	-	-	-	56,0	50,36

ცხრილი 3

ბარიუმის სულფატის სინთეზის უსწრაფესი ასელის გეგმა

ფაქტორები	(NH ₄) ₂ SO ₄ , გ/ლ E ₁	BaS, გ/ლ E ₂	ფარდობა (NH ₄) ₂ BaS E ₃	პროცენტის ხანგრძლივობა, E ₄	ბარიუმის სულფატის გამოსავალი	
					γ თეორ., %	Y ექსპ., %
აბალი ძირითადი დონეები, რეგრესიის კოეფიციენტები	100 0,05	70 1,3	1,1 3,83	20 2,41		
b ₁	0,25	13	0,19	12,05		
b ₁ × p ₁						
$\Delta = \frac{P^*}{b_1 \times p_1}$				0,8		
ვარიზების აბალი ინტერვალი	0,2	10,4	0,15	9,64		
P* = p ₁ × b ₁ × Δ						
ბიჯები						
1.	100,2	80,4	1,25	29,64	80,76	79,51
2.	100,4	90,8	1,4	39,28	98,24	98,52
3.	100,6	101,2	1,55	48,92	115,75	99,30

მიღებული შედეგები მიგვანიშნებს, რომ რეალიზებული პროცესის შემთხვევაში პირობებში ϵ_1 - 100 გ/ლ; ϵ_2 - 90,8 გ/ლ; ϵ_3 - 1,4 და ϵ_4 - 40 წთ ბარიუმის სულფატის გამოსავალი მაღალია და 98,5% შეადგენს.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქუთაისის სამეცნიერო ცენტრი შემოსულია 27.11.2001

Ц. Г. СУЛАКАДЗЕ, В. В. РУХАДЗЕ, И. Д. КАМУШАДЗЕ
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СУЛЬФАТА БАРИЯ НА
ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА

Резюме

Приводятся результаты экспериментального исследования процесса получения сульфата бария взаимодействием растворов сульфида бария и сульфата аммония.

Показано, что на величину частиц сульфата бария существенно влияет рН синтеза. Показано, что в подобранных оптимальных условиях процесса ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 100,4 г/л, BaS - 90,8 г/л, время интенсивного перемешивания пульпы - 40 мин) выход целевого продукта (BaSO_4), пригодного для получения высокопроцентного литопона, составляет 98,5%.

TS. SULAKADZE, V. RUKHADZE, I. KAMUSHADZE

INFLUENCE OF BARIUM SULPHATE SYNTHESIS CONDITIONS
ON ITS QUALITY INDEX

Summary

The results of experimental investigation in the work to obtain barrium sulphate by interaction of barium and ammonia sulfate solution are presented.

It is shown that pH of the synthesis strongly affects the size of barium sulfate particles.

It is shown that in the choosen optimal conditions of the process ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 100,4 gr/l, BaS - 90,8 gr/l, the intenssive pulp mixing time is 40 min), the yield of BaSO_4 to obtain high percent lithopon is 98,5%.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Бельский Е. Ф., Рискин М. В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974.
2. Гаприндашвили В. Н., Пуларияни Ю. И., Рухадзе В. В. Изв. АН Грузии, сер. химич., 1984, т. 10, №1, с. 57.
3. Пуларияни Ю. И., Гаприндашвили В. Н. Способ получения высокопроцентного литопона. А. С. №827510, 1981.
4. Гаприндашвили В. Н., Барабадзе Р. А., Рухадзе В. В. Способ получения литопона. А. С. №1583429, 1990.
5. Патент №938977 (ФРГ). Способ получения сульфида цинка, обладающего пигментными свойствами, 1986.
6. Горштейн А. Е., Гарон Н. Ю. Способ получения пигментного сульфида цинка. А. С. №144162 (СССР).
7. Седлочек А. М. Влияние условий осаждения на качество бланфика. Черкассы, 306/74 рсп.



К. П. БЗИАВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА Me-MeO

Композиционные материалы Ag-MeO, применяемые в электроэнергетических контакторах и выключателях малых и средних токов, производятся методами порошковой металлургии. Электрические свойства этих композитов должны отвечать следующим требованиям: низкая эрозия в условиях электрической дуги, низкая сцепляемость, низкое и стабильное контактное сопротивление, высокая электрическая проводимость.

Для обеспечения указанных требований композиционный материал должен характеризоваться соответствующим химическим составом, высокой плотностью, определенной структурой при высокой когерентности на границах фаз.

В настоящей работе представлены результаты исследования способа регуляции структуры композита типа Me-MeO с высокой когерентностью на границах фаз, на примере композита Ag-SnO₂. По имеющимся у нас данным в литературе отсутствуют публикации по вопросу относительно предложенных нами способов.

Для получения полностью спеченного композита Ag-SnO₂ необходимо такое распределение частиц оксидной фазы в объеме металла, при котором они не будут соприкасаться между собой. Это обусловлено отсутствием возможности спекания частиц SnO₂ в температурных условиях (~850°С) изготовления композита [1]. В отличие от большинства металлов, серебро можно спекать в атмосфере воздуха в связи с низкой температурой (~230°С) диссоциации его оксида [2].

Осуществление хорошего спекания металлической фазы в композите Me-MeO не является достаточным условием для контактных материалов, в особенности тех, которые работают в условиях электрической дуги. Отсутствие когерентности на межфазной границе Me-MeO будет в этом случае причиной высокой эрозионности материала. Поэтому осуществление тесной взаимосвязи на границе Me-MeO является решающим фактором, определяющим необходимое качество материала. Процесс соединения металлов с оксидами осуществим гораздо труднее, чем соединение металлов между собой. Он требует высоких температур и давлений или же других специальных условий (метализация поверхности керамики, активные добавки) [3].

Соединение металлов с оксидами в твердом состоянии в настоящее время осуществляется методами диффузионной сварки [4].

Согласно классической теории диффузионной сварки, образование прочных связей в системе Me-MeO протекает в два этапа [5].

1) образование физического контакта, определяемого пластическими свойствами металла в зоне соприкосновения,

$$\tau = \frac{A}{E}, \quad (1)$$

где τ - время возникновения физического контакта, A - скорость растекания (расползания),

$$E = Bs^n e^{\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (2)$$

где B - постоянная, s - сила нажатия, ϵ - энергия активации ;

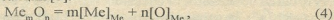
2) химическое взаимодействие фаз, которое определяется уравнением трансляции валентных связей:

$$\tau_a = \frac{1}{V_a} \cdot \frac{N_z}{N_0} e^{\frac{\epsilon_a}{kT}}, \quad (3)$$

где ϵ_a - энергия отдельной связи активации образования и движения дефектов, N_0 - количество связей в поверхностном слое, N_z - количество разрушенных связей, необходимых для образования соединений, V_a - частота колебаний собственных атомов.

Из вышеуказанных уравнений следует, что процесс соединения разных керамических материалов с металлами зависит от пластических свойств металла, химического состава керамики, температуры, давления и множества других факторов.

Согласно представленной в литературе классификации типов химических реакций, лежащих в основе процессов соединения металлов с оксидными материалами, во время диффузионной сварки серебра со SnO_2 или Al_2O_3 , либо SiO_2 на границе фаз протекает слабое химическое взаимодействие по реакции [6]:



где $\text{Me}_m \text{O}_n$ - оксид в керамике или в стекле, $[\text{Me}]_{\text{Me}}$ и $[\text{O}]_{\text{Me}}$ - твердые растворы металла и кислорода (из оксида) в свариваемом металле.

Взаимодействие по этому типу может происходить при значительной разности энергии Гиббса - энергии образования исходного оксида и оксида свариваемого металла.

Реакция (4) может быть основой для термодинамических расчетов при выполнении следующих условий: наличии хотя бы небольшой растворимости кислорода и Me исходного оксида в свариваемом металле, отсутствии изменения стехиометрического состава оксида, возможности перехода оксида, участвующего в реакции, в низшие оксиды, растворимости свариваемого металла в $\text{Me}_m \text{O}_n$ [6].

Оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 выполняют все указанные условия по отношению к серебру. Например, серебро в твердом состоянии растворяет кислород при температурах 200-900⁰С от 0,000022 до 0,041 ат.%, Sn, Al и Si образуют твердые растворы с серебром [2], кроме того, серебро не растворяется в этих трех оксидах.



Как известно, максимальное сближение атомов поверхностных слоев при диффузионной сварке осуществляется при помощи высокотемпературной пластической обработки в условиях высоких давлений [4].

Считаем, что такого же эффекта сближения можно достичь благодаря высокой активности и подвижности атомов металла, образованных в момент разложения его химического соединения. В этом случае пластическая деформация, вызывающая сближения атомов, будет заменена процессом разложения химического соединения металла на границе металлоксида. При соответствующей температуре процесса сближения атомов металла в момент их появления сблизится с атомами (ионами) поверхности оксида на такое расстояние, которое обеспечивает взаимную диффузию и образование растворов.

Именно этот способ применен в настоящей работе при получении композита Ag-SnO₂ с использованием разложения оксида серебра на границе фаз Me-MeO. Были также проведены эксперименты с применением одной из солей серебра, разложение которой велось в условиях, обеспечивающих когерентность Ag и SnO₂. В результате получены высокие электрические свойства композита, в особенности высокая эрозионная стойкость при работе образцов в условиях электрической дуги.

Для достижения структуры композита, при которой частицы оксидной фазы отделены частицами металлической фазы, решающим оказался подбор их диаметров, что при хорошем смешении порошков дает возможность избежать образование неспекаемого скелета из частиц оксидной фазы, отделяющей зерна Me, и тем самым затрудняется либо становится невозможным спекание металлической фазы, а также значительной части частиц MeO внутри скелета с частицами Me из-за отсутствия взаимного контакта.

Влияние отношения диаметров частиц Me и MeO на возможность спекания композита

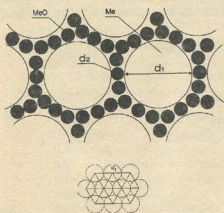


Рис. 1. Частицы оксидной фазы с диаметром d_2 однослойно покрывают поверхность частиц металла с диаметром d_1

Условием получения полностью спеченного композита (за исключением таких параметров спекания, как давление, температура и т. д.) является такое отношение диаметров частиц металла и оксида, при котором после равномерного смешения компонентов, количество частиц оксида на границах металла должно быть меньше количества частиц оксида, обеспечивающего полное однослойное покрытие поверхности металла, образуя непрерывный скелет (рис.1).

Количество шаров с диаметром d_2 , уложенных одним слоем на поверхности шара с диаметром d_1 ,

приблизительно равно $\frac{F_1}{F_2}$, где F_1 - площадь поверхности шара с диаметром

ром d_1+d_2 , F_2 - двойная площадь равностороннего треугольника со стороной, равной диаметру шара d_2 (количество равносторонних треугольников со стороной d_2 в два раза больше шаров с диаметром d_2).

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{\pi(d_1+d_2)^2}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot d_2^2} = 3,6 \cdot \left(\frac{d_1+d_2}{d_2}\right)^2 \quad (5)$$

При представленных выше количественных пропорциях шаров с d_1 и d_2 между каждыми двумя шарами с диаметром d_1 расположены 2 слоя шаров с диаметром d_2 . Следовательно, действительное количество шаров с диаметром d_2 , приходящихся на одну частицу с диаметром d_1 , должно составлять половину:

$$n=1,8 \left(\frac{d_1}{d_2}+1\right)^2 \quad (6)$$

В свою очередь, исходя из отношения суммарного объема частиц с диаметром d_1 к суммарному объему частиц с диаметром d_2 , можем определить количество частиц с d_2 , приходящихся на 1 частицу с d_1 :

$$n = \frac{1}{K} \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 \quad (7)$$

где K - отношение суммарного объема частиц с диаметром d_1 к суммарному объему частиц с диаметром d_2 .

Расчет объемного содержания частиц с диаметром d_2 , расположенных одним слоем между частицами с диаметром d_1 , для конкретных двухкомпонентных смесей с определенным соотношением диаметров

частиц $\frac{d_1}{d_2}$ был проведен следующим образом:

из уравнений (6) и (7) следует, что

$$K = \frac{0,56 \cdot a^3}{(a+1)^2}, \quad (8)$$

где $a = \frac{d_1}{d_2}$;

с другой стороны: $K = \frac{x}{y}$ и (9)

$$x+y = 100 \quad (10)$$



где x - объемное содержание (процентное) частиц с диаметром d_1 , y - объемное содержание (процентное) частиц с диаметром d_2 , расположенных однослойно между частицами с диаметром d_1 .

Следовательно,

$$y = \frac{1}{K+1} \cdot 100 \quad (11)$$

Суммируя (8) и (11), получили:

$$y = \frac{(a+1)^2}{0,56 \cdot a^3 + (a+1)^2} \cdot 100 \quad (12)$$

По формуле (12) было рассчитано процентное (объемное) содержание частиц с диаметром d_2 , заполняющих однослойно пространство между частицами с диаметром d_1 , и для отношений диаметров $\frac{d_1}{d_2}$ от 1 до

50. Расчетные данные представлены в табл. 1. Зависимость содержания частиц оксидной фазы (с диаметром d_2) (в объемных процентах) при однослойном заполнении пространства между частицами металлической фазы (с диаметром d_1) от отношений диаметров представлена на рис. 2. Выше кривой образуется непрерывный скелет из частиц MeO, окружающих Me; ниже - не наблюдается образование непрерывного оксидного скелета.

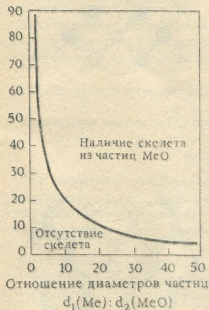


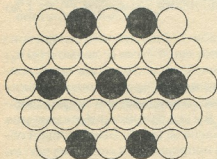
Рис. 2. Зависимость содержания частиц оксидной фазы (d_2), при однослойном заполнении пространства между частицами металлической фазы (d_1) от соотношения диаметров $\frac{d_1}{d_2}$

На основании наших рассуждений рассмотрены четыре модели распределения Me и MeO (рис. 3). Эти модели вместе с моделью, представленной на рис. 1, удовлетворяют все возможные варианты взаимного расположения частиц обеих фаз.

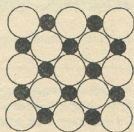
- Были приняты следующие условия:
- смесь порошков соответствует составу композита, применяемого на практике при максимальном содержании SnO_2 (15% вес; 21% по объему);
 - все частицы компонентов композита, т. е. металла и оксида, имеют форму шара с постоянными диаметрами точно определенных размеров для обоих компонентов;
 - распределение компонентов по всему объему равномерное.

Объемное содержание оксидных частиц, однослойно заполняющих пространство между частицами металла

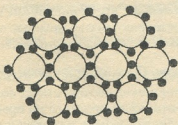
Соотношение диаметров частиц $\frac{d_1(\text{Me})}{d_2(\text{MeO})}$	1	4	5	10	20	30	40	45	50
Объемное содержание частиц с диаметром d_2 , однослойно заполняющих пространство между частицами с диаметром d_1	87,7	41,3	34,1	17,8	9,0	6,0	4,5	4,0	3,6



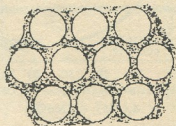
a



b



c



d

Рис. 3. Модели схемы распределения частиц смеси порошков Me и MeO (при содержании 21% об. MeO) при соотношениях их диаметров $\frac{d_1}{d_2}$, равных: а - 1; б - 1,5; в - 4; г - 45; O-Me; -MeO

Первая модель (рис. 3а). Частицы обоих компонентов имеют одина-

ковый размер: $\frac{d_1}{d_2} = 1$.

Количественное соотношение частиц будет соответствовать объемным соотношениям содержаний компонентов. Для нашего случая количество частиц металла будет примерно в 4 раза больше, чем оксида. Распределение частиц обеспечивает хорошие условия для спекания металлических частиц. При этом все оксидные частицы имеют возможность спекания с металлическими.

Вторая модель (рис. 3б). Количество частиц обоих компонентов равное.

Соотношение диаметров частиц составит $\frac{d_1}{d_2} = \sqrt[3]{\frac{V_1}{V_2}}$, где V_1 и V_2 - соответственно объемы частиц компонентов. Для этой модели соотношение диаметров составляет около 1,5.

И в этом случае обеспечены хорошие условия для спекания металлических частиц с оксидными частицами.

Третья модель (рис. 3с). Соотношение диаметров частиц обоих компонентов принято как для средних диаметров порошков, используемых в экспериментах (результаты представлены в следующем разделе):

для Ag - $d_1 = 0,8$ мкм; для SnO_2 - $d_2 = 0,2$ мкм; $\frac{d_1}{d_2} = 4$.

Количество частиц SnO_2 , приходящихся на 1 частицу Ag, составит:

$$n = \frac{1}{K} \cdot 4^3 = 17,3.$$

Для обсуждаемого случая $K=3,7$ (табл. 2), количество частиц SnO_2 на одну частицу Ag составляет 17; оксидные частицы не соприкасаются между собой. После прессовки смеси возникнут хорошие условия для спекания металлических частиц как между собой, так и с оксидными частицами.

Четвертая модель (рис. 3д). Соотношение диаметров обоих компонентов принято как для средних диаметров порошков, примененных в эксперименте (результаты представлены в следующем разделе):

для Ag - $d_1 = 9$ мкм; для SnO_2 - $d_2 = 0,2$ мкм; $\frac{d_1}{d_2} = 45$.

Количество частиц SnO_2 , приходящихся на одну частицу Ag, составит по этой модели:

$$n = \frac{1}{K} \cdot 45^3 = 24628.$$

Для нашего случая $K=3,7$ (табл. 2), а количество частиц SnO_2 на одну частицу Ag составит почти 25000.

Соотношение количества частиц компонентов в модельной смеси порошков Ag - SnO₂ в диапазоне 1-15 % вес. SnO₂

Композит	Количество частиц, приходящих на одну частицу				Коэффициент К
	Ag на SnO ₂		SnO ₂ на Ag		
	I модель	II модель	III модель	IV модель	
Ag-SnO ₂ (15%)	4:1	1:1	17:1	25000:1	3,7
Ag-SnO ₂ (10%)	6:1	1:1	11:1	15500:1	5,9
Ag-SnO ₂ (5%)	12:1	1:1	5:1	7000:1	12,5
Ag-SnO ₂ (2%)	32:1	1:1	2:1	3000:1	32,3
Ag-SnO ₂ (1%)	65:1	1:1	1:1	1500:1	65,6

Из вышесказанного следует, что для рассматриваемого состава компонента Ag - SnO₂ в первой, второй и третьей модели не образуется оксидный скелет, т.к. регулярная упаковка и количественное соотношение частиц исключают взаимный контакт частиц SnO₂. В четвертой модели образование скелета очевидно, т.к. частицы SnO₂ многослойно заполняют все пространство между частицами Ag и соприкасаются между собой.

Следует отметить, что на модели, представленной на рис. 1, также наблюдается наличие скелета, хотя распределение оксидных частиц однослойно.

Табл. 2 показывает изменение количественного соотношения частиц компонентов в зависимости от содержания SnO₂ в смеси от 1 по 15% вес.

Представленные выше рассуждения показывают, что образование скелета в композите Ag-SnO₂ (так же, как и в других композитах типа Me-MeO) зависит больше от соотношения диаметров частиц компонентов, чем от их количественных соотношений.

Следует отметить, что в реальных условиях диаметры частиц не стандартизированы, как в представленных нами моделях, и их размеры достаточно отличаются. Мельчайшие частицы при уплотнении будут заполнять пространство между большими. Кроме того, смешение компонентов никогда не будет идеальным, а во время прессовки пластические зерна Ag подвергаются деформации. Несмотря на это, применение стандартных моделей при исследовании значительно облегчает решение проблемы.

Экспериментальная часть

Проведены исследования причин образования скелета в композите Ag-SnO₂. В экспериментах использовался мелкозернистый порошок SnO₂ со средним диаметром зерна 0,2 мкм и порошок Ag со средним диаметром зерна 9,0 мкм. Путем перемешивания в метиловом спирте были приготовлены пять вариантов образцов (с разным содержанием SnO₂) - (табл. 3).

Составы смесей для исследования образования скелета SnO₂

Номер пробы	Состав композита				Коэффициент К
	Ag (% вес.)	SnO ₂ (% вес.)	Ag (% об.)	SnO ₂ (% об.)	
1	85	15	79,0	21,0	3,7
2	90	10	85,6	14,4	5,9
3	95	5	92,6	7,4	12,5
4	98	2	97,0	3,0	32,3
5	99	1	98,5	1,5	65,6

Пробы были спрессованы на гидравлическом прессе одностороннего действия, в матрице с диаметром 7,5 мм, при давлении 900 МПа. В трубчатой электрической печи в атмосфере воздуха при температуре 1100°С (выше температуры пл. серебра - 960°С) на графитовой подкладке пробы подогревались в течение 2-х минут.

Для исследований структурных и электрических свойств были приготовлены образцы композитов Ag-SnO₂ 10, изготовленных из порошков Ag и SnO₂ при разных отношениях диаметров частиц компонентов - 4 (как в модели 3в) и 45 (как в модели 3г). Образцы после прессовки были подвергнуты спеканию в камерной печи в атмосфере воздуха при температуре 830°С в течение 75 мин, т. е. в типичных условиях для спекания такого рода материалов без жидкой фазы. Образцы были приготовлены для металлографических исследований. Фотомикрография выполнена на скенинговом микроскопе при увеличении x500.

Для образцов 1 (15% вес. SnO₂) и 2 (10% вес. SnO₂) после нагревания и охлаждения не наблюдалось изменение формы. На их цилиндрической поверхности в результате вытекания небольшого количества серебра имело место образование нароста.

Образцы 3 (5% вес. SnO₂) после нагревания были частично деформированы. Почти вся нижняя поверхность цилиндров была покрыта вытекшим серебром.

Образцы 4 (2% вес. SnO₂) и 5 (1% вес. SnO₂) в горячей зоне печи превратились в овальные капли. Установлено, что после их изъятия из печи и охлаждения вся поверхность образцов была покрыта достаточно толстым металлическим слоем SnO₂.

Из приведенных выше наблюдений следует, что в случае использования указанных материалов, при содержании SnO₂ в пределах 5-15% вес. и температуре, превышающей температуру плавления серебра, образуется скелет из частиц SnO₂. Как было сказано выше, SnO₂ в условиях эксперимента не спекается. Следовательно, можно сделать вывод, что при использовании порошков указанного гранулометрического состава в спрессованных образцах Ag-SnO₂ с содержанием SnO₂ 5-15% вес. частицы SnO₂, равномерно распределенные в объеме образца, находятся в тесном контакте между собой, образуя после расплавления серебра стабильный скелет, который держится, благодаря силам адгезии и механическому сцеплению между частицами двуокиси Sn.

Жидкое серебро плохо смачивает SnO_2 . Угол смачивания ϕ в атмосфере воздуха при 1060°C составляет около 125° [7]. Несмотря на это имеет место только незначительное вытекание серебра из скелета, что можно объяснить наличием достаточно высокой адгезии жидкого серебра к SnO_2 , достигающей 540 мДж/м^2 . Это вытекает из известной формулы работы адгезии:

$$A = \gamma(1 + \cos\phi) \quad (9)$$

где A - работа адгезии, γ - поверхностная энергия жидкой фазы на границе с газовой фазой.

Поверхностная энергия жидкого серебра составляет $\sim 900 \text{ мДж/м}^2$ [8].

Следовательно, в нашем случае величина работы адгезии жидкого Ag к SnO_2 составит:

$$A = 900(1 - 0,4) = 540 \text{ мДж/м}^2$$

Частичное вытекание серебра из скелета можно объяснить преобладанием действия гравитационной силы серебра по сравнению с силами адгезии. После частичной убыли серебра эти силы уравниваются.

Как видно из экспериментов, их результаты с большой точностью согласуются с расчетными. Проведенные расчеты (табл. 1, рис. 2) показали,

что при соотношении $\frac{d_1}{d_2} = 45$ и содержании SnO_2 4% об. уже образуется

непрерывный скелет из частиц d_2 (SnO_2). Согласно эксперименту, граница образования оксидного скелета находится между Ag-SnO_2 (2%) и Ag-SnO_2 (5%), т.е. при содержании между 3 и 7,4% об. (см. табл. 1 и 3).

На рис. 4 и 5 представлены результаты металлографических исследований. На рис. 4 соотношение диаметров равняется 4 (как в модели на рис. 3в), а на рис. 5 - 45 (как в модели на рис. 3г). Видна отчетливая разница структур. В первом случае большинство частиц SnO_2 расположены отдельно, разделенные серебром и не образуют скелет. В отличие от этого, при соотношении диаметров, равном 45, между зернами

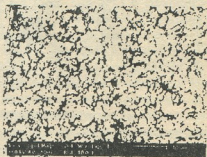
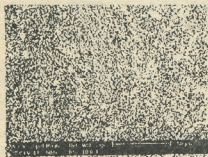


Рис. 4. Структура композита Ag-SnO_2 10, изготовленного из порошков Ag и SnO_2 со средней величиной частиц соответственно 0,8 мкм и 0,2 мкм. Шлиф нетравленный; $\times 500$

Рис. 5. Структура композита Ag-SnO_2 10, изготовленного из порошков Ag и SnO_2 со средней величиной частиц соответственно 9 мкм и 0,2 мкм. Шлиф нетравленный; $\times 500$

серебра, соприкасающимися между собой, отчетливо видны частицы SnO_2 , образующие скелет.

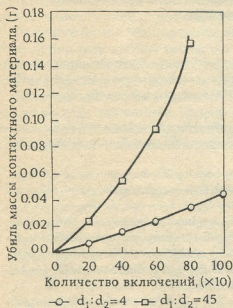


Рис. 6. Влияние структуры композита Ag-SnO₂ на их эрозию в процессе дуговой электроконтактной работы. Ток 60 А, напряжение 220 В

На специальной установке с компьютером, предназначенной для исследования стойкости к эрозии электроконтактных материалов, в Институте электрических аппаратов Лодзинского политехнического института были проведены исследования образцов из вышеуказанных композитов в процессе их электроконтактной работы в условиях образования электрической дуги при силе тока 60 А и напряжении 220 В. Описание установки и методика измерений подробно описаны в работе [9]. Результаты исследований представлены на рис. 6. Как видно, в одинаковых условиях исследований после 80 тыс. включений контакта убыль массы образцов из композита Ag-SnO₂10, изготовленного из порошков при соотношении диаметров частиц Ag к SnO₂, равном 4, в 4 раза меньше, чем образцов с соотношением диаметров 45.

Автор выражает глубокую благодарность заведующему лабораторией металлов Варшавского института технологии электронных материалов Казимиру Калишуку и сотрудникам этой лаборатории за большую помощь во время выполнения настоящей работы; профессору, доктору Лодзинского политехнического института Евгению Вальчуку - за исследования электрических свойств опытных образцов; профессору, доктору Варшавского политехнического института Яцеку Сенкаре - за ряд существенных замечаний, относящихся к настоящей статье.

Институт металлургии им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии, Тбилиси

Институт технологии электронных материалов, Варшава, Польша Поступило 19.12.2001

**Me-MeO ტიპის კომპოზიტური მასალების სტრუქტურის
წარმოქმნის კვლევა**

რ ე ზ ი უ მ ე

განხილულია Me-MeO ტიპის კომპოზიტის სრული შეცხოებისთვის საჭირო პირობები - ლითონში ოქსიდური ნაწილაკების განსაზღვრული განლაგება, ფიზიკო-ქიმიური პირობები, რომლებიც Me-MeO ფაზების საზღვარზე შეერთებას უზრუნველყოფს.

შემოთავაზებულია მეთოდი, რომელიც უზრუნველყოფს ლითონის და ოქსიდის მაღალტემპერატურულ შეერთებას მაღალი წნევით პლასტიკური დამუშავების გარეშე.

დამუშავებულია და შემოწმებულია Me-MeO კომპოზიტური მასალების დასაზღაურებელ ფენილებს ნარევეში ლითონის ნაწილაკების დიამეტრის ოქსიდის ნაწილაკების დიამეტრთან შეფერდების შერჩევის მეთოდი, რომელიც იძლევა კომპოზიტის სტრუქტურის მართვის საშუალებას. ამ მეთოდის გამოყენებით შეიძლება ისეთი კომპოზიტის მიღება, რომელშიც ოქსიდური ფაზის ნაწილაკები ერთმანეთს არ ეხება და აქედან გამომდინარე არ ჰქმნის ჩონჩხოვან სტრუქტურას, ეს კი Me-Me და, რაც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, Me-MeO ფაზების საზღვარებზე სრული შეცხოების პირობებს ჰქმნის.

აგებულია ოქსიდური ფაზის ზღვრული შემცველობის (რომლის შემთხვევაში კომპოზიტში წარმოიქმნება ოქსიდური ფაზის ჩონჩხი) ნარევის კომპოზიტების ნაწილაკების დიამეტრების შეფარდებასთან დამოკიდებულების მრუდე. ამ დამოკიდებულების თანახმად გამოთვლილი მონაცემები დიდი სიზუსტით ემთხვევა ექსპერიმენტულ შედეგებს.

უჩონჩხო და ჩონჩხიანი სტრუქტურის მქონე Ag-SnO₂ 10 კომპოზიტურ მასალისგან დაზღაურებულ საკონტაქტო ზესადებების ელექტროკონტაქტურ თვისებების შედარებითა კვლევებმა აჩვენებს, რომ ეროზიის მიმართ ელექტროკალში მუშაობისას უჩონჩხო მასალის სიმტკიცე ჩონჩხიანი მასალის სიმტკიცეს რამდენჯერმე აღემატება.

K. BZIAVA

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURE FORMATION
OF Me-MeO TYPE COMPOSITE MATERIALS**

Summary

The conditions of complete sintering of oxide-metal composite material were investigated: physical and chemical condition pattern of oxide particles provide flawless junction on phase boundaries.

A technique is offered which provides high-temperature sintering of oxide and metal particles without plastic processing under high pressure.

The technique of selection of the ratio of diameters of metal and oxide particles of initial powders is developed and checked, which allows struc-



ture control of composite materials. With the help of this technique the production of a composite is possible, in which oxide particles do not touch each other and do not form skeletal structure. It provides complete metal-metal sintering and, which is more important, metal-oxide phase boundaries.

The curve for the limiting oxide content (above which a continuous oxide skeleton may appear) versus the relation of particle diameters of the mixture components is derived. The calculations based on this dependence with high accuracy reproduced the obtained experimental results.

The comparative investigation of electrocontact properties of Ag-SnO₂ composite with and without skeletal structure has shown that the erosive resistance in an electrical arc of coatings without oxide skeleton was several times higher than those of coatings with oxide skeleton.

УДК 621.372.6 - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *T. Kimura, S. Snada, J. Yamaguchi.* Mater. Sci., 1989, 24 (1), 220-226.
2. *A. Shunk Francis.* Constitution of binary Alloys. Second Supplement. McGraw-Hill Book Company, 1973.
3. *M. G. Nicolas.* Joining of Ceramics. Chapman and Hool, 1990.
4. *Н. Ф. Казаков.* Диффузионная сварка материалов. М.: Машиностроение, 1976, 6.
5. *B. Izycki, J. Godziemba-Maliszewski, S. Piwowar, T. Wierzchon.* Zgrzewanie dyfuzyjne. Wydawnictwo Nauk-Techn., Warszawa, 1974.
6. *Р. Ф. Мусин, Г. В. Конюшков.* Соединение металлов с керамическими материалами. М.: Машиностроение, 1971, 73.
7. *Mickiewicz, M. Czepelak.* Rudy, Metale, 1994, R39, №7, 179-184.
8. *B. J. Keene.* International Materials Reviews, 1993, v. 38, №4, 183.
9. *E. Walczuk.* Proc. 38. IEEE Holm Conference, Philadelphia, 1992, 1-16.



E. KORKOTASHVILI, V. GAPRINDASHVILI,
M. MIKELADZE, O. JAOSHVILI

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY OF BLANFIX PRODUCTION

Barium sulfate blanfix - is one of major production barium salts. It has rather a wide field of application. It is used both as a filler and a pigment [1-5].

Blanfix found wide application in medicine due to its chemical inertness and ability to absorb X-ray. For years blanfix has been used as a roentheno-contrast agent to examine stomach and other human organs as well as to cure prostatic adenoma [6-9].

High-purity blanfix feasible for medical purposes in its physico-chemical indices should meet the following requirements [10]:

Acid soluble compounds, % max	0,15
Moisture, % max	0,1
Chloride, % max	0,015
Water soluble sulfates, % max	0,015
Iron, % max	0,003
Heavy metals, % max	0,001

The above-mentioned preparation should be highly dispersed and able to form colloids in order to facilitate its application during X-ray examination. In particular, it should not require long thermal and mixer treatment.

In the present work the result of experimental investigations on production of highpurity blanfix are given.

The mechanism of formation of various heavily-soluble salts, including barium salts, is a complex physico-chemical process. As is known, during precipitation an adsorption onto the precipitate surface takes place.

Blanfix was obtained by interaction of soluble barium salts and sulfate-ion containing solution in water with different sequence of introduction of the reacting solutions into the reactor:

- sulfate-ion containing solution is added to barium chloride solution;
- barium chloride solution is added to sulfate-ion containing solution;
- reacting components are introduced into the reactor simultaneously.

In the synthesis of barium sulfate with initial reagents a wide range of compounds is used.

In the present work the following components were tested as initial reagents: sodium, potassium and ammonium sulfates (chemically pure), sulfuric acid (chemically pure) and of water soluble barium salts - barium chloride (chemically pure).

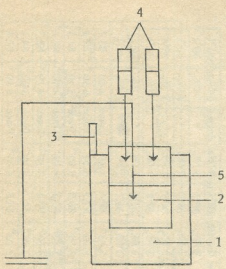


Fig. 1 - Thermostat; 2 - Reactor; 3 - Contact thermometer; 4 - Burette-dosimeter; 5 - Mechanical mixer.

The experiments were performed according to the following method: mixing of the reacting solutions in the reactor took place at different temperatures (from room temperature to 80°C), under atmospheric pressure. For the process to be isothermal the reactor was placed into a thermostat. Temperature and process control was performed by means of a contact thermometer.

The process proceeded under constant mixing by a mechanical mixer. The pulp was being mixed for 0,5 hour, then settled for 2 hours whereupon a settling rate was measured.

The pulp was filtered and the blanch residue was washed first with hot distilled water acidificated with muriatic acid and then with hot distilled water up to pH 7.

The washed residue was dried at 120°C in a drying chamber for 24 hours. The dried residue dispersed in a porcelain jar.

To study each reagent parallel experiments with the above-mentioned sequence of reagent mixing were carried out.

In the obtained blanch residue the Ba^{2+} and SO_4^{2-} ion content was determined according to [11-12], while that of Na^+ , K^+ , NH_4^+ and Cl^- ions - with the ionometer И120.1 made in the Design Bureau "Analitpribor".

The experiments showed that of three sequences of introduction of the reacting solution into the reactor the best option was addition of barium chloride to a sulfate-ion containing reagent solution.

Under the action of sodium potassium sulfates on barium chloride (Tables 1, 2) the yield, i.e. blanch, was relatively low and accounted for 85-88%. The temperature effect in the range of 30-80°C on the blanch yield was negligible with an exception of the yield drop by 2-3% in the temperature range 40-50°C. Here an increase in the SO_4^{2-} and Cl^- ion content was observed. The concentration of these ions in the system increases with an increase amount of introduced Na_2SO_4 and K_2SO_4 .

Better results for the blanch yield and for the content of chloride-and sulfate ions therein were achieved during realization of $BaCl_2+(NH_4)_2SO_4$ and $BaCl_2+H_2SO_4$ systems (Tables 3, 4). In the tested temperature range the blanch yield was, respectively, 30-92% and 97-98%. At the same time the SO_4^{2-} and Cl^- ion content decreased considerably. It should be mentioned that the product obtained in the $BaCl_2-H_2SO_4$ system does not contain Ba^{2+} ions and the obtained blanch is feasible for medical purposes.

The effect of the molar ratio of the reacting substances and temperature on the blafix yield and degree of purity

Temperature	Molar ratio of the reacting substances															
	BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,3				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,5				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,7			
	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %
20°C	5·10 ⁻⁴	Trace	5·10 ⁻⁴	85,2	4·10 ⁻⁴	none	5·10 ⁻⁴	87,3	6·10 ⁻⁴	none	3·10 ⁻⁴	85,5	5·10 ⁻⁴	none	4·10 ⁻⁴	88,3
30°C	5·10 ⁻⁴	Trace	5·10 ⁻⁴	87,5	4·10 ⁻⁴	-	5·10 ⁻⁴	88,3	7·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	84,4	4·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	86,5
40°C	5·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	84,6	3·10 ⁻⁴	-	6·10 ⁻⁴	86,5	5·10 ⁻⁴	-	4·10 ⁻⁴	87,3	4·10 ⁻⁴	-	4·10 ⁻⁴	85,5
50°C	3·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	82,7	4·10 ⁻⁴	-	6·10 ⁻⁴	83,6	5·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	88,3	6·10 ⁻⁴	-	5·10 ⁻⁴	84,3
60°C	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	90,2	5·10 ⁻⁴	-	4·10 ⁻⁴	85,1	4·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	87,8	6·10 ⁻⁴	-	4·10 ⁻⁴	87,1
70°C	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	88,3	2·10 ⁻⁴	-	5·10 ⁻⁴	85,3	4·10 ⁻⁴	-	4·10 ⁻⁴	85,9	5·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	87,8
80°C	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	88,4	2·10 ⁻⁴	-	5·10 ⁻⁴	85,2	6·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	88,2	4·10 ⁻⁴	-	4·10 ⁻⁴	88,6

Table 2

The effect of the molar ratio of the reacting substances and temperature on the blafix yield and degree of purity

Temperature	Molar ratio of the reacting substances															
	BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,3				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,5				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,7			
	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %
20°C	5·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	83,6	5·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	85,4	4·10 ⁻⁴	Trace	6·10 ⁻⁴	85,4	5·10 ⁻⁴	Trace	6·10 ⁻⁴	83,3
30°C	4·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	82,3	3·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	83,5	3·10 ⁻⁴	Trace	5·10 ⁻⁴	87,3	6·10 ⁻⁴	Trace	6·10 ⁻⁴	82,4
40°C	4·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	87,8	3·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	84,7	4·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	86,8	5·10 ⁻⁴	Trace	5·10 ⁻⁴	84,5
50°C	3·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	82,7	3·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	83,6	2·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	82,3	4·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	82,2
60°C	1·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	82,9	2·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	86,9	3·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	90,1	3·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	82,7
70°C	2·10 ⁻⁴	Trace	1·10 ⁻⁴	83,3	2·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	82,4	3·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	84,2	3·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	84,1
80°C	3·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	83,2	3·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	82,5	3·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	84,8	4·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	83,4

The effect of the molar ratio of the reacting substances and temperature on the blaxif yield and degree of purity

Temperature	Molar ratio of the reacting substances															
	BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,3				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,5				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,7			
	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %
20°C	2·10 ⁻⁴	none	2·10 ⁻⁴	90,2	2·10 ⁻⁴	none	3·10 ⁻⁴	93,2	1·10 ⁻⁴	none	3·10 ⁻⁴	95,3	2·10 ⁻⁴	none	3·10 ⁻⁴	96,2
30°C	1·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	88,7	2·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	92,4	2·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	97,4	2·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	96,7
40°C	1·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	92,2	1·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	92,7	2·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	95,8	3·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	97,9
50°C	3·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	92,5	1·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	94,2	2·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	96,3	3·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	95,9
60°C	2·10 ⁻⁴	-	1·10 ⁻⁴	90,2	1·10 ⁻⁴	-	1·10 ⁻⁴	94,1	3·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	98,1	2·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	97,3
70°C	2·10 ⁻⁴	-	1·10 ⁻⁴	92,4	2·10 ⁻⁴	-	1·10 ⁻⁴	96,8	1·10 ⁻⁴	-	3·10 ⁻⁴	96,1	2·10 ⁻⁴	-	1·10 ⁻⁴	98,5
80°C	1·10 ⁻⁴	-	1·10 ⁻⁴	92,7	1·10 ⁻⁴	-	1·10 ⁻⁴	96,3	1·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	98,4	1·10 ⁻⁴	-	1·10 ⁻⁴	97,4

Table 4

The effect of the molar ratio of the reacting substances and temperature on the blaxif yield and degree of purity

Temperature	Molar ratio of the reacting substances															
	BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,3				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,5				BaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ 1:1,7			
	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl-	yield, %
20°C	4·10 ⁻⁴	Trace	5·10 ⁻⁴	89,1	5·10 ⁻⁴	Trace	5·10 ⁻⁴	87,1	5·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	90,5	5·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	91,5
30°C	4·10 ⁻⁴	Trace	5·10 ⁻⁴	89,5	3·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	87,5	5·10 ⁻⁴	Trace	5·10 ⁻⁴	92,1	4·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	91,2
40°C	5·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	88,3	5·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	88,4	4·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	90,7	3·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	90,3
50°C	3·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	86,8	3·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	87,1	3·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	89,6	3·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	89,5
60°C	4·10 ⁻⁴	Trace	4·10 ⁻⁴	90,2	3·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	90,5	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	90,2	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	89,9
70°C	4·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	89,4	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	92,7	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	92,3	2·10 ⁻⁴	Trace	2·10 ⁻⁴	93,3
80°C	4·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	90,8	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	92,4	2·10 ⁻⁴	Trace	3·10 ⁻⁴	92,5	1·10 ⁻⁴	Trace	1·10 ⁻⁴	92,1



When ammonium sulfate is used as a precipitating agent in the amount of 0,05 mol higher than theoretically estimated, the obtained product according to the analysis, contains free Ba^{2+} ions, therefore the resulting blanfiks does not meet the requirements of pharmacopoeia.

The effect of a type of the precipitating agent, optimal concentration of the initial substances, temperature, sequence of introduction of the reacting solutions into the reactor as well as of the molar ratio of the reacting components on the precipitant purity degree and particle sizes (2-10 μm) has been studied.

Of the tested substances the best results was obtained in the experiments, where sulfuric acid was used as a sulfate-ion containing reagent. The obtained precipitant exhibits high degree of purity (see Table 3), is finely dispersed, and its yield accounts for 95%.

Barium sulfate obtained by this method, conforms the requirements of pharmacopoeia. This preparation can be used for medical purposes, in particular, in X-ray diagnostics.

Department of Experts and Crime Detection
of the Ministry of State Security of Georgia
R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry
and Electrochemistry Georgian Academy of Sciences

Received 22.11.2001

ე. კორკოტაშვილი, ვ. ბაჟინდაშვილი, მ. მიქელაძე, ო. ჯაოშვილი

ბლანფიქსის მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება

რეზიუმე

ჩატარებულია სამუშაო მაღალი ხარისხის სისუფთავის, სამედიცინო დანიშნულების მქონე ბლანფიქსის მისაღებად. შესწავლილია დამლექავის ტიპის ტემპერატურის, მორეაგირე კომპონენტების შერევის თანამიმდევრობის, მათი მოლარული თანაფართობის გავლენა ნალექის სისუფთავის ხარისხზე და ნაწილაკების ზომეზე. მიღებულია მაღალი ხარისხის სისუფთავის ბლანფიქსი ნაწილაკების ზომებით 2-10 მკმ. აღნიშნული პრეპარატი რეკომენდირებულია რენგენოსკოპიაში გამოსაყენებლად.

Е. Д. КОРКОТАШВИЛИ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ,
М. Ш. МИКЕЛАДЗЕ, О. А. ДЖАОШВИЛИ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЛАНФИКСА

Резюме

Проведена работа по получению бланфикса высокой степени чистоты, предназначенного для медицинских целей. Изучено влияние типа осадителя, температуры, последовательности введения в реактор реагирующих компонентов, их молярного соотношения на степень чистоты



и размеры частиц осадка. Получен бланфикс с высокой степенью чистоты и размерами частиц (2-10 мкм), который рекомендован для использования в рентгеноскопии.

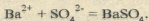
ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. *N. Frumina, N. Goryunova, S. Eremenka* Analytical chemistry of barium. Ser. - Analytical chemistry of elements, M.: Nauka, 1977.
2. *Osata Yasukiro, Fudzi Syasin.* A pressure sensitive capillary material. Pat. 57-176191. Japan.
3. *Paris Darell J.E.I.* Du font de Nemours and Co. USA Pat. 4499620. Appl. 2.03.84 - 5854. Polyamide films.
4. *A. Romanov, V. Trisio, V. Chirikov.* Moskow Technical Inatitute. A method of production of a composition for anticorrosive coating. Auth. Cert. 1616937, USSR. MKI'S 09 D7/14 5/08/ 127/08 #461707/23-05. Appl. 30.11.88. Publ. 30.12.90. Bul. №48.
5. The results of microblanfix application in high-quality varnish-and-paint materials. 1986. 176. №4173.654.656.658.
6. *P. Gerasimov.* Kemerovo Medical Institute. Appl. 30.11.79. №28862848-28-13. A roentgenococtract agent. Published in Bull. of Inven. 1982, №34 MKI A61 K 49/04.
7. A roentgenocontrast agent based on barium sulfate for large intestine examination. MKI. A61K 49/04 #63-236272. Appl. 22.09.88. Publ. 26.03.90. 3(2)-1990-34-C, 147-155. Japan.
8. *V. Lokhoded, V. Plechev.* Development of a technology of roentgenocontrast balls for small intestine diagnostics. Pharmacy 1991-40, №2, pp 65-66.
9. *Kowalski R.* Pat. №2639829, France, 1990.
10. Pharmacopocia of the USSR. M.: Medicine, 1969.
11. *J. Fritz, G. Shenk.* A quantative analysis. M.: Mir, 1978, pp. 45-50.
12. *T. Akhmetov.* Chemistry in the technology of barium compounds. M.: Chemistry, 1974, p. 6.
13. Registration Certificate №-00027 10.02.95; Pharmacological Committee of Ministry of Health, Republic of Georgia.

მ. მიმინოვნილი, მ. კორკოტაშვილი, ვ. ბაზრინაშვილი,
 მ. მიქელაძე, ო. ჯაოვნილი

მაღალი ხარისხის სისუფთავის ბარიუმის სულფატის რენტგენოფაზური ანალიზი

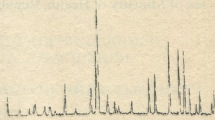
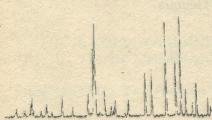
ბარიუმის სულფატის წარმოების ტექნოლოგია მრავალი ათეული წელიწადი დამუშავებულია და მისი გამოყენების არეალი საკმაოდ ფართოა. ბარიუმის სულფატის - ბლანფექსის სინთეზი დამყარებულია კლასიკურ რეაქტივზე:



ბლანფექსის ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები გამოყენების სფეროს მიხედვით უნდა აკმაყოფილებდეს გარკვეულ მოთხოვნებს. ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა სამედიცინო თვალსაზრისით გამოსაყენებელი მაღალი სისუფთავის ბარიუმის სულფატის მიღება და მისი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების შესწავლა. აღნიშნული მიმართულებით გამოსაყენებელი ბარიუმის სულფატი უნდა გამოირჩეოდეს მაღალდისპერსულობით და ნაწილაკების კარგად ჩამოყალიბებული სტრუქტურით. ყოველივე ეს განპირობებულია იმით, რომ რენტგენოდიფრაქციური კვლევების დროს პრეპარატი უნდა იყოს ავადმყოფისათვის ადვილად მისაღები და, რაც მთავარია, მის ნაწილაკებს გააჩნდეს რენტგენის სხივების კარგი შთანთქმის უნარი.

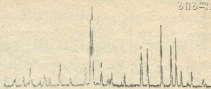
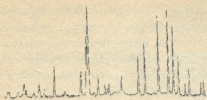
როგორც [1] იყო აღნიშნული, მაღალი ხარისხის სისუფთავის მქონე ბარიუმის სულფატი შესაძლებელია მიღებული იქნეს ბარიუმის ქლორიდისა და გოგირდმჟავას ურთიერთქმედებით გარკვეული პირობების დაცვისას, ხოლო მისი სტრუქტურის შესასწავლად ტექნიკურ უნივერსიტეტთან არსებულ სტრუქტურული კვლევის რესპუბლიკურ ცენტრში ჩატარებულ იქნა აღნიშნული ტექნოლოგიით მიღებული ბარიუმის სულფატის რენტგენოფაზური ანალიზი.

შესადარებლად აღებულ იქნა ამერიკული წარმოების ("SOL-O-CUP") ბარიუმის სულფატი, რუსული წარმოების ("Сульфат бария для рентгеноскопии") ბარიუმის სულფატი და ქიმიური რეაქტივი ბარიუმის სულფატი (მარკ.ა.დ.ა.).



ნახ. 1. ამერიკული წარმოების BaSO_4 -ის დიფრაქტოგრამა

ნახ. 2. რუსული წარმოების BaSO_4 -ის დიფრაქტოგრამა



ნახ. 3. ჩეენს მიერ მიღებული BaSO₄-ის დიფრაქტოგრამა

ნახ. 4. ქიმ. რეაქტივ BaSO₄-ის დიფრაქტოგრამა

ექსპერიმენტის ჩასატარებლად გამოყენებულ იქნა ვზენილის ე.წ. დებაი-შერერის მეთოდი. დიფრაქტოგრამები მიღებულია HZG-4 ტიპის (გერმანული წარმოების) ავტომატური დიფრაქტომეტრის გამოყენებით. გადაღება მიმდინარეობდა უწყვეტი გადაღების პირობებში. სიბრტყეთაშორის მანძილების (d) უფრო მეტი სიზუსტით დადგენისათვის გადაღება ვაწარმოვეთ სკანირების პირობებშიც. უწყვეტი გადაღების დროს მიღებულ დიფრაქტოგრამებზე (ნახ. 1-4) შერჩეული იქნა მაქსიმუმების კუთხური ინტერვალები, ხოლო შემდეგ პროგრამა MEAS 2-ის გამოყენებით სკანირებით გადაღებულ იქნა საკვლევი ობიექტების დიფრაქტოგრამები.

ცხრილი

რენტგენოფაზური კვლევის შედეგები

№	2θ მიზრულების კუთხე				სიბრტყეთაშორის მანძილი (d), ნმ				ფარდობითი ინტენსივობა (I/I ₀)			
	საგვ. ნომ.	ამერკ. წარმ.	რუს. წარმ.	ქიმ. რეაქტ.	საგვ. ნომ.	ამერკ. წარმ.	რუს. წარმ.	ქიმ. რეაქტ.	საგვ. ნომ.	ამერკ. წარმ.	რუს. წარმ.	ქიმ. რეაქტ.
1	20,21	20,11	20,37	20,01	0,4277	0,4414	0,4241	0,4317	35	30	33	40
2	20,59	20,54	20,74	20,49	0,4191	0,4325	0,4167	0,4217	27	36	36	39
3	22,69	22,89	23,05	22,81	0,3778	0,3884	0,3754	0,3793	35	48	43	49
4	23,7	23,65	23,8	23,69	0,3652	0,3761	0,3637	0,3654	26	32	32	38
5	25,01	24,97	25,21	24,81	0,3465	0,3566	0,3436	0,3492	39	44	44	59
6	26,1	25,97	26,38	25,68	0,3322	0,3431	0,3287	0,3375	53	100	75	83
7	27,0	26,95	27,1	26,71	0,3213	0,3308	0,3201	0,3247	64	72	64	95
8	28,9	28,88	29,01	28,79	0,3005	0,3091	0,2995	0,3017	70	96	86	91
9	31,81	31,63	31,8	31,62	0,2738	0,2829	0,2738	0,2753	47	59	61	69
10	33,19	32,88	33,29	32,75	0,2633	0,2724	0,2618	0,2661	44	55	62	59
11	36,42	36,28	36,47	36,15	0,2401	0,2476	0,2398	0,2417	28	34	36	43
12	39,01	38,87	39,01	38,72	0,2247	0,2317	0,2246	0,2262	26	34	37	38
13	39,68	39,59	39,78	39,51	0,2209	0,2277	0,2205	0,2219	28	29	33	36
14	41,15	40,88	41,19	40,73	0,2137	0,2207	0,2132	0,2155	33	38	48	44
15	42,83	42,73	42,94	42,73	0,2056	0,2102	0,2049	0,2055	100	94	100	100
16	43,27	43,03	43,39	43,21	0,2033	0,2116	0,2029	0,2037	63	75	87	75
17	44,31	44,11	44,4	44,1	0,1989	0,2053	0,1985	0,1998	28	40	43	48
18	47,43	47,17	47,42	47,14	0,1866	0,1927	0,1865	0,1876	24	29	33	32
19	49,21	49,12	49,28	49,21	0,1802	0,1855	0,1799	0,1801	41	40	46	51
20	52,42	52,18	52,39	52,01	0,1699	0,1753	0,1699	0,1711	26	31	35	38
21	53,39	53,19	53,2	53,05	0,1669	0,1722	0,1675	0,1679	25	26	30	31
22	54,72	54,59	54,7	54,41	0,1633	0,1681	0,1633	0,1640	23	24	31	33
23	55,23	54,92	55,01	54,76	0,1619	0,1671	0,1624	0,1631	30	37	42	38
24	56,35	56,18	56,38		0,1587	0,1637	0,1588		24	28	34	
25	60,42	60,69	60,49		0,1491	0,1534	0,1486		32	36	44	



ექსპერიმენტის პირობები: როგორც უწყვეტი, ასევე სკანირებით გადაღება მოვახდინეთ CuK_{α} გამოსხივების პირობებში ნიკელის ფილტრის გამოყენებით ანოდური ძაბვა $U = 20$ კვ, ანოდური დენი $I = 15$ მა, იმპულსების თვლის დიაპაზონი $D = 3 \cdot 10$ იმპ/წმ, დროის მუდმივა $\tau = 3$ წმ, გონიომეტრის მოძრაობის სიჩქარე - 1 გრად/წთ წყვეტილი გადაღების შემთხვევაში სკანირების კუთხური ბიჯი $\Delta\theta = 0,05$, იმპულსების თვლის ხანგრძლივობა $t = 2$ წმ.

ოთხივე საკვლევი ნიმუშისათვის მიღებული შედეგები - მოზრუნების კუთხის (2 θ), სიბრტყეთაშორის მანძილის (d) და ფარდობითი ინტენსივობის (I/h) მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში.

ჩვენს მიერ მიღებული, ასევე ამერიკული, რუსული წარმოების ბარიუმის სულფატის და ქიმიური რეაქტივის BaSO_4 -ის დიფრაქტოგრაფების შედარებამ აჩვენა, რომ ოთხივე ნიმუშისათვის სიბრტყეთაშორის მანძილის (d) და ფარდობითი ინტენსივობის (I/h) მნიშვნელობები დაახლოებით იდენტურია. მიღებული შედეგები ადასტურებს, რომ ჩვენს მიერ წარმოებული ბლანფიქსს გააჩნია კარგად ჩამოყალიბებული სტრუქტურა, რაც ლიტერატურულ მონაცემებზე დაყრდნობით [3] საშუალებას გვაძლევს ვივარაუდოთ საკვლევი ობიექტის მაღალი ხარისხის სისუფთავეზე აღნიშნულის დადასტურება კვლევის ქიმიური მეთოდების შედეგები [1].

დისპერსულობის ხარისხის განსაზღვრისათვის ჩვენს მიერ მიღებული ბარიუმის სულფატი (შესაბამისი ნებართვების საფუძველზე) გამოცდილ იქნა თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის ექსპერიმენტალური და კლინიკური მედიცინის სამედიცინო-კვლევით ინსტიტუტში №2 საავადმყოფო-პოლიკლინიკურ გაერთიანებაში, აკ. ნ. ყიფშიძის სახ. რესპუბლიკურ ცენტრალურ კლინიკურ საავადმყოფოში. მათ დასკვნებში აღნიშნულია, რომ პრეპარატი ადვილად ექვემდებარება დამუშავებას ანუ არ საჭიროებს ხანგრძლივ ტემპერატურულ ზემოქმედებას და მიქსერის გამოყენებას. ეს ადასტურებს პრეპარატის მაღალდისპერსულობას (2-10 მკმ), რასაც ითვალისწინებს [4]-ის მოთხოვნები.

საქართველოს სახელმწიფო უმწიროების სამინისტროს საექსპერტო-კონინოლისტიკური სამმართველო, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი, საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტთან არსებული სტრუქტურული კვლევის რესპუბლიკური ცენტრი.

შემოსულია 12.11.2001

Э. Б. МИМИНОШВИЛИ, Е. Д. КОРКОТАШВИЛИ,
В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, М. Ш. МИКЕЛАДЗЕ,
О. А. ДЖАОШВИЛИ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СУЛЬФАТА БАРИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Резюме

С целью установления кристаллической структуры бланфикса, предназначенного для рентгеноскопических обследований, проведен его рентгенофазовый анализ. Установлено, что препарат имеет хорошо сформированную структуру и соответствует требованиям фармакопеи.

ROENTGENOPHASIC ANALYSIS OF HIGH-PURITY DEGREE BARIUM SULPHATE

Summary

X-ray phase analysis of Blanfix, intended for X-ray inspection has been carried out an, in order to establish a crystal structure. It was found that the preparation has a well formed structure and corresponds to the requirements of pharmacopoeia.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. ე. კორკოტაშვილი, მ. მიქელაძე, ო. ჯაოშვილი. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2002, ტ. 28, №3-4, გვ. 340-345.
2. ა. შველაშვილი, ე. მიმინოშვილი, თ. ვარდოსანიძე. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის პრაქტიკული სახელმძღვანელო. თბილისი: განათლება, 1991, 173 გვ.
3. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978.
4. Фармакопея СССР. М.: Медицина, 1969.



ative "Chkaduashi", Zugdidi region (Georgia). Besides, a mixture of the above mentioned rocks with poultry manure (Zeonak) was used as a fertilizer. The scheme of the carried out experiments is given below:

Scheme of Experiments

№	Variants	Clinoptilolite (t/ha)	Phillipsite (t/ha)	Marl (t/ha)
1	Control I background (without fertilizers)	-	-	-
2	Control II with fertilizers	N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ (kg/ha)	N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ (kg/ha)	N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ (kg/ha)
First set of experiments				
3	Soil+appropriate rocks	5,0	5,0	5,0
4	Soil+appropriate rocks	10,0	10,0	10,0
5	Soil+appropriate rocks	15,0	15,0	15,0
6	Soil+appropriate rocks	20,0	20,0	20,0
Second set of experiments				
7	Soil+Zeonak	10,0	10,0	10,0
8	Soil+Zeonak	20,0	20,0	20,0
9	Soil+Zeonak	30,0	30,0	30,0
10	Soil+Zeonak	40,0	40,0	40,0

The soil in this region is essentially represented by red soil for which the acidic reaction (pH=4.5) and poor fertility due to a small content of nutritional elements are characteristic.

Of zeolite-containing rocks clinoptilolite-containing tuffs from Dzegvi deposits (Eastern Georgia) and phillipsite-containing rocks from Shukhti deposits (Western Georgia) with a high content of basic mineral were used in the work [5].

The marl deposits are widely represented in the Zugdidi region and since 1910 have been used to grow maize, even on infertail soils typical for this region. An increase in fertility is observed during 9-10 years [6].

All the experiments were carried out in the field conditions on field plots of 14 m² in four replications. The total area of plots where the experiment was carried out was 1680 m².

After proper treatment the above-mentioned finely divided (0,5-1 mm) rocks as well as their mixtures with poultry manure were applied into soil by ploughing. The experiment was performed in two sets. In the first set of experiments only rocks were applied into soil. In the second set of experiments a mixture of rocks with poultry manure, the co-called bioorganic fertilizer Zeonak, was applied.

The first set of experiments respectively for clinoptilolite-containing tuffs, phillipsite-containing rocks and marl was carried out in six variants (altogether eighteen variants). In a similar way the second set of experiments was performed. The first and second variants were control variants, i.e. objects for comparison. In the first variant maize was grown in pure soil (absolute background) and in the second variant mineral fertilizers were applied in terms of N₉₀P₉₀K₉₀ kg/ha (i.e. 273 kg of ammonium nitrate, 500 kg of calcium superphosphate and 143 kg of potassium chloride). In the third-sixth

variants clinoptilolite-containing tuffs (phillipsite-containing rocks and marl) were applied on each plot by ploughing in the amount of 5, 10, 15 and 20 t/ha. In the seventh-tenth variants a mixture of the above-mentioned rocks with poultry manure in the ratio of 1:1 in the amount of 10, 20, 30, 40 t/ha was applied.

Sowing of maize (*Zea mays* L), "Ajametis tetri" variety, was carried out on 4 June 2001. Harvesting took place on 3 November 2001.

In the present work the results of the investigation of the effect of the above-mentioned materials on maize grain and green mass yield and on some technological indices of maize are presented. A problem of maize root development under influence of rocks and their mixtures with poultry manure is also considered.

The part of results were subjected to mathematical and statistical treatment to determine the least significant difference (LSD) and the relative accuracy of the experiment ($S\bar{x}\%$) [7].

Results and Discussion

In Table 1 the data on maize grain yield in terms of centner/ha averaged over four replications as well as relative indices of changes in the yield in percentage terms compared to the first and second variants are given [8].

Table 1

Influence of some rocks and their mixture with poultry manure on maize grain yield in centner/ha for 2001

Variants	Clinoptilolite-containing tuffs			Phillipsite-containing rocks			Marl		
	Yield	Yield gain		Yield	Yield gain		Yield	Yield gain	
		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II
		%	%		%	%		%	%
First	24,3	-	-39,8	25,5	-	-39,3	25,0	-	-39,5
Second	40,4	63,3	-	42,0	64,7	-	41,3	65,2	-
First set of experiments									
Third	40,1	65,0	-0,7	41,9	64,3	-0,2	40,2	60,8	-2,7
Fourth	42,2	73,7	4,5	44,1	72,9	5,0	43,2	72,8	4,6
Fifth	42,9	76,5	6,2	45,7	79,2	8,8	44,0	76,0	6,5
Sixth	43,6	79,4	7,9	48,4	89,8	15,2	46,8	87,2	13,3
Second set of experiments									
Seventh	45,6	87,6	12,96	48,2	89,0	14,8	47,5	90	15,0
Eighth	48,0	97,5	18,8	51,8	103,1	23,3	50,4	101,6	22,0
Ninth	49,3	102,9	22,0	55,4	117,3	31,9	54,7	118,8	32,4
Tenth	51,3	111,1	27,0	69,0	131,4	40,5	58,2	132,8	40,9
LSD _{0,5} -centner/ha	1,5			2,5			1,0		
S $\bar{x}\%$	1,04			1,8			1,04		

The data of the first set of experiments show that application of both zeolite-containing rocks and marl into soil has significant effect on the increase in maize grain yield and in a number of cases this effect is even stronger than that of mineral fertilizers. So, clinoptilolite-containing tuffs increase the maize grain yield by ~8%, phillipsite-containing rocks - by ~15% and marl - by 13% as compared to maize yield obtained on field plots, where mineral fertilizers were used in doses complying with agrotechnical require-



ments. This positive effect, first of all, might be attributed to liming of soils with high acidity due to the influence of rocks. Phillipsite-containing rocks have the strongest effect on maize yield, which might be due to the structure of this mineral providing the rhizosphere of this culture both with optimal water and air regimes and may be with a favourable microbial soil landscape.

The second set of experiments indicates that in all variants application of a combination of the above-mentioned rocks and the poultry manure has stronger effect on the yield of this culture as compared to mineral fertilizers. In this case with increasing doses of Zeonak applied into soil the maize yield also increases significantly. So, when clinoptilolite-containing tuffs are used as a base, 40 tons of this fertilizer increase the maize yield by 27% in the case of phillipsite-containing rocks and marl - approximately by 40-41%, compared to the effect of mineral fertilizers. This identical influence of phillipsite-containing rocks and marl may be due to some experimental error.

To determine the share of the poultry manure effect against the background of rocks, the maize grain yields of the sixth and eighth variants were compared, i.e. where the equal amount of rocks (20 t/ha) was used.

The difference in maize grain yield between the sixth and eighth variants is, respectively: for clinoptilolite-containing tuffs - 4.4 centner/ha, for phillipsite-containing rocks - 3.4 centner/ha and for marl - 3.6 centner/ha. When only rocks are used, the grain yield increases, respectively by 19.3, 23.9 and 21.8 centner/ha. Thus, the increase in maize grain yield is essentially due to zeolite-containing rocks and marl.

Profitability of maize growing is determined by the grain output of ear corn mass in percentage terms.

We determined this index as the average over ten ear corns selected from each experimental plot. The obtained data are presented in Table 2.

Table 2

Influence of some rocks and their mixture with poultry manure on maize grain yield of ear corn mass in percentage terms (%)

Variants	Clinoptilolite-containing tuffs	Phillipsite-containing rocks	Marl
First	80,0	80,2	80,2
Second	80,4	80,6	80,4
First set of experiments			
Third	80,2	80,2	80,2
Fourth	81,0	80,8	80,8
Fifth	81,2	81,4	81,0
Sixth	81,4	81,6	81,2
Second set of experiments			
Seventh	81,8	82,0	82,2
Eighth	82,8	83,0	82,8
Ninth	83,0	84,0	83,6
Tenth	85,0	86,0	85,6

The table shows that application of zeolite-containing rocks and marl as well as their mixture with poultry manure into soil increases maize grain yield, especially when the mixture of these rocks with poultry manure is used. In all cases with increasing doses of rocks and their mixtures with poultry manure the maize grain yield is 85-86% per ear corn. In the former Soviet Union this index varied within 75-85%.

Accordingly, with an increase in the yield of maize grain mass per ear corn the ear corn cob mass decreases and is, on the average, 18-23%. In our case this index decreases from 20 to 14% under the influence of rocks and their mixtures with poultry manure.

According to literary data [2], the mean maize ear corn mass is 250-300 g. However, in our experiments this value is significantly decreased and varies within 131-190 g. This might be connected with the maize variety and with some soil and climatic factors. Application of zeolite-containing rocks and marl and their combination with poultry manure increases slightly the ear corn mass. It reaches its highest value in the tenth variant (Table 3) and is roughly by 38-40% (180-190 g) higher against the second variant.

Table 3

Influence of some rocks and their mixture with poultry manure on the mean maize ear corn, g (for ten ear corns)

Variants	Clinoptilolite-containing tuffs			Phillipsite-containing rocks			Marl		
	Mean ear corn mass	Change in ear corn mass		Mean ear corn mass	Change in ear corn mass		Mean ear corn mass	Change in ear corn mass	
		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II
		g	%		g	%		g	%
First	117,0	0,0	-10,5	117,5	0,0	13,3	117,2	0,0	-12,0
Second	130,8	11,0	0,0	135,5	15,3	0,0	133,2	13,7	0,0
First set of experiments									
Third	128,0	9,4	-2,1	132,3	12,6	-2,4	130,2	11,7	-2,3
Fourth	138,0	18,6	6,1	140,5	19,6	3,7	139,7	19,2	4,9
Fifth	141,2	20,7	8,0	142,5	21,3	5,2	141,9	21,7	6,5
Sixth	144,0	23,1	10,1	148,8	26,6	9,8	146,4	24,9	9,9
Second set of experiments									
Seventh	150,0	28,2	14,7	155,0	31,9	14,4	152,5	30,1	14,5
Eighth	160,0	36,8	22,3	166,0	41,3	22,5	163,0	39,0	22,4
Ninth	170,5	45,7	30,4	138,0	57,5	31,4	174,3	48,7	30,9
Tenth	180,8	54,5	38,2	190,0	61,7	40,2	185,4	58,2	39,2

The mass of 1000 seeds is another important technological index, since, when sowing large heavy weight seeds, heavier yields are always obtained as compared to sowing light weight seeds. Generally, this value depends on the culture variety, climatic conditions, soil, agrotechnical level, particularly on predecessors in crop rotation and fertilizers [2]. On the average, the mass of 1000 maize grains is 210-300 g. In our case (Table 4) it is shown that application of rocks alone makes it possible to obtain heavy weight maize grains,

on the average, of 450-460 g, which is by 7-12% higher than the results obtained in the second variant.

Even more impressive results were obtained when a mixture of rocks and poultry manure was used. The highest index was observed with the use of a mixture of phillipsite-containing rocks and poultry manure - a mass of 1000 maize grains is equal to 580 g, i.e. by 61% and 38% higher than that of maize grown in soil both with and without mineral fertilizers (Table 4).

Table 4

Influence of some rocks and their mixtures with poultry manure on the maize grain mass (1000 grains), g (the average over four replications)

Variants	Clinoptilolite-containing tuffs			Phillipsite-containing rocks			Marl		
	Mass of 1000 grains	Change in the mass (1000 grains)		Mass of 1000 grains	Change in the mass (1000 grains)		Mass of 1000 grains	Change in the mass (1000 grains)	
		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II
	g	%	%	g	%	%	g	%	%
First	380,0	0,0	-12,5	360,0	0,0	-14,2	350,0	0,0	-14,6
Second	400,0	14,3	0,0	420,0	16,7	0,0	410,0	17,1	0,0
First set of experiments									
Third	400,0	14,3	0,0	380,0	5,6	-9,5	390,0	11,4	-5,0
Fourth	400,0	14,3	0,0	400,0	11,1	-4,8	410,0	17,1	0,0
Fifth	450,0	28,6	12,5	430,0	19,4	2,4	440,0	25,7	7,3
Sixth	450,0	28,6	12,5	450,0	25,0	7,1	460,0	31,4	12,2
Second set of experiments									
Seventh	400,0	14,3	0,0	440,0	22,0	4,8	420,0	20,0	2,4
Eighth	450,0	38,6	12,5	480,0	33,0	14,3	470,0	34,3	14,6
Ninth	500,0	42,9	25,0	540,0	50,0	29,0	520,0	48,6	26,8
Tenth	550,0	57,1	37,5	580,0	61,1	38,1	570,0	62,9	39,0

Due to the high content of nutritional matter, maize is believed to be one of the best concentrated stock feed, especially during pig and bird fattening. Silage made of stover is the best feed for horned cattle and pigs. 100 kg of such silage contains up to 36 feed units.

In Table 5 below the data on maize productivity as to green mass (leaves, culms) depending on the variants of the experiment are given.

From the first set of experiments it is clear that when using rocks alone the highest maize green mass yield is recorded only on the plots enriched with phillipsite-containing rocks. It exceeds the maize yield on all the rest plots, where mineral fertilizers were used.

Application of phillipsite-containing rocks in amounts of 20 ton/ha increases the maize green mass yield by 43.0%, while application of mineral fertilizers - only by 31.5% against that of maize green mass obtained on the plots without mineral fertilizers (absolute background). Actually, identical results are obtained with clinoptilolite-containing tuffs and marl, but they are somewhat exceeded in efficiency by phillipsite-containing rocks.

Influence of some rocks and their mixtures with poultry manure on maize green mass productivity in centner/ha for 2001

Variants	Clinoptilolite-containing tuffs			Phillipsite-containing rocks			Marl		
	Yield	Yield green mass		Yield	Yield green mass		Yield	Yield green mass	
		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II
		q/ha	%		%	q/ha		%	%
First	98,8	0,0	-9,7	99,5	0,0	-23,9	99,2	0,0	-17,8
Second	109,5	10,8	0,0	130,8	31,5	0,01	120,0	21,2	0,0
First set of experiments									
Third	120,9	22,4	10,4	128,6	29,3	-1,7	124,8	25,8	3,8
Fourth	123,4	25,0	12,7	135,2	35,9	3,4	129,3	30,3	7,6
Fifth	130,5	32,1	19,2	140,3	14,0	7,3	135,4	36,5	12,6
Sixth	135,0	36,6	23,3	142,4	43,0	8,9	138,7	39,8	15,4
Second set of experiments									
Seventh	133,4	35,0	21,8	145,1	45,8	10,9	139,0	40,4	15,9
Eighth	141,6	43,3	22,3	150,4	51,2	15,0	146,0	47,2	21,5
Ninth	145,2	47,0	32,0	154,8	55,6	18,3	150,0	51,2	24,8
Tenth	150,0	51,8	37,0	161,3	62,1	23,3	155,7	57,0	29,5
LSD _{0,5} =centner/ha	6,9			2,9			10,1		
S _x %	2,38			0,98			3,5		

The results of the second set of experiments show that the effect of the combination of phillipsite-containing rocks and poultry manure on the maize green mass yield is most pronounced. So, 40 ton/ha of this fertilizer increases the maize green mass yield nearly up to 160.0 centner/ha, while in the control it is ~99.0 centner/ha (absolute background) and 130.8 centner/ha (control with fertilizers). Marl and clinoptilolite-containing tuffs and their combination with poultry manure have somewhat less influence on the maize green mass yield. However, all of them are more efficient in their effect on the maize green mass yield than mineral fertilizers.

The root system of plants is the main factor in productivity of agronomical plants. At present the root system is known to have the following four functions: 1. Moisture uptake, 2. Supply with nutritional matter, 3. Plant fixation in soil and 4. Participation in the process of hormonal plant growth regulation. So, development of a powerful root system facilitates the growth and development of agronomical plants and hence their yield.

It is known from literary sources [4] that application of zeolite-containing rocks into soils protects the root system from physical, climatic and biological stresses which in a number of cases depress and inhibit the growth of plants.

In Table 6 the results of the influence of the investigated materials on development of the maize root system, in particular of the spur root are presented. It is shown that application of mineral fertilizers into soil increases the spur root length by 35-40%, only of rocks - by 84-88% and of a mixture of rocks with bird manure - by 100.00-111.0% compared to that of the spur root of maize grown in pure soil. Probably, this effect is due to the favourable water permeability regime in the plant rhizosphere as well as to reduced weed germination.



Influence of some rocks and their mixtures with poultry manure on development of the maize root system (the average over four replications)

Variants	Clinoptilolite-containing tuffs			Phillipsite-containing rocks			Marl		
	Spur root length	Change in the length		Spur root length	Change in the length		Spur root length	Change in the length	
		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II		against variant I	against variant II
	cm	%	%	cm	%	%	cm	%	%
First	25,0	0,0	-37,5	26,0	0,0	-25,7	25,5	0,0	-32,9
Second	40,0	60,0	0,0	39,0	34,0	0,0	38,0	49,0	0,0
First set of experiments									
Third	35,0	40,0	-12,5	35,0	34,6	0,0	36,0	41,2	-5,3
Fourth	40,0	60,0	0,0	40,0	53,8	14,3	41,2	61,6	8,4
Fifth	45,0	80,0	12,5	46,0	76,9	31,4	45,5	78,4	19,7
Sixth	47,0	88,0	17,5	48,0	84,6	37,1	47,5	96,3	25,0
Second set of experiments									
Seventh	40,0	60,0	0,0	45,0	73,1	28,1	43,0	68,6	13,2
Eighth	45,0	80,0	12,5	48,0	84,6	37,1	46,5	82,4	22,4
Ninth	48,0	92,0	20,0	52,0	100,0	48,6	50,0	91,1	31,6
Tenth	50,0	100,0	25,0	55,0	111,0	57,1	53,0	98,8	39,5

Thus, the obtained results indicate that some qualitative and quantitative maize indices can be increased without using mineral fertilizers by application of zeolite-containing rocks as well as of the local domestic raw material - marl. Its deposits are perfectly represented in the region where field experiments on maize growing were carried out. It is shown that the effect of application of the combination of zeolite-containing rocks and marl with poultry manure on maize yield exceeds substantially that of mineral fertilizers on maize productivity in local conditions.

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

Agricultural Co-operative "Chkadushi" Zugdidi region, Chadushi village Received 27.09.2001

ბ. ბუჯაჯიანი, მ. ჭარაგა, თ. ანდრონიკაშვილი, ბ. ცინცაძე

სიმიონის მოსავლიანობის მატების შესაძლებლობანი
მინერალური სასუქების გამოყენების გარეშე

რ ე ზ ი უ მ ე

დასავლეთ საქართველოში ზუგდიდის რაიონში საეკლესიო პირობებში, შედარებით მოუსავლიან ნიადაგზე, ჩატარებული ექსპერიმენტებით გამოკვლეულია კლინოპტილოლით და ფილიპსიტშემცველი მთის ქანების, აგრეთვე ნიადაგში შეყვანილი კალციუმის მაღალი შემცველობის ქანის-მერგელის და მისი ფრინველის სკორესთან ნარევის გავლენა სიმიონის ზრდისა და განვითარების პროცესზე.



ნაჩვენებია, რომ ზემოთნახსენები მასალების გამოყენება დადებითად მოქმედებს ამ სასოფლო-სამეურნო კულტურის რაოდენობრივ და ხარისხობრივ მახასიათებლებზე.

დადგენილია, რომ ცეოლითმემცველი ქანებისა და მერგელის ფრინველის სკორესთან კომბინაციის გამოყენების ეფექტურობა სიმინდის მოსავლიანობაზე მნიშვნელოვანწილად აღემატება მინერალური სასუქების ზემოქმედებას ადგილობრივ პირობებში.

Б. Л. ГУДЖЕДЖИАНИ, М. А. КАРДАВА, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Г. В. ЦИНЦАДЗЕ

**К ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ
КУКУРУЗЫ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ
УДОБРЕНИЙ**

Резюме

Экспериментами, проведенными в полевых условиях в Западной Грузии (Зугдидский район) на сравнительно неплодородной почве, исследовано влияние клиноптилолит- и филлипситсодержащих горных пород, а также мергеля, породы с высоким содержанием кальция, и их смесей с птичьим пометом, внесенных в почву, на процесс роста и развития кукурузы. Показано, что применение вышеуказанных материалов положительно сказывается на качественные и количественные показатели этой сельскохозяйственной культуры.

Установлено, что эффективность применения комбинаций цеолитсодержащих пород и мергеля с птичьим пометом на урожайность кукурузы в значительной степени превосходит воздействие минеральных удобрений на продуктивность кукурузы в местных условиях.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Ф. М. Прудков, Ю. Д. Крючев. Растениеводство с основами семеноводства. М.: Колос, 1984, стр. 479.
2. В. С. Косинский, Ф. М. Рубанов, В. В. Ткачев, А. А. Сучилина. Основа земледелия и растениеводства. М.: Колос, 1980, стр. 335.
3. Р. С. Рассел, Г. У. Кук. Материалы научной конференции: Химия и обеспечение человечества пищей. Редактор Л.У.Шипилт. М.: Мир, 1986, стр. 11.
4. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, М. А. Кардава. Природные цеолиты в земледелии. Тбилиси: Мецниереба, 1993.
5. Н. И. Схиртладзе. Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси, ТГУ, 1991.
6. Минеральные ресурсы ССР Грузии, под редакцией С.А.Годабрелидзе. Гостехиздат Грузии, Тифлис: Техника და შრომა, 1933.
7. Опытное дело в полеводстве. М.: Рассельхозиздат, 1982, стр. 189.
8. M. de Gennaro, A. Langella, C. Colella, E. Coppola, A. Buondonno. Natural Zeolites. Sofia-Moscow, Pensoft, 1997, p. 93-100.

მეცნიერების ისტორიიდან

მ. სულაძე, რ. ცისკარიშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი

საქართველოში ცეოლითების შესწავლის სწავროში საშუალოთა განვითარების სტატისტიკა

როგორც ცნობილია, მეცნიერებათმცოდნეობა მეცნიერების ისტორიული განვითარების გზას აფიქსირებს შთამომავლობისათვის, ცივილიზებულ ქვეყნებში ნახევარ საუკუნეზე მეტია მეცნიერებათმცოდნეობა ერთ-ერთ მნიშვნელოვან დარგად ითვლება. საქართველოში ქიმიის განვითარების ისტორიის სფეროში ცეოლითების გეოლოგიის, მინერალოგიისა და მოპოვების საკითხებზე ჯერ-ჯერობით პუბლიკაციები არ არის. წინამდებარე სტატიაში ჩვენ შევეცადეთ მოგვეცა საქართველოში ცეოლითების შესწავლის დარგში სამუშაოთა განვითარების სტატისტიკის სურათი.

ცეოლითური კლასის მინერალების პირველი წარმომადგენელი - სტილბიტი აღმოჩენილი იყო დაახლოებით ორი საუკუნის წინ. ჯ. სმიტის განმარტებით ცეოლითი წარმოადგენს ჩონჩხისებრი სტრუქტურის ალუმოსილიკატს, რომელიც შეიცავს იონებით და წყლის მოლეკულებით დაკავებულ სიციარელებს, რომლებსაც გააჩნიათ მოძრაობის მნიშვნელოვანი თავისუფლება, რაც აპირობებს იონმომოცვლასა და შექცევად დეჰიდრატაციას [1]. ცეოლითებს აქვთ სხვადასხვა ნივთიერებათა ნარევის დაყოფის უნარი, რის გამოც მათ მოლეკულური საცრები ეწოდება.

50-იან წლებამდე ცეოლითების შესახებ ყველა გამოკვლევა პრაქტიკულად ჩატარებული იყო ამოფრქვეული ქანების მაგალითებზე (წვრილი და იშვიათ შემთხვევაში მსხვილი კრისტალების სახით). ცეოლითები, რომლებსაც ახასიათებთ მოლეკულურ-საცრული და სხვა სასარგებლო თვისებები, საკმაოდ გაფანტულია და მცირე რაოდენობით გვხვდება. მიუხედავად ამისა, აღნიშნული მინერალების უაღრესად საინტერესო თვისებებმა დასაბამი მისცა სინთეზური ცეოლითების მიღების მეთოდების შემუშავებას.

დღეისათვის ბუნებრივი ცეოლითების ჯგუფი მოიცავს 43 სახეობას და ითვლება მინერალების მრავალრიცხოვან ჯგუფად. 60-იანი წლების ბოლომდე ცეოლითური მინერალები მოძიებული იყო ძირითადად ჰიდროთერმალურ ძარღვებში, ბაზალტების და ანდეზიტების ქვებში და სხვა ვულკანურ ქანებში. ამ ტიპის ცეოლითები წარმოქმნიან მსხვილ, კარგად ჩამოყალიბებულ კრისტალებს და დრუზებს. ძარღვების მცირე ზომისა და პოლიმინერალობის გამო, ამ მადნებს არა აქვთ პრაქტიკული მნიშვნელობა, თუმცა, სწორედ ძარღვოვანი წარმომობის ნიმუშებზე იქნა შესწავლილი ამ მინერალების ყველაზე საინტერესო თვისებები [2].

ბუნებრივ ცეოლითებს, რომლებიც გვხვდება დანალექ ქანებში, ძირითადად მიეკუთვნება ანალციმი, კრინოპტილოლითი, მორდენიტი, ფილიფსიტი, ვერიონიტი, შაბაზიტი, ჰეილანდიტი, ლომონტიტი, ვაირაკიტი, ფერერიტი. ბუნებრივი ცეოლითები ხასიათდება რიგი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით, რომლებიც მათ



პრაქტიკულ გამოყენებას ფართო პერსპექტივას უქმნის. თხელი და პრაქტიკულად ერთნაირი ზომის და ფორმის ფანჯრების, ფორებისა და არხების არსებობა საშუალებას იძლევა ცეოლითები გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა სახის ნარევის დასაყოფად, ჰაერისა და ბუნებრივი აირების მანეჟ კომპონენტებისაგან გასაწმენდად, ჩამდინარე, რადიაქტიური წყლების გასასუფთავებლად და ა.შ. [3].

XX საუკუნიდან იწყება ბუნებრივი ცეოლითების საბადოების აღმოჩენა, მათი გეოლოგიისა და მოპოვების კვლევა, თვისებების შესწავლა, იწყება სამუშაოები ცეოლითების გამოყენების მიმართულებით.

მიზანშეწონილად მიგვაჩნია ცეოლითების საბადოების აღმოჩენის, მოპოვებისა და გეოლოგიურ-მინერალოგიური შესწავლის სფეროში გამოქვეყნებული პუბლიკაციების ზოგადი სტატისტიკური მონაცემების დაფიქსირება.

1920 წლამდე ცეოლითების მოპოვებისა და თვისებების შესწავლის სფეროში საერთოდ გამოქვეყნებულია 80-მდე სტატია. მათგან დაახლოებით 70 ეხება ცეოლითების საბადოების აღმოჩენის, გეოლოგია-მინერალოგიისა და მოპოვების საკითხებს, კერძოდ, კურსების სამთო ქანებში ტემენიტის აღმოჩენას, გრანიტის გამოფიტვის პროცესის გამოკვლევას, ციმბირის ცეოლითების აღმოჩენა-შესწავლას, კავკასიის მინერალოგიის კვლევას; ჩატარებული იყო საძიებო სამუშაოები თბილისში სოლოლაკის მთაზე, ურალის ცეოლითებზე, ყირიმში და ა.შ. 1912 წელს გამოქვეყნდა ცნობილი ქართველი მეცნიერის ა. თვალჭრელიძის შრომა "ზათუმის მხარის მინერალოგიის შესახებ", რომელიც პირველი ქართული პუბლიკაცია იყო ცეოლითების მოპოვების სფეროში.

1920-30 წლებში მთლიანად გამოქვეყნებულია 50-მდე სამეცნიერო ნაშრომი. მათგან ცეოლითების მოპოვების საკითხებზე - 42. სამუშაოები ითვალისწინებს ცეოლითების საბადოების დამუშევებისა და ცეოლითმშეცველი ქანების აღმოჩენას. საქართველოში 1929 წელს გამოქვეყნდა გ. გვახარია სტატია ნატროლითის კრისტალოგრაფიული საკითხების კვლევის შესახებ.

1930-40 წლებში კვლავ იზრდება გამოქვეყნებული მასალების რიცხვი და მთლიანად ცეოლითების მოპოვების, შესწავლის, გამოქვეყნების საკითხებს ეძღვნება 80-მდე სამეცნიერო სტატია, რომელთაგან ერთი - ერწო-თიანეთის ტემენიტის კვლევა-ძიების საკითხებზე - ეკუთვნის ქართველ მეცნიერს ი. ხელაძეს (1930 წ.).

1940-50 წლებში ზოგადად პუბლიკაციების საერთო რაოდენობა შემცირდა, რაც, როგორც ჩანს, განპირობებული იყო II მსოფლიო ომის და ომის შემდგომი პერიოდის სირთულეებით. ამ პერიოდში საქართველოში დაიბეჭდა გ. ძოწენიძის სტატია დანალექი წარმოშობის ანალციმის მოპოვების საკითხებზე ნახშიროვანი ფიქლებისაგან ქუთაისის მიმდებარე ტერიტორიაზე (1943 წ.). ხოლო 1948 წელს გამოქვეყნდა მისი მონოგრაფია "საქართველოს მთიანეთში აღმოჩენილი ეფუზიური ვულკანობი".

1950-60 წლებში წინა ათწლეულთან შედარებით თითქმის 3-ჯერ გაიზარდა გამოქვეყნებული სტატიების საერთო რაოდენობა და მთლიანად მათი რიცხვი 176-ს აღწევს. მათგან 3 სტატია და 1 მონოგრაფია ქართველი ავტორებისა და ეხება ცეოლითების გეოლოგია-მოპოვების საკითხებს. კერძოდ, 1952 წელს გამოქვეყნდა გ. გვახარიას მონოგრაფია "საქართველოს ცეოლითები", ხოლო 1953 წელს მისივე სტატია "საქართველოში ჰიდროთერმალური წარმონაქმნების მინერალოგიის ზოგიერთი საკითხი". ამავე წელს იბეჭედა გ. ძოწენიძისა და ნ. სხირტლაძის 2 სტატია დასავლეთ საქართველოში ანალციმის მოპოვების შესახებ.



1960-70 წლებში ცეოლითების მეცნიერული კვლევებისა და პრაქტიკული გამოყენებისადმი მზარდი ინტერესი ჩნდება. ამ დროისათვის სტატიების საერთო რაოდენობამ 500-ს გადააჭარბა. 1960 წელს საქართველოში გამოქვეყნდა ცეოლითების შესწავლის სფეროში პირველი ფუნდამენტური ნაშრომი - გ. ციციშვილის და თ. ანდრონიკაშვილის მონოგრაფია "მოლეკულური საცრები", 1965 წელს გ.ძოწენიძის მონოგრაფია "ვულკანიზმის გავლენა დანალექების წარმოშობაზე" და 1969 წელს მისივე მონოგრაფია "ვულკანიზმის როლი დანალექი ქანების და მადნების წარმოშობაზე". 1966 წელს გამოქვეყნდა ქ. არემიძის, თ. ჩარკვიანის და ა. დოლიძის სტატია ნაწმირწყალბადთა კატალიზური გარდაქმნის პროცესში წყალბადური ცეოლითებისა და ანალციმის გამოყენების შესახებ. 1968 წელს იბეჭდება თ. ბათიაშვილის და გ. გვახარიას, ხოლო 1969 წელს ნ. ხამკაძის სტატიები გეოლოგია-მოპოვების საკითხებზე.

1970-80 წლებში კიდევ უფრო მეტად იზრდება ინტერესი ცეოლითების შესწავლისადმი. საყურადღებოა, რომ ამ პერიოდში თითქმის 10-ჯერ გაიზარდა ცეოლითების გამოყენებისადმი მიძღვნილი შრომების რაოდენობა. სტატიების საერთო რაოდენობაა - 1289. მათგან მოპოვების საკითხებზე - 561 შრომაა, რომლებიც ეხება ცეოლითების საბადოების დამუშავებისა და ცეოლითმემცველი ქანების დახასიათებას. 1972-1974 წლებში საქართველოში გამოქვეყნდა გ. გვახარიას, ნ. სხირტლაძის, თ. ბათიაშვილის და სხვ. სტატიები აჭარა-თრიალეთის და საქართველოში სხვა ადგილმდებარეობის კლინობტილოლითმემცველი ვულკანური ჯგუფების კვლევის შესახებ. 1977 წელს მათივე ავტორობით იბეჭდება სტატია საქართველოში ზოგიერთი ცეოლითმემცველი ქანების აღმოჩენის გეოლოგიური პირობების შესახებ; 1979 წელს ნ. სხირტლაძის, გ. გვახარიას, ნ. გოგიშვილის და სხვ. ნაშრომი "საქართველოს ცეოლითების გენეტიკური ტიპები".

წინა ათწლეულთან შედარებით, ცეოლითების თვისებების შესწავლის სფეროში პუბლიკაციათა საერთო რიცხვი 3-ჯერ გაიზარდა. ამ პერიოდში გამოქვეყნდა ქართველ მეცნიერთა შრომები, რომელთაც მნიშვნელოვანი როლი შეასრულეს საქართველოში ცეოლითების შესწავლისა და კვლევის განვითარების საქმეშიც, კერძოდ, ამ პერიოდში გამოქვეყნდა გ. ციციშვილის (თანამშრომლებთან ერთად) შრომები ბუნებრივი ცეოლითმემცველი ქანების სტრუქტურის, ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის, შაბაზიტის თერმოსტაბილურობის და ქიმიური შემადგენლობის დადგენის, მოდიფიცირებული კლინობტილოლითის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას, კლინობტილოლითმემცველი ტუფების დამყოფი თვისებების კვლევას და სხვ., აგრეთვე გ. გვახარიას, თ. ბათიაშვილის, ბ. გოგიშვილის და სხვათა სტატიები კლინობტილოლითის კრისტალური სტრუქტურის მდგრადობის საკითხების, საქართველოს საბადოების კლინობტილოლითების თვისებების შესწავლის, ძეგვის კლინობტილოლითის ჰიდროთერმალური გარდაქმნის საკითხების შესახებ.

ამ ეტაპზე ფართოდ გაიშალა სამეცნიერო კვლევები ცეოლითების შესწავლის დარგში - მათი ფიზიკურ-ქიმიურ კვლევის სფეროში. ნაყოფიერი სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოები ჩატარდა ცეოლითური ადსორბციის მხრივ. გამოქვეყნდა გ. ციციშვილის, თ. ანდრონიკაშვილის, ა. კრუპნიკოვას და სხვათა შრომები შაბაზიტის სორბციული თვისებების, კლინობტილოლითის რეგენერაციის პირობების მათ გამშრობ უნარზე გავლენის შესახებ, მორდენიტმემცველი ტუფების სორბციული თვისებების, კლინობტილოლითზე ადსორბციის დინამიკის,



ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების დეჰიდრირების უნარის შესწავლისას ფეროში და სხვ. ამავე პერიოდში გამოქვეყნდა ნ. სხირტლაძის, ო. მდინეშვილის, ფ. ბროუჩეკის, ც. ლუღუშაურის და სხვა ავტორების სტატიები ასევე ცეოლითებით ადსორბციის თემაზე.

ქრომატოგრაფიის საკითხებზე გამოქვეყნებულ შრომებში განხილულია შემდეგი საკითხები: ცეოლითების გამოყენება გაზურ ქრომატოგრაფიაში (თანდრონიკაშვილი), ცეოლითშემცველი ტუფების დამყოფი თვისებები (თ. ანდრონიკაშვილი, შ. საბელაშვილი, თ. ჭუმბურიძე), ზოგიერთი გარდამავალ მეტალთა იონების ნარევების დაყოფა ქრომატოგრაფიის მეთოდით (ც. ლუღუშაური, ფ. ბროუჩეკი), ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინობტილოლითშემცველი ტუფების გაზურ-ქრომატოგრაფიული თვისებების შესწავლა (შ. საბელაშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ზ. ქორიძე). გამოკვლეული და შესწავლილია ცეოლით "კლინოსორბის" ქრომატოგრაფიული თვისებების ზოგიერთი თავისებურება (გ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, შ. საბელაშვილი, ზ. ქორიძე), მოდიფიცირებული (მეჯვური და ფუძური დამუშავებით) კლინობტილოლითშემცველი ტუფების თვისებების გაზური ქრომატოგრაფია (გ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, შ. საბელაშვილი, ზ. ქორიძე), ბუნებრივი და სინთეზური კათიონმოდიფიცირებული მორდენიტების ქრომატოგრაფიული თვისებები (თ. ჭუმბურიძე, ნ. სხირტლაძე, ლ. ეპრიკაშვილი, ვ. აბაშიძე) და სხვა.

კატალიზის დარგში შესრულებულია შემდეგი სახის სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოები: შესწავლილია სინთეზური ცეოლითების დეჰიდრატაციის უნარი (გ. ციციშვილი, გ. წინწყალაძე, შ. სიღამონიძე), ალუმოსილიკატების კატალიზური თვისებების (ქ. არეშიძე, მ. გაჩივი, მ. ჩახვაშვილი, ზ. ქორიძე) და ბუნებრივ ცეოლითსა და მის მოდიფიცირებულ ფორმებზე მეთანოლის დეჰიდრატაცია (გ. ჩივაძე, დ. იოსელიანი), საქართველოს ცეოლითების კატალიზური თვისებების კვლევა (გ. მერაბიშვილი), L ტიპის ცეოლითებით და მორდენიტით მეთანოლის გარდაქმნა (ლ. ახალბედაშვილი, გ. ციციშვილი, ზ. გრიგაშვილი, შ. სიღამონიძე) და სხვ.

ამავე პერიოდში ჩატარებულია ცეოლითების სპექტრალური, ელექტრონულ-მიკროსკოპული, რენტგენოგრაფიული და თერმოგრაფიული კვლევები. კერძოდ, შესწავლილია ბუნებრივი მაღალსილიციუმისანი ცეოლითების ინფრაწითელი სპექტრები (მ. ჩარკვიანი, გ. ციციშვილი, გ. წინწყალაძე), კლინობტილოლითის ამონიუმისანი ფორმების თერმოგრაფია (ლ. კვანტალიანი, გ. ციციშვილი), ბუნებრივ ცეოლითზე ადსორბირებული წყლის და ამიაკის ინფრაწითელი სპექტრები (შ. სიღამონიძე, გ. ციციშვილი, ი. იაშვილი და სხვ.), მოდიფიცირებული კლინობტილოლითის თერმოგრაფიული თვისებები (ა. კრუპენიკოვა, ლ. კვანტალიანი, ნ. გიგოლაშვილი), ხეკრძულას საბადოს კლინობტილოლითის ინფრაწითელი სპექტრები (მ. ჩარკვიანი, გ. ციციშვილი, გ. წინწყალაძე), დეალუმინირებული კლინობტილოლითის კარკასული რხევების ინფრაწითელი სპექტრები (გ. მაისურაძე, გ. ციციშვილი, ზ. ქორიძე და სხვ.).

1972 წელს დაიბეჭდა თ. ბათიაშვილის "საქართველოს შუაეოცენური ვულკანოგენური სიღრმის ცეოლითების თერმოგრაფიული კვლევა" და 1979 წელს გ. ციციშვილის "მაღალსილიციუმისანი მოლეკულური საცრების ადსორბციული, ქრომატოგრაფიული და სპექტრალური თვისებები" მონოგრაფიები.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, ამ პერიოდში ცეოლითების გამოყენებისადმი ინტერესი საგრძნობლად გაიზარდა და გამოქვეყნებულ შრომებში ნათლად აისახა მათი გამოყენების ფართო სპექტრი. კერძოდ, იბეჭდება შრომები ცეოლით-



ბის სახალხო მეურნეობაში, მრეწველობაში, სოფლის მეურნეობაში, ეკოლოგიაში და გარემოს დაცვის სფეროში ეფექტური გამოყენების შესახებ. 1979 წელს გამოქვეყნდა სტატიები "ბუნებრივი ცეოლითები და მათი გამოყენება სახალხო მეურნეობაში" (გ. ციციშვილი), "კლინობატილოლოგიის რეგენერაციის პირობების გავლენა მის გამშრობ თვისებებზე" (გ. ციციშვილი, შ. საბელაშვილი, თ. კორძაბია, თ. ანდრონიკაშვილი), "ამიერკავკასიის მაღალსილიციუმისანი ცეოლითები და მათი გამოყენების შესაძლო გზები" (მ. მერაბიშვილი, რ. ჩხეიძე, ც. დოღენჯაშვილი და სხვ.).

ამავე პერიოდში გამოქვეყნდა სტატიები ცეოლითების მრეწველობაში გამოყენების შესაძლებლობების შესახებ გ. ციციშვილის, თ. ანდრონიკაშვილის, ე. ბენაშვილის და სხვა თანამშრომლების თანაავტორობით.

სოფლის მეურნეობაში ცეოლითების, როგორც ცხოველთა და ფრინველთა საკვებ დანამატებად გამოყენების საკითხზე, მოცემულია საავტორო მოწმობები გ. ციციშვილის, თ. ანდრონიკაშვილის და მ. ბალიშვილის და აგრეთვე ნ. კვამალის, ზ. მიქაუტაძის და ა. ურუშაძის სახელზე.

1978 წელს გამოქვეყნდა მონოგრაფია "ბუნებრივი ცეოლითები და სახალხო მეურნეობაში მათი გამოყენების შესაძლებლობები" - ავტორები გ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, 1979 წელს კი - "ცეოლითები და მათი გამოყენება სახალხო მეურნეობაში" - ვ. ნიკოლაიშვილი, დ. ვაწაძე.

1970-80 წლებში საქართველოში ბუნებრივი ცეოლითების კვლევის სფეროში გამოქვეყნებულია სულ 87 სამეცნიერო სტატია. მათგან, ცეოლითების საბადოების გეოლოგია-მინერალოგიისა და მოპოვების საკითხებზე დაბეჭდილია 8, თვისებების შესწავლაზე - 66, გამოყენების სფეროში კი 13 სტატია და გაცემულია 2 საავტორო მოწმობა, გამოქვეყნებულია 4 მონოგრაფია.

1980-90 წლებში ცეოლითებისადმი მიძღვნილი სტატიების რაოდენობა მკვეფრად მატულობს. მათი საერთო რიცხვი 1600-ზე მეტია. უნდა აღინიშნოს, რომ წინა წლებთან შედარებით აშკარად შეიმჩნევა ცეოლითების მოპოვების საკითხებზე ზოგადად პუბლიკაციების რაოდენობის შემცირება. თუმცა, საყურადღებოა, რომ ამ დროს იზრდება ქართველ მეცნიერთა ინტერესი ცეოლითების საბადოების აღმოჩენის საძიებო სამუშაოებისადმი და იბეჭდება სტატიები საქართველოს ანალციმის უმთავრესი საბადოების, მათი გენეტიკური ტიპების, საქართველოში დანალექი ცეოლითების წარმოქმნის პირობების და გეოლოგიის, აღმოსავლეთ საქართველოს ცეოლითშემცველ ქანებში მიკროელემენტების აღმოჩენის, ცეოლითების საბადოების სამრეწველო-გენეტიკური და მინერალოგიურ-ტექნოლოგიური ტიპების, ცეოლითური ჯგუფების მინერალების შედგენილობის საკითხების შესახებ და სხვა.

მთლიანად ამ პერიოდში დაიბეჭდა 36 სტატია ნ. სხირტლაძის, გ. თვალქრელიძის, თ. ჯანელიძის, ზ. გოგიშვილის, თ. ბათიაშვილის, ი. ახვლედიანის და სხვათა ავტორობით.

ამ ათწლეულში ცეოლითების შესწავლის სფეროში გამოქვეყნდა მნიშვნელოვანი სამეცნიერო სამუშაოების შედეგები. კერძოდ, ადსორბციის საკითხებზე დაიბეჭდა 50 სტატია გ. ციციშვილის, თ. ანდრონიკაშვილის, რ. მღვიზიშვილის, ე. ბენაშვილის, ფ. ბროუჩეკის, ც. ლუდუშაურის, ი. შათირიშვილის და სხვათა თანაავტორობით.

ცეოლითების ქრომატოგრაფიულ თვისებებს ეძღვნება გ. ციციშვილის, თ. ანდრონიკაშვილის, ფ. ბროუჩეკის, ც. ლუდუშაურის და სხვა ავტორთა 14

ცელოლოგების შესწავლის ხეობაში გამოქვეყნებული მასალების შედარებითი სტატისტიკა

წელი	სამეცნიერო სტატიების საერთო რაოდენობა		ცელოლოგების სახეობა, ცვლილება, მანერალოგია და შიშობები		ბუნებრივი ცელოლოგების თეორიების შესწავლა		ცელოლოგების გამოყენება		პირველადები	
	სულ	მათ შორის ქართული მეცნიერება	სულ	მათ შორის ქართული მეცნიერება	სულ	მათ შორის ქართული მეცნიერება	სულ	მათ შორის ქართული მეცნიერება	სულ	მათ შორის ქართული მეცნიერება
1920 წლები	80	1	73	1	7	-	-	-	5	-
1920-1930	49	1	42	1	7	-	-	-	4	-
1930-1940	78	1	63	1	15	-	-	-	2	-
1940-1950	56	1	52	1	4	-	-	-	4	1
1950-1960	176	3	145	3	29	-	2	-	9	1
1960-1970	504	3	359	2	118	1	27	-	26	3
1970-1980	1289	87	561	8	496	66	252	13	42	4
1980-1990	1607	314	272	36	750	180	585	98	27	3



სტატია, ხოლო კატალიზის სფეროში გამოქვეყნდა გ. ციციშვილის, ქ. აბრამიძის, გ. ჩივაძის, ე. ბენაშვილის, ა. დოლიძის და სხვათა ავტორობით 43 სტატია.

მედიცინაში, ფიზიოლოგიაში, ბიოლოგიაში და ვეტერინარიაში ცეოლითების გამოყენების საკითხებს ეძღვნება 37 სტატია გ. ციციშვილის, თ. ანდრონიკაშვილის, ზ. ზურაბაშვილის და სხვათა ავტორობით.

ბოლო წლების პუბლიკაციაში მნიშვნელოვანი ადგილი ეთმობა სპექტრალური, ელექტრონულ-მიკროსკოპული, რენტგენოგრაფიული და თერმოგრაფიული კვლევების შედეგებს. კერძოდ, კლინობტილოლითების შესაბაჟერის სპექტრების, ბუნებრივი და სინთეზური მორდენიტების ინფრაწითელი სპექტრების და სხვა მნიშვნელოვანი კვლევების შესახებ - სულ სხვადასხვა ქართველ ავტორთა 12 სტატია და 6 საავტორო მოწმობა.

ამ წლებში სახალხო მეურნეობაში, მრეწველობაში, სოფლის მეურნეობაში, მემცენარეობაში და სხვა სფეროებში ცეოლითების გამოყენების შესახებ საქართველოში გამოქვეყნებულია დიდი მოცულობის საკმაოდ მრავალფეროვანი მასალა - 98 სამეცნიერო სტატია. დაიბეჭდა 3 მონოგრაფია: 1984 წ. - ნ. ცხაკაია, ნ. კვამალის "ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების იაპონური გამოცდილება"; 1985 წ. - გ. ციციშვილის, თ. ანდრონიკაშვილის, გ. კირიკის, ლ. ფილიშოვას "ბუნებრივი ცეოლითები" და 1987 წ. ე. ბენაშვილის "ნავთობის ნახშირწყალბადოვანი და პეტროატომური ნაერთების დაყოფა".

ასეთია 20-იანი წლებიდან თითქმის საუკუნის ბოლომდე ცეოლითების მოპოვების, მათი ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის და გამოყენების ზოგადი სტატისტიკური სურათი.

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

შემოსულია 23.10.2001

М. Б. СУЛАДЗЕ, Р. П. ЦИСКАРИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

СТАТИСТИКА РАЗВИТИЯ РАБОТ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЦЕОЛИТОВ В ГРУЗИИ

Резюме

Публикации о развитии химической науки в Грузии довольно скудны. А данных о добыче, изучении, исследовании и применении цеолитов, с точки зрения истории химии, нет вообще.

Статья является первой попыткой описания статистики развития работ по изучению цеолитов в Грузии.



STATISTICS OF ZEOLITE STUDY DEVELOPMENT IN GEORGIA

Summary

The number of publications devoted to the history of chemistry development in Georgia is rather small. And no works on zeolite obtaining, study, investigation and application from the view point of the history of chemistry are available.

The present work gives the outline of relative statistics of work progress in the sphere of zeolite study in Georgia.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Смит Дж.* В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Пер. с англ., М.: Мир, 1980, т. 1, с. 11-103.
2. *Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров В. Г., Филизова Л. Д.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, с. 224.
3. *R. A. Munson, R. A. Sheppard.* Miner. Sci. and Eng., 1974, 6, №1, 19.

the calculations, realization of such technological process is not profitable. In 1955 rich deposits of sedimentation origin - laumontite, in the vicinity of Tbilisi were first discovered (N. Skhirtladze). The thickness of these laumontite tuffs reaches tens of meters with the laumontite content up to 70-75%. Among other sedimentary zeolites in Georgia, a clinoptilolite-heulandite group occupies a highly important place. The major deposit of this zeolite was discovered in the vicinity of Dzegvi and Tedzami villages in the 1960's-70's (discoverer - N. Skhirtladze). It was initially used as ornamental stone. The average thickness of these zeolite-containing rocks with clinoptilolite is 60 meters and the amount of clinoptilolite varies within 50-85%. However, it should be assumed that it is already for a long time as these deposits have been in operation to use zeolite-containing tuffs as ornamental materials. So, the ancient temple, a historical monument of Georgia, famous Svetitskhoveli (11th cent.) built in this region, was decorated exactly with zeolite-(clinoptilolite)-containing tuffs.

Table

First-group natural zeolites first discovered in Georgia [5]

Zeolite	Year of discovery	Discoverer
Heulandite	1844	Eichvald
Chabasite	1885	G. Tsulukidze
Stilbite (desmine)	1887	S. Simonovich
Laumontite	1893	R. Zemyatchenski
Analcime	1900	Visniakoff
Natrolite	1906	K. Glinka
Tomsonite	1906	K. Glinka
Mesolite	1906	K. Glinka
Scolecite	1935 (1951)	V. Petrov (G. Gvakharia)
Mordenite	1945 (1948)	D. Belyankin, V. Petrov (N. Skhirtladze)
Erionite	1968	G. Gvakharia, T. Batiashvili
Harmotome	1976	V. Gogishvili
Ferrierite	1985	R. Shubladze, B. Gogoladze

In 1970 relatively rich deposits of mordenite of sedimentary origin were discovered in the eastern part of Georgia: Bolnisi-Ratevani, thickness - 40 m, mordenite content - 40-50%.

Phillipsite-containing rocks were also discovered (A. Mikhailov) in the south of Georgia within Akhaltsikhe depression in 1975. The zeolite content in these rocks does not often fall below 50%. However, in some regions monomineral zeolite rocks are found. In 1985 in Guria, in the Shukhuti-village environs, in the spurs of the Guria Range, phillipsite-containing rocks of the thickness reaching 84 m with the zeolite content within 60-80% were discovered (D. Akhvlediani, K. Matskhonashvili).

Unfortunately, today for some objective reasons no intensive work in discovering natural zeolites is being performed in Georgia, though a probability of their occurrence in the republic is rather high. Potential reserves of the zeolite raw material in the depths of our republic are rather rich. They are

favourable for development and can satisfy the needs of agriculture and industry for a long period of time.

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

Received 12.06.2001

მ. სულაძე, ნ. სხირტლაძე, რ. ცისკარიშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი

საკართველოში ბუნებრივი ცეოლითების გამოვლენის მიზნით ჩატარებული კვლევების-განვითარების ისტორიის საწყისები

რეზიუმე

საქართველოში სამეცნიერო ინტერესი ბუნებრივი ცეოლითების მიმართ ჯერ კიდევ XIX საუკუნეში გაჩნდა. დღეისათვის რესპუბლიკის ტერიტორიაზე გამოვლენილია 16 ბუნებრივი ცეოლითი, როგორც ძარღვოვანი, ასევე სიდიმენტაციური წერტილოვანისა. დაფიქსირებულია სედიმენტაციური წარმოშობის ბუნებრივი ცეოლითების სამრეწველო მასშტაბის რამდენიმე საბადოს არსებობა.

M. B. SULADZE, N. I. SKHIRTLADZE, P. P. TSIKARISHVILI,
T. G. ANDRONIKASHVILI

ИСТОКИ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЫЯВЛЕНИЮ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В ГРУЗИИ

Резюме

Научный интерес к природным цеолитам в Грузии возник еще в XIX веке. В настоящее время на территории республики выявлено 16 природных цеолитов как жильного, так и седиментационного происхождения. Зафиксировано наличие нескольких месторождений природных цеолитов седиментационного происхождения промышленного масштаба.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Минеральные ресурсы ССР Грузии (под ред. С. А. Годабрелидзе). Тифлис: Гостехиздат Грузии, Техника და შრომა, 1933.
2. F. A. Mumpton. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, v. 96, 3463-3470.
3. G. Gottardi, E. Galli. Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, 409, 1985.
4. G. V. Tsitsishvili, T. G. Andronikashvili, G. N. Kirov, L. D. Filizova. Natural Zeolites. England, Ellis Horwood, 295, 1992.
5. N. Skhirtladze. Genetic Groups of Georgian Zeolites, Their Main Deposits and Manifestation. Georgia, Tbilisi, State University, 26, 1997.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

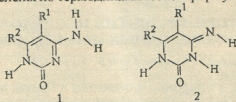
УДК 541.623+54:530.145

Э. ДЖ. ЧУРГУЛИЯ, ДЖ. А. КЕРЕСЕЛИДЗЕ

ОСОБЕННОСТИ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ
ЦИТОЗИНА И ГУАНИНА

Изучение amino-иминного и keto-енольного таутомерного равновесия имеет важнейшее значение для количественного описания многих биологических процессов в ДНК. Эти две прототропные перегруппировки по Ловдину [1] могут управлять мутационными процессами в живой клетке. Именно поэтому таутомерное равновесие этих оснований было подробно изучено методами молекулярной спектроскопии [2-4] и квантовой химии [5, 6].

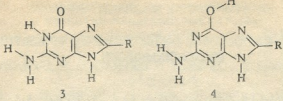
С целью изучения влияния некоторых структурных изменений на таутомерное равновесие производных цитозина (1) и гуанина (3) современным квантово-химическим методом AM1 [7] были рассчитаны их заряды на атомах и энтальпии таутомерных форм (ΔH). Константы таутомерного равновесия (K_T) вычислены по термодинамической формуле $\lg K_T = -\Delta H / 2.3RT$.



где $R^1, R^2 = H, CH_3, OCH_3, NH_2, Cl, CN$ и NO_2 .

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что электроноакцепторные заместители ($R = OCH_3, Cl, CN, NO_2$) в цитозине значительно уменьшают величину константы amino-иминного таутомерного равновесия по сравнению с электронодонорными заместителями. Включение метокси-группы в группе электроноакцепторных заместителей обусловлено ее отрицательным мезомерным эффектом. Однако корреляция с величинами заряда на атомах азота q_N^3 и q_N^8 не наблюдается. Электронное влияние заместителей R^2 на K_T также не описывается каким-нибудь корреляционным соотношением. Такое несоответствие с классическим представлением о линейном характере влияния заместителей на электронное строение реакционных центров может быть объяснено особенностью распределения заряда внутри многофункционального пиримидинового гетероцикла.

Результаты аналогичных расчетов для гуанина приведены в табл. 2. Из анализа данных этой таблицы видно, что величина заряда на атоме карбонильного кислорода q_O , как протоноакцепторного центра, линейно уменьшается в зависимости от гаметовских констант мета-заместителей (σ_m).



Т а б л и ц а 1

Данные расчета таутомерного равновесия производных цитозина

Заместители	$\Delta\Delta H$, кДж/моль	$\lg K_T$	K_T	q_N^3	q_N^3
$R^1=R^2=H$	6,7	-1,18	0,066	-0,298	-0,358
$R^1=NH_2, R^2=H$	7,1	-1,25	0,056	-0,286	-0,331
$R^1=CH_3, R^2=H$	7,1	-1,25	0,056	-0,305	-0,367
$R^1=OCH_3, R^2=H$	19,6	-3,26	0,001	-0,289	-0,341
$R^1=Cl, R^2=H$	17,5	-3,07	0,001	-0,297	-0,361
$R^1=CN, R^2=H$	18,8	-3,30	0,001	-0,301	-0,356
$R^1=NO_2, R^2=H$	40,6	-7,12	10^{-7}	-0,311	-0,340
$R^1=Ph, R^2=NH_2$	16,8	-2,95	0,001	-0,307	-0,348
$R^1=H, R^2=CH_3$	8,0	-1,40	0,040	-0,296	-0,356
$R^1=H, R^2=OCH_3$	17,3	-2,89	0,001	-0,306	-0,358
$R^1=H, R^2=Cl$	10,0	-1,75	0,018	-0,294	-0,357
$R^1=H, R^2=CN$	5,9	-1,03	0,010	-0,292	-0,361
$R^1=H, R^2=NO_2$	10,3	-1,80	0,016	-0,281	-0,356

С другой стороны, зависимость $\lg K_T$ от q_0 сохраняет линейный характер лишь для электроноакцепторных заместителей. Это, по-видимому, объясняется тем, что заряд на атоме азота (q_N^4), как протонодонорном центре, не коррелирует с гаметовской константой.

Т а б л и ц а 2

Данные расчета таутомерного равновесия производных гуанина

R	$\Delta\Delta H$, кДж/моль	$\lg K_T$	$K_T, 10^{-3}$	q_0^{11}	q_N^4	σ_m
H	14,6	-2,56	2,76	-0,321	-0,352	0
CH ₃	15,0	-2,63	2,34	-0,323	-0,350	-0,07
NH ₂	15,9	-2,80	1,60	-0,322	-0,350	-0,16
Cl	14,6	-2,56	2,76	-0,315	-0,351	0,37
NO ₂	17,5	-3,07	0,85	-0,297	-0,364	0,71
N ₇ ⁺	21,3	-3,73	0,19	-0,279	-0,339	1,76

Особое внимание привлекают расчеты гуанина, протонированного по атому азота N₇, так как в составе ДНК такой форме отводится особое внимание. Как видно из табл. 2, величина K_T для протонированного гуанина значительно уменьшается по сравнению с остальными производными. Такое положение может служить для объяснения частоты мутации в результате ультрафиолетового облучения ДНК.

ციტოზინისა და გუანინის ტაუტომერული წონასწორობის
თავისებურებანი

რეზიუმე

თანამედროვე ნახევრადემპირული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდის AM1-ის გამოყენებით გათვლილ იქნა ციტოზინის და გუანინის ატომებზე მუბტის და ენთალპიის სიდიდეები. ნაჩვენებია იქნა, რომ ზოგიერთ შემთხვევაში ადგილი აქვს ამინო-იმინური ტაუტომერული წონასწორობის მუდმივას წრფივ დამოკიდებულობას ჩამნაცვლების ელექტრონულ თვისებებზე. განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს პროტონირებული გუანინისთვის ჩატარებული გათვლები, რომლის მიხედვით წონასწორობის მუდმივა მნიშვნელოვნად მცირდება სხვა ჩამნაცვლებლებთან შედარებით. ასეთი ვითარება შეიძლება გამოყენებულ იქნას დნმ-ის ულტრაიისფერი დასხივების შედეგად მუტაციის სინშირის შემცირების ასახსნელად.

E. CHURGULIA, J. KERESLIDZE

THE PECULIARITIES OF TAUTOMERIC EQUILIBRIUM
OF CITIZINE AND GUANINE

Summary

By means of modern semiempirical quantum-chemical method AM1 the charge on atoms and enthalpies of tautomeric forms of citozine and guanine were calculated. The existence of linear correlation between of the constant of amino-imine tautomeric equilibrium and electronic properties of substitute was shown. The tautomeric equilibrium constant greatly decreases for protonated guanine. This fact can be used for elucidation of the decrease in frequency of mutation during ultraviolet irradiation of DNA.

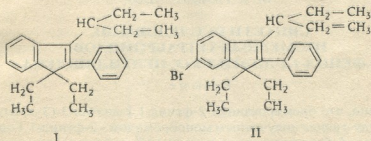
ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Lowdin P.* Adv. Quant. Chem., 1976, 2, 213.
2. *Elguero J., Marzin C., Katritzky A. R., Linda P.* Adv. Heterocycl. Chem. Suppl., 1976, 1.
3. *Stolarski R., Remin M., Shugar D.* Z. Naturforsch., 1977, 32, 894.
4. *Norton R. S., Gregson R. P., Quinn R. J. J.* Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 8, 339.
5. *Pullman B., Pullman A.* Adv. Heterocycl. Chem., 1971, 13, 77.
6. *Kwiatkowski J. S., Pullman B.* Adv. Heterocycl. Chem., 1975, 18, 199.
7. *Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. J.* Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 3902.

მ. ვაზაძიძე, დ. ტაყაიანიძე, ბ. საშხოშია, მ. რამიშვილი

**2-ფენილ-1,1-დიეთილ-3-(3'-პენტილ)ინდენის იზომერული
 ტიპობრივი ფორმების სინთეზი და კვლევა**

ადრე ჩატარებული გამოკვლევების საფუძველზე [1] ნაჩვენები იყო, რომ ბენზოლის ალკილირებით 3,6-დიეთილ-4-ოქტინ-3,6-დიოლით და მისი დია-ცეტატით უწყლო ქლორიანი ალუმინის თანაობისას მიიღება 2-ფენილ-1,1-დიეთილ-3-(3'-პენტილ)ინდენი (I). აღნიშნული ინდენის საფუძველზე სინთეზირებულია რიგი წარმოებულები: აზოსაღებავები [2], ქინოლინის ჯგუფის ალკალოიდების სტრუქტურული ანალოგი [3] და ბრომირების პროდუქტი [4]. სახელდობრ, 2-ფენილ-1,1-დიეთილ-3-(3'-პენტილ)ინდენის ბრომირებით CCl_4 -ის არეში ოთახის ტემპერატურაზე მიღებული იყო მონობრომიდი $C_{24}H_{29}Br$ (II) ლ. ტ. $120-121^{\circ}$ 50% გამოსავლით. შემდგომში მონობრომიდის (II) სტრუქტურის საბოლოოდ დადგენის მიზნით შესწავლილ იქნა მისი 1H და ^{13}C სპექტრები; დადგენილ იქნა ბრომის მდებარეობა მოლეკულაში, რის საფუძველზე აღნიშნული მონობრომიდი (II) პასუხობს 2-ფენილ-1,1-დიეთილ-3-(3'-პენტილ)-6-ბრომინდენს [5].



ვაგრძელებდით რა კვლევას ამ მიმართულებით, ჩვენ ჩავატარეთ 2-ფენილ-1,1-დიეთილ-3-(3'-პენტილ)ინდენის (I) ბრომირება განსხვავებულ პირობებში. ჩატარებული კვლევის შედეგად შესაძლებელი გახდა, ადრე მიღებულ მონობრომიდთან (II) ერთად, გამოგვეყო ორი ნივთიერება: ლ. ტ. $164-165^{\circ}$ (III) გამოსავლით 20% და ლ. ტ. $250-251^{\circ}$ (IV) გამოსავლით 15%. ელემენტური ანალიზისა და მასსპექტროსკოპული მონაცემების საფუძველზე დადგენილ იქნა, რომ ეს ნივთიერებები მოლეკულაში შეიცავენ ბრომის ოთხ ატომს და წარმოადგენენ იზომერებს. მასს-სპექტრი გადაღებულია კუადროპოლურ ქრომატოსპექტრომეტრზე R-10-10 B RYBERMAG (საფრანგეთი).

ნაერთები (III) და (IV). 100 მლ-იან შიდა ერლენმეიერის კოლბაში მოვითავსეთ თითო გრამი ნაწიროწყალბადი (I) და ცივად გავხსენით 10-10 მლ CCl_4 -ში. თითოეულ მათგანს დავამატეთ 1 მლ ბრომი, გახსნილი 10 მლ CCl_4 -ში და დავაყოვნეთ 5 დღე ოთახის ტემპერატურაზე. ამის შემდეგ ბრომირების გაერთიანებული ხსნარიდან გამხსნელის და ჭარბი ბრომის მოცილების შედეგად მივიღეთ ბლანტი მასა. აცეტონის დამატების შემდეგ ამ მასის დიდი ნაწილი



გაიხსნა, მხოლოდ შედარებით მცირე ნაწილი (დაახლოებით 10%) გაუხსნელი დარჩა.

აცეტონში გახსნილი ნაწილიდან გამხსნელის მოცილების შემდეგ მივიღეთ მყარი პროდუქტი (5,2 გ), რომლის ფრაქციული გადაკრისტალებით ეთანოლის და აცეტონის (3:1) ნარევიდან გამოვეყავით ადრე მიღებული მონობრომიდი (II) ლ. ტ. 120-121⁰, გამოსავლით 50% და ტეტრაბრომიდი (III) ლ. ტ. 164-165⁰, გამოსავალი 20%.

ნაპოვნია, %: Br 50,28; 50,35; M^t 634; C₂₄H₂₆Br₄.

გამოთვლილია, %: Br 50,47; M 634.

აცეტონში გაუხსნელი ნაწილიდან (1,9 გ) მრავალჯერადი გადაკრისტალებით ბენზოლისა და აცეტონის ნარევიდან (4:1) გამოყოფილია ტეტრაბრომიდი (IV) ლ. ტ. 250-251⁰, გამოსავალი 15%.

ნაპოვნია, %: Br 50,22; 50,31; M^t 634; C₂₄H₂₆Br₄.

გამოთვლილია, %: Br 50,47; M 634.

(III) და (IV) ტეტრაბრომიდების შერეული სინჯის ლღობა იძლევა დებრესის.

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

შემოსულია 10.09.2001

М. Ш. ВАШАКИДЗЕ, Д. Г. ЧАВЧАНИДЗЕ, Г. Г. САМСОНИЯ,
М. А. РАМИШВИЛИ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИЗОМЕРНЫХ ТЕТРАБРОМИДОВ
2-ФЕНИЛ-1,1-ДИЭТИЛ-3-(3'-ПЕНТИЛ)ИНДЕНА**

Резюме

Показано, что бромированием 2-фенил-1,1-диэтил-3-(3'-пентил)индена, наряду с ранее полученным монобромидом - 2-фенил-1,1-диэтил-3-(3'-пентил)-6-броминденом с т. пл. 120-121⁰, выделено два новых изомерных тетрабромида, имеющих т. пл. 164-165⁰ и 250-251⁰.

M. VASHAKIDZE, D. CHAVCHANIDZE, G. SAMSONIA,
M. RAMISHVILI

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION
OF ISOMERIC TERTABROMIDES
OF 2-PHENYL-1,1-DIETHYL-3-(3'-PENTYL)INDENE**

Summary

It has been shown that by bromination of 2-phenyl-1,1-diethyl-3-(3'-pentyl)indene along with early synthesized 2-phenyl-1,1-diethyl-3-(3'-pentyl)-6-bromindene with m. p. 120-121⁰ two new isomeric tetrabromides with m.p. 164-165⁰ and 250-251⁰ have been obtained.

1. რ. ლალიძე, დ. ქავჭავაძე, ნ. ირემიანი, ლ. ჩიგოგიძე. სტერეოტიპების საკითხები, მე-4 გამომშვება, კიევი, 1974, 72.
2. რ. ლალიძე, გ. ჭიჭინაძე, დ. ქავჭავაძე, ლ. თალაგაძე, თ. კოვზირიძე, ნ. გეგეშიძე. საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1990, 139, 3, 501.
3. რ. ლალიძე, თ. კოვზირიძე, დ. ქავჭავაძე, ლ. ჩაგელიძე. საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1981, 101, 1, 53.
4. რ. ლალიძე, დ. ქავჭავაძე. საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1965, 37, 2, 311.
5. თ. კოვზირიძე, დ. ქავჭავაძე, მ. ვაშაყიძე, დ. ფალავანდიშვილი. საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1991, 142, 3, 541.



РЕЦЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ НА МОНОГРАФИЮ

М. Г. Цинцадзе, А. Ю. Цивадзе, С. Л. Кузнецова,
Г. В. Цинцадзе, Л. Д. Напетваридзе, Н. А. Куцава

"Координационные соединения металлов с этиленмочевинной и бициклическими бисмочевинами"

Монография известных грузинских ученых, среди которых, кроме М.Г. Цинцадзе, член-корр. Российской Академии наук, директор института физической химии РАН А.Ю. Цивадзе и зав. лаб. института неорганической химии и электрохимии АН Грузии академик Г.В. Цинцадзе, является серьезным вкладом в координационную химию

Авторы посвятили эту монографию изучению строения и свойств координационных соединений металлов с этиленмочевинной и бициклическими бисмочевинами. При этом центральное место занимают вопросы детальной характеристики ИК-спектральных и рентгеноструктурных характеристик координационных соединений указанных лигандных систем. Особо следует отметить, что авторы не остановились на традиционном подходе к изучению строения мочевинных комплексов, а уделили много внимания описанию особенностей тонкой структуры этиленмочевины и бициклических бисмочевин. В этой связи, очень полезным представляется описание результатов квантовомеханических исследований электронного строения и спектральных свойств этих лигандных систем. Привлекательно представлены реакционная способность мочевинных лигандов и их металлокомплексов.

На наш взгляд, рецензируемую книгу грузинских авторов следует переиздать, дополнив ее синтезом мочевинных лигандов и их комплексов, а также новой литературой.

Заслуженный деятель науки Российской Федерации,
лауреат государственной премии СССР,
действительный член Российской Академии
естественных наук, профессор Ростовского
государственного университета

А.Д. Гарновский

AUTHOR INDEX

2002, v. 28



A

- Alelishvili M. №3-4, p. 265
 Amiridze A. №1-2, p. 71
 Andronikashvili T. №1-2, p. 107,
 №3-4, p. 288,
 №3-4, p. 350
 Andronikashvili T. №3-4, p. 366,
 №3-4, p. 367
 Aneli J. №3-4, p. 218
 Aptsiauri L. №3-4, p. 288
 Areshidze G. №1-2, p. 71
 Asatiani L. №3-4, p. 229
 Avaliani A. №3-4, p. 281

B

- Bagdavadze J. №1-2, p. 122,
 №1-2, p. 128
 Baidoshvili p. №1-2, p. 58
 Bakhtadze I. №1-2, p. 159
 Bakradze O. №1-2, p. 133
 Baratashvili I. №1-2, p. 122,
 №1-2, p. 128,
 №3-4, p. 281,
 №3-4, p. 286
 Belokobylsky A. №1-2, p. 163
 Beshkenadze I. №3-4, p. 209
 Broucek F. №1-2, p. 25,
 №1-2, p. 114,
 №3-4, p. 256,
 №3-4, p. 261
 Broucek I. №1-2, p. 114,
 №3-4, p. 256
 Broucek J. №1-2, p. 114,
 №3-4, p. 256
 Butkhuzi T. №3-4, p. 288
 Butskhrikidze B. №3-4, p. 229
 Buyanov V. №1-2, p. 56

Bziava K.

№3-4, p. 338

C

- Chachua E. №1-2, p. 62
 Chagunava R. №1-2, p. 185,
 №1-2, p. 190
 Chanturia M. №1-2, p. 21
 Chaskaberia I. №3-4, p. 288
 Chavchanidze D. №3-4, p. 374
 Chedia R. №1-2, p. 195
 Cheishvili T. №1-2, p. 141
 Chelidze G. №3-4, p. 264
 Chikvadze G. №3-4, p. 218
 Chilaya G. №3-4, p. 264
 Chipashvili D. №1-2, p. 174
 Chirakadze G. №1-2, p. 56,
 №1-2, p. 58,
 №1-2, p. 193
 Chitrekashvili I. №3-4, p. 237,
 №3-4, p. 241
 Chogovadze T. №1-2, p. 87
 Churadze L. №1-2, p. 79
 Churgulia E. №3-4, p. 372

D

- Dgebuadze M. №1-2, p. 99,
 №3-4, p. 312
 Djanelidze R. №1-2, p. 133
 Dokhturishvili N. №3-4, p. 241,
 №3-4, p. 245
 Dolaberidze N. №3-4, p. 265
 Dolidze A. №1-2, p. 180,
 №1-2, p. 195,
 №3-4, p. 232
 Doxopulo E. №1-2, p. 50
 Dzagania M. №1-2, p. 107
 Dzagnidze N. №3-4, p. 270
 Dzotsenidze N. №1-2, p. 25

**E**

Ebralidze K. №3-4, p. 237
 Edilashvili I. №1-2, p. 168
 Elashvili Z. №3-4, p. 264
 Elizbarashvili E. №1-2, p. 58
 Eprikashvili L. №1-2, p. 107
 Esartia I. №1-2, p. 94

G

Gabisonia L. №3-4, p. 213
 Gadjev-Shengelia M. №1-2, p. 71
 Gagnidze N. №3-4, p. 261
 Gaprindashvili V. №3-4, p. 340,
 №3-4, p. 349
 Gavashelidze E. №3-4, p. 245,
 №3-4, p. 237
 Gegenava T. №1-2, p. 99,
 №3-4, p. 312
 Gelagutashvili E. №1-2, p. 163
 Gelashvili N. №3-4, p. 241,
 №3-4, p. 245
 Gigauri R. №1-2, p. 38
 Gigauri R. №1-2, p. 38,
 №1-2, p. 44
 Gikashvili B. №1-2, p. 193
 Girgvliani D. №1-2, p. 84,
 №1-2, p. 87
 Gitis K. №3-4, p. 232
 Gogadze M. №3-4, p. 264
 Gogitidze J. №1-2, p. 12,
 №1-2, p. 16,
 №1-2, p. 34
 Gogolin O. №1-2, p. 133
 Gotoshia S. №1-2, p. 163
 Gujejian B. №3-4, p. 350
 Gurgenshvili M. №3-4, p. 241
 Gvasava I. №3-4, p. 301
 Gvelesiani G. №1-2, p. 122,
 №1-2, p. 128
 Gventsadze E. №1-2, p. 168

J

Jabishvili N. №1-2, p. 30
 Jakeli E. №3-4, p. 218
 Jaoshvili O. №3-4, p. 340,
 №3-4, p. 349
 Japaridze Sh. №1-2, p. 38
 Japaridze G. №1-2, p. 99,
 №3-4, p. 312
 Japaridze K. №3-4, p. 264
 Javashvili I. №1-2, p. 30
 Jijeishvili N. №1-2, p. 99,
 №3-4, p. 312
 Jioshvili B. №1-2, p. 50
 Jlantashvili M. №1-2, p. 128

K

Kamushadze I. №3-4, p. 326
 Kandelaki A. №1-2, p. 168
 Kardava M. №3-4, p. 350
 Kariauli M. №3-4, p. 261
 Kenchadze E. №1-2, p. 99,
 №3-4, p. 312
 Kendelman L. №1-2, p. 79
 Kereselidze J. №1-2, p. 56,
 №1-2, p. 132,
 №3-4, p. 301,
 №3-4, p. 304,
 №3-4, p. 372,
 №1-2, p. 99
 Kereselidze K. №1-2, p. 185,
 №1-2, p. 190
 Kereselidze R. №1-2, p. 71
 Kezherashvili M. №3-4, p. 229
 Khananashvili L. №1-2, p. 87,
 №1-2, p. 94
 Khananshvili I. №1-2, p. 84
 Khelashvili G. №1-2, p. 38
 Khetsuriani N. №1-2, p. 168
 Khotenashvili N. №3-4, p. 241,
 №3-4, p. 245



Khubuluri I. №1-2, p. 30
 Kikalishvili M. №1-2, p. 44
 Kikalishvili T. №1-2, p. 132
 Klingshirn C. №1-2, p. 133
 Kochiashvili K. №1-2, p. 180
 Korkotashvili E. №3-4, p. 340,
 №3-4, p. 349

Kupatadze N. №1-2, p. 84,
 №1-2, p. 87
 Kuprashvili N. №1-2, p. 34
 Kurtanidze R. №1-2, p. 21
 Kutchukashvili Z. №3-4, p. 288

L

Legashvili I. №1-2, p. 56
 Lekishvili N. №3-4, p. 229
 Lekveishvili E. №3-4, p. 229
 Lezhava N. №3-4, p. 270
 Lochoshvili D. №1-2, p. 21
 Lomtadidze Z. №1-2, p. 87

M

Machaladze T. №1-2, p. 21
 Macharashvili V. №1-2, p. 34
 Machkhoshvili R. №1-2, p. 12,
 №1-2, p. 16,
 №1-2, p. 34,
 №1-2, p. 50
 Maisuradze N. №3-4, p. 245
 Makaridze M. №3-4, p. 304
 Maksimov X. №3-4, p. 251
 Malinowska I. №1-2, p. 148
 Mamardashvili M. №1-2, p. 159
 Manjgaladze O. №1-2, p. 25
 Markarashvili E. №1-2, p. 84,
 №1-2, p. 87
 Meladze S. №1-2, p. 62
 Metreveli L. №3-4, p. 209
 Mikeladze M. №3-4, p. 340,
 №3-4, p. 349

Miminoshvili E. №3-4, p. 349
 Mirdzveli N. №3-4, p. 265
 Mshvelidze G. №1-2, p. 133
 Mudjiri M. №3-4, p. 218
 Mukbaniani O. №1-2, p. 62,
 №1-2, p. 94

N

Nadareishvili L. №3-4, p. 297
 Nadiradze A. №3-4, p. 281,
 №3-4, p. 286
 Nadiradze K. №3-4, p. 281
 Nadiradze N. №3-4, p. 286
 Natidze V. №1-2, p. 30
 Nijaradze M. №3-4, p. 265
 Nikogosova J. №3-4, p. 218
 Nikoleishvili E. №3-4, p. 261
 Nogaideli G. №1-2, p. 84

O

Orlova O. №1-2, p. 114,
 №3-4, p. 256,
 №3-4, p. 261

P

Papava G. №3-4, p. 237,
 №3-4, p. 241,
 №3-4, p. 245
 Papava K. №3-4, p. 237,
 №3-4, p. 245
 Papava Sh. №3-4, p. 241
 Parunashvili N. №1-2, p. 50
 Pavienishvili T. №1-2, p. 21
 Petriashvili G. №3-4, p. 264
 Pirtckheliani N. №1-2, p. 62
 Pirtskhalaishvili V. №1-2, p. 174,
 №3-4, p. 3166
 №3-4, p. 321
 Purtskhvanidze T. №1-2, p. 174,
 №3-4, p. 321



	R			
Ramishvili M.	№3-4, p. 374		Tsikaridze Z.	№1-2, p. 128
Razmadze N.	№1-2, p. 159		Tsintsadze G.	№1-2, p. 211
Razmadze R.	№1-2, p. 122			№3-4, p. 209,
Razmadze T.	№1-2, p. 56			№3-4, p. 350
Robakidze N.	№1-2, p. 44		Tsiskaridze Z.	№1-2, p. 122
Robakidze Z.	№3-4, p. 218		Tsiskarishvili R.	№1-2, p. 180,
Rukhadze V.	№3-4, p. 326			№3-4, p. 366,
				№3-4, p. 367
	S		Tsitsagi M.	№1-2, p. 195
Sadagashvili E.	№1-2, p. 193		Tsitsishvili G.	№1-2, p. 94
Samkharadze M.	№1-2, p. 38		Tsitsishvili E.	№1-2, p. 133
Samsonia Sh.	№1-2, p. 185,		Tsitsishvili V.	№3-4, p. 265
	№1-2, p. 190		Tskitishvili M.	№3-4, p. 209
Samsonia G.	№3-4, p. 374		Tsomaia N.	№1-2, p. 84
Sarishvili Z.	№3-4, p. 245		Tugushi D.	№1-2, p. 185,
Sarukhanishvili A.	№1-2, p. 141			№1-2, p. 190,
Sharvashidze M.	№3-4, p. 288			№3-4, p. 304
Shengelia S.	№1-2, p. 71		Turiashvili L.	№1-2, p. 50
Shubitidze A.	№1-2, p. 56		Tushurashvili R.	№3-4, p. 213
Sidamonidze N.	№3-4, p. 229			
Skhirtladze L.	№1-2, p. 21		U	
Skhirtladze N.	№3-4, p. 367		Ukleba K.	№3-4, p. 286
Stepanishvili M.	№3-4, p. 232			
Suladze M.	№3-4, p. 366,		V	
	№3-4, p. 367		Vachnadze V.	№3-4, p. 218
Sulakadze Ts.	№3-4, p. 326		Varazashvili V.	№1-2, p. 21
Svanidze O.	№3-4, p. 209		Vardosanidze Ts.	№1-2, p. 84,
				№1-2, p. 87
	T		Vashakidze M.	№3-4, p. 374
Talakhadze K.	№1-2, p. 58			
Tatiashvili L.	№3-4, p. 232		Y	
Telia N.	№1-2, p. 25		Yavich P.	№1-2, p. 79
Thushrashvili R.	№1-2, p. 159		Yuzbekov Y.	№3-4, p. 251
Tsagareishvili D.	№3-4, p. 281,			
	№3-4, p. 286		Z	
Tserodze N.	№1-2, p. 195		Zautashvili M.	№1-2, p. 107
			Zhorzholiani N.	№3-4, p. 209
			Zurabishvili Ts.	№3-4, p. 264

