

CHEMICAL SERIES



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

784/21
2004

ქიმიის

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

2004 №3-4

ტომი
TOM
VOL

30

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. 30 №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"
"METSNIEREBA"
"МЕЦНИЕРЕБА"

2004

Известия АН Грузии, серия химическая
(на грузинском, русском и английском языках)

© Известия АН Грузии
Серия химическая, 2004

სარედაქციო კოლეგია

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ი. ბარათაშვილი, ფ. ბროუჩეკი
(სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, ი. რუჯილა (პოლონეთი),
შ. სიდამონიძე, ე. ქემერტილიძე, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ციციშ-
ვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯ. ჭავჭავაძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г. Андрикошвили (редактор), Т.Р. Агладзе, И.Б. Бараташвили, Ф.И. Броушек
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 Secre-
tary), G. Gvelesiani, K. Japaridze (Associate Editor), G. Japaridze, E. Kemertelidze,
Jan K. Różyło (Poland), Sh. Sidamonidze, L. Khananashvili, G. Tsitsishvili, G. Tsintsadze
(Associate Editor), V. Eristavi

Executive Secretary V. Shubladze

რედაქციის მისამართი:

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

www.acnet.ge/macne/chemistry

e-mail: macnechem@gw.acnet.ge

Сдано в набор 10.09.2004. Подписано в печать 05.12.2004

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

Макет подготовлен на компьютере.

17 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 110

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

ზინსაგსი

საკონგრესული და ანალიზური ძიების

რ. მანჭგალაძე, ფ. ბროუნიკი, ნ. თელია, მ. გვერდწითელი, კ. ჯაფარიძე	ოქსიანონაირების კომპლექსწარმოქმნის ორმაგი უნარბიანობის შესახებ	192
რ. გიგურია, კ. რუხია, მ. კაკალოშვილი, მ. გაბუტაშვილი	ეროვნულ კლდე ელემენტური გოგირადი სუბსი (III) ოქსიდის დავანგვის შესახებ ტუტე გარემოში	197
ნ. ჩხუბინაშვილი, ც. კურტალია, ნ. ენუქიძე, ქ. შალკიანი	ნავთობპროდუქტებით გაჯუჭვიანებული ჩამდინარე წყლების გაწმენდის შემზრანული ტექნოლოგიის დამუშავება	199
რ. გიგურია, მ. გაბუტაშვილი, ქ. ჯივარგაძე, ზ. შანაიძე	ფერადი და ვითომწიხრილი მეტალების ჰიდრომეტალურაგული წარმოების ნარჩენებიდან ნატრიუმის დათოიარასუნატის (V) მიღების ხერხი	208
მ. კაკალოშვილი, რ. გიგურია, ი. ჩიქოვანი	სპილენძის(II) ნიტრატის კოორდინაციული ნერთები ტრიარილ- და დიარილალკილასინოაქსილბითან	210
მ. შოგინაშვილი, ლ. ბუაძე	ქრომუმცველი ჩამოეხი წყლების გაწმენდა სორბციული მეთოდით	219
მ. შოგინაშვილი, ლ. ბუაძე	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ განაწილების კოეფიციენტის განსაზღვრა АНКС-2 და АНКС-10 ამფილიტებზე მოდელურ სხნარში	224
ლ. გაბისონია, რ. თუმურაშვილი	ფიქსაციური ხსნარების შედგენილობის გავლენის შესწავლა ოზონური მეთოდით ვერცხლის ონების გამოყოფის პროცესზე	229
ნ. ჯამბუკი, ვ. ნათიძე, ა. ჯავახიშვილი, ა. ხუბულური, მ. ლანდია, ნ. კლარჯიანი	კალციუმის ჰიდროაქსიფიკაციების სინთეზი და კვლევა	230
ორგანული ძიების		
დ. მურაშვილი, ვ. მარქარაშვილი, შ. სამგაშვილი, ნ. ლეკიშვილი, ნ. ქედიანი, ნ. ციხიანი	დამკვი სადრეზი სილიციუმორგანული ეპოქსიდური და მეტალოლატური ოლიგომერების ბაზზე	240
რ. კუმბაშვილი, მ. ლაბარტაძე, შ. სამსონია	N-ფენილ-გლიკოზილამინების სინთეზი ამინობენზის მკავების საფუძველზე	246
რ. კუმბაშვილი, მ. გუდავაძე, ლ. ბოჭორიძე, თ. სოფროიაძე	pH-ის გავლენა ამინომკავების აქტიურობაზე მილიარდის რეჟიკაში	251
ა. კილიაშვილი, ნ. სხარტაძე, ტ. ტამაძე, დ. გვერდწითელი, ვ. თაფურია, თ. გაბუნია, რ. აბაშიძე	9-მონომეტილ-9-ვიოლ-და 9,10-დიმეტილპროპილანტრენების სინთეზის კვლევისათვის	255
დ. ოსელიანი, ნ. გივარგაძე, ც. ნასყილაშვილი, ნ. კალამგაშვილი, მ. ვაჩიშვილი	ფილიაკეტრიაკეტატის ჰიდრირება მოდიფიცირებულ ნივლე- და სპილენძუმცველ კატალიზატორებზე	259
ნ. ფირცხელიანი, თ. თათარაშვილი, ნ. მუკანია, ლ. ჩანანაშვილი, მ. ლაბარტაძე, ი. მუკანია	ა, W-ბის(ტრიმეტილსილოქსი)მეთილჰიდრიდისილოქსანის ჰიდრილული მერთების რეჟიკა მეთოკრილის მკავას სილილირებულ ვერთთან	261
ფიზიკური ძიების		
თ. მარსაგაშვილი, გ. ტატაშვილი	მყარი სხელის პოლარულ სითესთან კონტაქტის დროს რადიოტალური დიაპაზონის ელექტრომაგნიტური გამოსხივების თეორიული ასპექტები	272
დ. ცაგარეიშვილი, გ. გვერდსიანი, ნ. ნადირაძე, ა. ნადირაძე	როთელი ონური კრისტალების დნობის ენთალპიის განსაზღვრის ინერგენტული მეთოდით	280
ლ. ებრაიშვილი, ნ. ფირცხელიანი, მ. შაგინია, მ. ზაფრუაშვილი, მ. თურმანიძე	აქტიურობის აირ-მეტრებლების გამოყენებით აირ-აღსრბციული ქრომატოგრაფიის ოპტიმიზაცია	292
ა. ალიევი	წყლის ფორულექტროლობის პროცესისათვის მოდელური ფორანაოდის როლში ჰეტრორისიტების n-WO ₃ /n-TiO ₂ შესწავლა	296
ლ. ებრაიშვილი, ქ. ჭავჭავაძე, ი. კორძაბია	ეროინიტის კათიონური მოდიფიკაციის გავლენა მის აღსრბციულ უნარზე	301
ლ. ებრაიშვილი, მ. შაგინია, ნ. ფირცხელიანი, მ. ზაფრუაშვილი	ზოგერთი მოდელური სისტემის ქრომატოგრაფიული დაყოფა კადმიუმის, თალიუმის და ვერცხლის მარილებით მოდიფიცირებულ სილიკატ-1-ზე	308

23508

ს ა ქ ა რ ე მ ი ა
კ ა ნ დ ა მ ი ა
გ ე ო ლ ო გ ი
ს ა მ ო რ ო გ ი
ს ა მ ო რ ო გ ი

- გ ცაგარელი, შ. მახათაძე და მაცინაძე მანგანუმის დოქსიდის ელექტროდულუქვის საწყისი სტადიის კინეტიკის შესახებ
- ნ. ლევიაძე ორი სხვაობის ზედაპირის სიძლიერის გაზომვის ახალი სარეცეპტორული კვლევა ტიპის მცხოვრებლობის შესახებ და სამედიცინო პრაქტიკის ტრადიციული თერაპიების კვლევა 313

ბიოლოგია

- რ. დუნიანი, რ. შამია, ნ. ბუთიაშვილი, ქ. უგრედაძე გოგირდმგებელი განხვევებულ წყალსხნაობებში Fe(III)-ობებით თევზის დაეხვების კინეტიკის შესწავლა 319
- ვ. გაბრიანიძე, რ. ჩაგელაძე, გ. გველესიანი, თ. მკურქულიანი, მ. მკურქულიანი, ვ. გაბრიანი, ც. აღმაიანი, მანდილოს ბიოტექნოლოგიური მანქანის გადამამუშავება 326
- ვ. გაბრიანიძე, ლ. ბაღატიანი, ც. სულაიაძე და წყალბადის ცირკონიუმის ქლორიდის კალიუმის ქლორიდის ნალღობში აირადი ენერჯიტიული დეკორაციების კინეტიკა 335
- ა. დოლიანიძე, ქ. ბარბაქაძე, თ. შაველიანი, რ. კობახიანი, გ. მამაძე და ლითონური მთელი ფორმების მიღება ელექტრომეცანიკური კვლევის საფუძველზე 337
- ვ. გრემელიანი, თ. აბაშიანი, გამოსხივების სპექტრის გამოკვლევა ნიკელის კონტაქტების კონსტრუქციული დამზადებისთვის 343
- ქ. მურვანიანი და მანდილოს, ლ. კანტარია, ა. რევიანიანი, საკულტურაო ჩამონადენი წყლების შეფასება მათი მერადი გამოყენების შესაძლებლობის დასადგენად 345
- ა. ბაქრაძე, მ. გაბრიანი, თ. ამბროსიანი, ზ. ლახვიანი, ცივი ქიმიური მიღებული პოლიეთილენის ფიბრის ფიზიკო-მექანიკური თვისებების და სტრუქტურის კვლევა 351
- ა. ბაქრაძე, ზ. გაბრიანი, მ. გაბრიანი, საქართველოს ბაზრის მოთხოვნილება თერაპიული საშუალებების დამზადებულ ნაერთებზე და მისი დამუშავების ტექნიკა 356

გეოლოგია

- ბ. გუგუნიანი, მ. ქადაგიანი, თ. ანდრონიკიანი, მ. გაბრიანი, ნ. ხარაძე ცელოზიმუმიანი მისი ქანების, ნტკალისა და მათი ქანების ახალი ნაგებობის ნარევის მოქმედებისა და შემდგომი მოქმედების ეფექტი საადრეო კარბონატების მოგების პროცესზე 366
- ლ. გვახალია, მ. ქადაგიანი, მ. გაბრიანი, ნ. ხარაძე ზოგადი მისი ქანისა და სასუქების ფორმის მოყვანილი საბუნების ტარიის და მარცხლის ფიზიკო-ტექნიკური მახასიათებლები 374

მოსკოვური ფაქტობი

- რ. დუნიანი, გ. დამბარაძე, პირობებითი ფორმული ფაქტობის დაეხვების კინეტიკაზე გოგირდმგებელი კონსტრუქციის გეგმის საფუძველზე 377
- ს. ურუბაძე, ნ. ოსიპოვი, თ. გვინანი, რ. დევიანიანი, ლამბორტის კონსტრუქციული კონსტრუქციული ნიადაგის მოყვანილი საშემდგომი ხარისხობრივი მახასიათებლები 380
- თ. ანდრონიკიანი, ს. ურუბაძე, თ. გვინანი, ნ. ოსიპოვი, საქართველოს ბუნებრივი ცელოზიმების გეგმული ტექნიკური ელემენტების მიგრაციებზე სისტემის ნიადაგ-მცენარე 383
- ნ. ბარბაქაძე, ნ. ზაქარაია, რ. ლაშვიანი, ა. შიბაძე, ა. დოლიანი, საშემდგომი მოყვანილი მოყვანილი და მინერალური ტერიტორიების რეაბილიტაციის შესახებ 385
- მ. ბუთიაშვილი, ვ. გვიანი, ნ. ბარბაქაძე და ხბულიანი, ა. მგვილიანი, ლ. ზეკელიანი, სტანდარტული ნიმუშების კონსტრუქციული გამოყენების მტერიოლოგიური უზრუნველყოფის სისტემის 388
- თ. ქუციანი, მ. გვინანი, ა. ხინთიბიანი, თ. შიბაძე, ა. რევიანიანი, მ. სვანიანი, ვ. ცხელიანი, თ. მანდილოსიანი, ა. მამაძე, ადგილობრივი წიაღისეულიდან რეაქტიული მანგანუმის კარბონატის მიღება 390
- მ. მანდილოსიანი, ნ. ხინთიბიანი, კათოდების გეგმის შესწავლა ტრადიციული ლითონის ანოდების დაეხვების რეაქციებზე 393
- ქ. ბარბაქაძე, ცელოზიმუმიანი მისი ქანებით გამდიდრებულ ნიადაგის მოყვანილი კანის შეფასებისა და სუფერის ქარბონატის დამზადების ქიმიური შემადგენლობა 397

სათმობის ეტალონი

- ა. ავალიანი, დაბადებული 90, ხალა გარდაცვლილი - ხელი წყლის შესწავლა 399

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- О. В. Манджгаладзе, Ф. П. Броучек, Н. М. Телня, М. П. Гвердцители, К. В. Джанашидзе.* О двойственной способности комплексообразования октаэдрических соединений 189
- P. D. Гигаური, К. Дж. Рухая, М. П. Кикалишвили, М. А. Гахутишвили.* Еще раз об окислении оксида сурьмы (III) элементарной серой в щелочной среде 194
- Н. Г. Чхубианишвили, Ц. С. Курихалия, Н. Е. Елукидзе, К. Г. Шаликиани.* Разработка мембранной технологии очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов 202
- P. D. Гигаური, М. А. Гахутишвили, X. Г. Гиоргадзе, З. Н. Мачаидзе.* Способ получения дитиоарсената(V) натрия на базе гидрометаллургических отходов производства цветных и благородных металлов 205
- М. П. Кикалишвили, P. D. Гигаური, О. Н. Чиковани.* Координационные соединения нитрата меди (II) с триарил- и диарилалкиларсеноксидами 215
- Б. А. Гогичаишвили, Е. П. Буадзе.* Способ сорбционной очистки хромсодержащих промывных вод 216
- Б. А. Гогичаишвили, Е. П. Буадзе.* Определение коэффициента распределения Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , на амфолитах АНКБ-2 и АНКБ-10 из модельного раствора 221
- Л. В. Габисотия, P. Г. Тунирашвили.* Исследование влияния состава фиксажных растворов на процесс осаждения ионов серебра методом озонирования 226
- Н. А. Джабишвили, В. П. Натидзе, И. Я. Джавашвили, И. А. Хубутури, М. В. Ладия, Н. А. Кларджеишвили.* Синтез и исследование гидроксифосфатов кальция 234

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Д. У. Мурачашвили, Е. Г. Маркарашвили, Ш. З. Самакшвили, Н. Д. Чедия, Н. Г. Лектшвили, Н. И. Цомая.* Покрyтия на основе кремнийорганических эпоксидных и метакрилатых сополимеров 235
- P. И. Кублашвили, М. О. Лабарткава, Ш. А. Самсония.* Синтез N-фенил-гликозиламнов на основе аминобензойных кислот 246
- P. И. Кублашвили, М. И. Гудагадзе, Л. Д. Бочоридзе, Т. Т. Сопромадзе.* Влияние pH на активность аминокислот в реакции Майлларда 251
- И. Л. Эдiliaшвили, Н. Н. Схиртадзе, Н. И. Табанидзе, Д. Д. Гвердцители, Э. Н. Топурия, Т. И. Габуния, P. Н. Ахобадзе.* К исследованию синтеза 9-монометил-, 9-этил- и 9,10-диметил пергидрофенантронов 255
- Д. К. Иоселиани, Н. Г. Гиоргадзе, Ц. И. Наскидашвили, Н. Г. Казабегашвили, М. Г. Вагенишвили.* Гидрирование этилацетоацетата на модифицированных никель- и медьсодержащих катализаторах 257
- Н. А. Пирицхелани, Т. Н. Татришвили, Н. О. Мукбаниани, Л. М. Хапанашвили, М. О. Лабарткава, О. В. Мукбаниани.* Реакции гидридного присоединения α,ω -бис-(триметилсилокси)метилгидридсилоксана к триметилсилилированному эфиро метакриловой кислоты 264

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т. А. Марсагшвили, Г. Д. Татшвили.* Теоретические аспекты электромагнитного излучения радиоволнового диапазона при контакте твердого тела с полярной жидкостью 266
- Д. Ш. Цагарелишвили, Г. Г. Гвелесиани, Н. А. Надирадзе, А. А. Надирадзе.* Инкрементный метод расчета энтальпии плавления сложных ионных кристаллов 274
- Л. Г. Эприкашвили, Н. В. Пирицхалава, М. А. Дзаганя, М. Г. Зсугташвили, М. Т. Турманидзе.* Оптимизация газо-адсорбционной хроматографии с использованием активных газоносителей 282
- А. Ш. Ашев.* Исследование гетеросистемы $n-WO_3$, $n-TiO_2$ в качестве модельного фотоанода в процессе фотоэлектролиза воды 294
- Л. Г. Эприкашвили, К. М. Квариани, Т. Н. Кордалия.* Влияние катионной модификации эрионита на его адсорбционные свойства 298



საქართველოს
აкадеმიის
საბუნების
მეცნიერებათა
სამეცნიერო
ცენტრი

<i>Л. Г. Эприкашвили, М. А. Дзасания, Н. В. Пирицхалава, М. Г. Зауташвили.</i>	
Хроматографическое разделение некоторых модельных систем на силикалите- модифицированном солями кадмия, таллия и серебра	
<i>Г. А. Цагарели, Ш. М. Махатадзе, Л. П. Бацапатадзе.</i> Закономерности начальной стадии электроосаждения диоксида марганца	312
<i>Н. Г. Лежава.</i> Новая реакционная ячейка микрокалориметра типа Кальве для измерения теплового эффекта смешения двух растворов. Термодимическое исследование медицинского препарата – трамадола	318
<i>Р. Г. Дундуа, Г. П. Гобечия, Н. С. Бутцишвили, К. Т. Угрелидзе.</i> Изучение кинетики окисления чужуна ионами Fe(III) в разбавленных серникоокислых растворах	324
<i>В. Н. Гаприндашвили, Р. Д. Чагелишвили, Г. Г. Гвелесиани, Т. П. Мечурчишвили, М. Т. Мечурчишвили, В. Г. Гвахария, Т. М. Адамия.</i> Переработка барит- золотоносной руды Маднеули (Грузия)	330
<i>В. Н. Гаприндашвили, Л. В. Басатурия, Ц. Г. Сулакадзе, Л. А. Цкалобадзе.</i> Кинетика дехло- рирования хлористого циркония газообразным кислородом в расплаве хлорида калия	332
<i>Э. З. Дашашишвили, К. В. Барнавели, Т. П. Говадзе, Н. Д. Копалелишвили, Г. В. Микаберидзе.</i> Получение тонких металлических фольг для электронно-микроскопических исследований	339
<i>Э. Г. Грдзелишвили, Ф. Н. Анхазова.</i> Исследование светотехнических характеристик кристаллов с никелевыми контактами, изготовленными на основе А ^{III} В ^V типов полупроводника	341
<i>Ч. Г. Мурванидзе, Д. К. Мзареулова, Л. Д. Чантуришвили, П. П. Рехвишвили.</i> Установление возможности повторного использования коллекторных вод	349
<i>И. Г. Бочойдзе, М. В. Гачечиладзе, У. В. Амбрагадзе, З. В. Ланчава.</i> Исследование физико- механических свойств и структуры полиэтиленовой пленки, полученной при холодной вытяжке	354
<i>И. Г. Бочойдзе, З. М. Гачечиладзе, М. В. Гачечиладзе.</i> Потребность рынка Грузии в полиолефиновых изделиях и пути ее удовлетворения	359
ЭКОЛОГИЯ	
<i>Б. Л. Гуджеджияни, М. А. Кардава, Т. Г. Андрионикашвили, М. К. Гамисония, Н. Т. Хазарадзе.</i> К эффекту действия и последствиям цеолитсодержащих горных пород, мергели и их смесей с птичьим пометом на процесс выращивания раннего картофеля	360
<i>Л. Дж. Гвасалия, М. А. Кардава, М. К. Гамисония, Н. Т. Хазарадзе.</i> Физико-технические показатели початка и зерна кукурузы, выращенной под воздействием некоторых горных пород на фоне удобрений	368
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
<i>Р. Г. Дундуа, Г. Н. Доброхотов.</i> К вопросу влияния концентрации серной кислоты на кинетику окисления ферросульфата пиролюзитом	375
<i>С. Л. Уротадзе, Н. А. Оситова, Т. К. Квернадзе, Р. Р. Девдариани.</i> Качественные показатели зерна озимой пшеницы, выращенной на почве, обогащенной ломонгитсодержащей породой	378
<i>Т. Г. Андрионикашвили, С. Л. Уротадзе, Н. А. Оситова, Т. К. Квернадзе.</i> Влияние природных цеолитов Грузии на миграцию токсических элементов в системе почва-растение	381
<i>Н. Г. Барбададзе, Н. Г. Закариадзе, О. Г. Ломтадзе, И. И. Микадзе, А. В. Догидзе.</i> О реабилитации территорий, загрязненных в результате военного воздействия	386
<i>М. И. Булетшвили, Г. Г. Гецадзе, Н. В. Беридзе, Л. И. Хабулиани, Л. У. Лучуа, А. З. Мегрелидзе.</i> Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения кондуктометрических средств измерений	389
<i>Т. К. Чкопия, Х. Г. Пурцеладзе, И. П. Чачашидзе, Э. Н. Шонишвили, П. В. Ракианишвили, М. И. Свапидзе, В. А. Цхведiani, Т. А. Масленицова, П. В. Чхаидзе.</i> Получение реактивного карбоната марганца из местного сырья	391
<i>Ц. И. Дзанашишвили, Н. С. Хаветаси.</i> Изучение влияния катионов на реакцию окисления арсенитов щелочных металлов	395
<i>К. И. Бернишвили.</i> Химический состав зеленой массы укропа и корнеплодов столовой свеклы, выращенной на почве, обогащенной цеолитсодержащими горными породами	396

CONTENTS

INORGANIC AND ANALITIC CHEMISTRY

- O. Manjgaladze, F. Brouchek, N. Telia, M. Gverdtsteli, K. Dzharparidze.* Double Ability for Complex-Formation of Oxyazocompounds 192
- R. Gigauri, K. Rukhaia, M. Kikalishvili, M. Gakhutishvili.* Once More on Oxidation of Antimony (III) Oxide with Element Sulphur in the Alkali Medium 198
- N. Chkhubianishvili, Ts. Kurtskhulia, N. Emukidze, K. Shalikian.* Development of the Membrane Technology of Purification of Waste Water Polluted by Oil Products 203
- R. Gigauri, M. Gakhutishvili, R. Giorgadze, Z. Machaidze.* A Method of Sodium Dithioarsenat(V) Production from Hydrometallurgical Industrial Wastes of Non-Ferrous and Noble Metals 208
- M. Kikalishvili, R. Gigauri, O. Chikovani.* Coordination Compounds of Copper(II) Nitrate with Triaryl - and Diarylalkylarsinoxides 215
- B. Gogichashvili, E. Buadze.* Way of Sorbitional Cleaning of Chrome Scourage Waters 220
- B. Gogichashvili, E. Buadze.* Definition of a Cu^+ , Ni^{2+} , Co^{3+} Distribution Factor of AHKE-2 and AHKE-10 Ampholytes from a Model Solution 224
- L. Gabsonia, R. Tushurashvili.* The Investigation of the Effect of Fixer Composition on the Deposition Process of Silver Ions by the Ozonation Method 229
- N. Jabishvili, V. Natidze, I. Javashvili, I. Khubuluri, M. Landia, N. Klarjetshvili.* Synthesis and Investigation of Calcium Hydrophosphates 234

ORGANIC CHEMISTRY

- D. Murachashvili, E. Markarashvili, Sh. Samakashvili, N. Lekishvili, N. Chedia, N. Tsomaia.* Protective Coatings Based on Siliconorganic Epoxide and Methacrylic Copolymers 240
- R. Kublashvili, M. Labartkava, Sh. Samsonia.* Synthesis of N-Phenyl-Glycosylamines on the Basis of Amino Benzoic Acids 241
- R. Kublashvili, M. Gudavadze, L. Bochoridze, T. Sophromadze.* Effect of pH on Activity of Amino Acids in Maillard's Reaction 248
- I. Edilashvili, N. Skhirtladze, N. Tabashidze, D. Gverdtsteli, E. Topuria, T. Gabunia, R. Akhobadze.* On the Study of Synthesis of 9-Mono-Methyl, 9-Ethyl and 9,10-Dimethyl Perhydro Phenanthrenes 253
- D. Ioseliani, N. Giorgadze, Ts. Naskidashvili, N. Kalabegashvili, M. Vacheishvili.* Ethylacetoacetate Hydrogenation on the Modified Nickel- and Copper-Containing Catalysts 260
- N. Pirtskheliani, T. Tatrishvili, N. Mukbaniani, L. Khananashvili, M. Labartkava, O. Mukbaniani.* Hydride Addition of Methylhydridesiloxane to Trimethylmethacryloxysilane 265

PHYSICAL CHEMISTRY

- T. Marsagishvili, G. Tatishvili.* Theoretical Aspects of Radiowave Electromagnetic Radiation at the Contact of a Solid Body with Polar Liquid 273
- D. Tsagareishvili, G. Gvelesiani, N. Nadiradze, A. Nadiradze.* An Increment Method for the Calculation of the Enthalpy of Melting of Complex Ionic Crystals 281
- I. Eprikashvili, N. Pirtskhalava, M. Dzagania, M. Zautashvili, M. Turmanidze.* Optimization of Gas-Adsorption Chromatography with use Active Carrier-Gas 293
- A. Aliev.* Investigation of Heterosystem of $n-WO_3/n-TiO_2$ as a Model Photoanode in the Process of Water Photoelectrolysis 297
- L. Eprikashvili, K. Kvariani, T. Kordzakhia.* Influence of Cation Modification of Erionite on Its Adsorption Properties 301
- L. Eprikashvili, M. Dzagania, N. Pirtskhalava, M. Zautashvili.* Chromatographic Separation of Some Model Systems on Salt Cadmium, Thallium and Silver-Modified Silicalite-1 308



<i>G. Tsagareli, Sh. Makhataдзе, L. Batsanadze.</i> Behavior of the Manganese Dioxide Electrodeposition at the Initial Stage	
<i>N. Lezhava.</i> A New Reaction Cell of Kalve Microcalorimeter for Measuring Heat Effects of Mixing Two Solutions. Thermochemical Investigation of a Medical Preparation – Tramadol	318

TECHNOLOGY

<i>R. Dindua, G. Gobechia, N. Butliashvili, K. Ugrelidze.</i> Study of Kinetics of Cast Iron Oxidation with Fe(III)-Ions in Sulphuric Acid Solutions	325
<i>V. Gaprindashvili, R. Chagelishvili, G. Gvelesiani, T. Mechurchlishvili, M. Mechurchlishvili, V. Gvakharia, T. Adamia.</i> Processing of Madneuli (Georgia) Barite-Gold Containing Ores	331
<i>V. Gaprindashvili, L. Bagaturia, Ts. Sulakadze, L. Tskalobadze.</i> The Kinetics of Chlorous Zirconium Dechlorination with Gas Oxygen in the Potassium Chloride Melt	335
<i>E. Doliashvili, K. Barnaveli, T. Gogvadze, N. Kopaleishvili, G. Mikaberidze.</i> Obtaining Thin Sheets of Foil for Electromicroscopic Examination	340
<i>E. Girdzelishvili, P. Aphkavava.</i> Study of the Radiation Spectrum of Nickel Contact-Containing Crystals Based on A ^{III} B ^V Semiconductors	344
<i>Ch. Murvanidze, D. Mzareulova, L. Chanturishvili, I. Rekhviashvili.</i> On Establishing of a Possibility of Repeated Use of Collector Waters	350
<i>I. Bochoidze, Z. Gachechiladze, U. Ambroladze, Z. Lanchava.</i> Investigation of the Physico-Mechanical Properties and Structure of a Polyethylene Film Obtained by Cold Drawing	354
<i>I. Bochoidze, Z. Gachechiladze, M. Gachechiladze.</i> The Demand of the Georgian Market for Polyolefin Products and Ways of Its Satisfaction	359

ECOLOGY

<i>B. Gujejian, M. Kardava, T. Andronikashvili, M. Gamisonia, N. Kharadze.</i> On the Action and Post-Action Effect of Zeolite-Containing Rocks, Marl and Their Combination with Poultry Manure on the Process of Early Potato Growth	367
<i>L. Gvasalia, M. Kardava, M. Gamisonia, N. Khazaradze.</i> Physico-Technical Indices for Corn-Cob and Grain Grown under the Action of Some Rocks using Fertilizers	376

BRIEF REPORTS

<i>R. Dindua, G. Dobrokhotov.</i> On the Influence of Sulphuric Acid Concentration on Kinetics of Ferrosulphate Oxidation	377
<i>S. Urotadze, N. Osipova, T. Kvernadze, R. Devdariani.</i> Quantitative Indices of the Clutumn Weat Raised on the Soil Riched in Laumontitecontaining Rock	380
<i>T. Andronikashvili, S. Urotadze, T. Kvernadze, N. Osipova.</i> Influence of the Georgian Natural Zeolite on the Migration of Toxic Elements in the Soil – Plant System	383
<i>N. Barbakadze, N. Zakariadze, O. Lomtadze, I. Mikadze, A. Dolidze.</i> On Rehabilitation of the Polluted Territories Affected by Military Action	386
<i>M. Buleishvili, G. Getsadze, N. Beridze, L. Khabuliani, L. Khuchua, A. Megrelidze.</i> Standard Patterns of the Conductivity Measurement in the Metrological Ensurance System	389
<i>T. Chkonia, B. Purtseladze, I. Chachanidze, E. Shoshiashvili, I. Rakviashvili, M. Svanidze, V. Tskhvediani, T. Maslentsova, I. Chkhaidze.</i> Production of Reagent Grade Manganese Carbonate from Local Raw Materials	392
<i>D. Dzanashvili, N. Khavtasi.</i> Study of Influence of Cations on Oxidation Reaction of Alkaline Metal Arsenites	395
<i>K. Beriashvili.</i> Chemical Composition of Green Mass of Dill and Table beet Root-Crops Grown on the Soil Enriched with Zeolite-Containing Rocks	398

Author Index	401
--------------	-----



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.831.4+546.289.4

О. В. МАИДЖГАЛАДЗЕ, Ф. И. БРОУЧЕК, Н. М. ТЕЛИЯ,
М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ, К. В. ДЖАПАРИДЗЕО ДВОЙСТВЕННОЙ СПОСОБНОСТИ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Подобно моноазосоединениям (производные оксиазобензола [1,2], азопроизводные хромотроповой кислоты [3,4]), бис- и гетероциклические азосоединения в растворах находятся в двух таутомерных формах – оксиазонидной и хинонгидразонной, вследствие чего могут проявлять двойственную реакционную способность. Названные органические реагенты (в дальнейшем ОР) широко используются в химическом анализе, и вопрос о том, в какой из этих форм они вступают во взаимодействие с ионами металлов, образуя окрашенные продукты, важен как для оптимизации методики анализа с применением уже известных ОР, так и для целенаправленного синтеза новых. На основе спектрофотометрических измерений и данных о числе протонов, замещаемых ионами высоковалентных d-металлов (в том числе и циркония), в молекулах реагентов гидроксилсодержащих моноазосоединений (2,2'-диокси-, 2,2',4'-триоксиазосоединения и арсеназо I), в работе [5] было показано, что в основе окраски образующихся внутрикомплексных соединений (далее ВКС) находится окраска их хинонгидразонных форм.

В настоящей работе обсуждаются комплексы ионов циркония (IV) и гафния (IV) с бисазосоединениями – стильбазо[стильбен 2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис-(азо-1')-3,4'-диоксибензол] и формазаном II [1,5-ди-(2-оксифенил)-цианформаза], а также с гетероциклическими азосоединениями ПАР [4-(2-пиридилазо)-резорцин] и ПАН [1-(2-пиридилазо)-2-нафтол]. В комплексе циркония со стильбазо [6] отношение металла к лиганду равно 1:1 ($q=1$). Ионом-комплексобразователем является $Zr(OH)_2^{2+}$, а лигандом – четырехзарядный анион (H_2L^{4-}) ОР. Из-за присутствия в молекуле лиганда кислотных сульфогрупп комплекс заряжен отрицательно. В комплексе гафния с формазаном – II [7] отношение металла к лиганду также равно 1:1 ($q=1$). Координирующим ионом и здесь является двухзарядный гидролизованый катион $Hf(OH)_2^{2+}$, координируемым же – двухзарядный анион (HL^{2-}) ОР; комплекс нейтральный. Результаты взаимодействия в системах $Zr(Hf) - ПАР$ (ПАН) приведены в работах [8-11].

Установление форм вышеуказанных ОР в ВКС проводили способом сопоставления электронных спектров поглощения [12, 13]. Сравнительное изучение этих спектров окрашенных растворов показало, что максимумы



полос поглощения растворов комплексов циркония и гафния при оптимальном значении pH (1,0) и самих ОР в концентрированной (5–8 N) серной кислоте почти совпадают. Сходство поглощения растворов комплексов со светопоглощением сильноокислых (но не щелочных) растворов стильбазо и формазана – II дает основание полагать, что лиганды в комплексах находятся в хинонгидразонных таутомерных формах. Что касается комплексообразующих систем Zr(Hf) – ПАР (ПАН), сопоставление электронных спектров здесь показало, что максимумы поглощения растворов комплексов металлов с ОР при оптимальных значениях pH и самых ОР в концентрированной (~10 N) серной кислоте не совпадают. Сходство поглощения растворов комплексов со светопоглощением щелочных (но не сильноокислых) растворов ПАР и ПАН дает основание полагать, что лиганды в комплексах находятся в обычных азоидных формах.

В случае взаимодействия циркония со стильбазо было произведено сравнительное изучение ИК спектров ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) [14] ОР и полученного в твердом виде ВКС. С этой целью образец готовили растиранием с вазелиновым маслом. ИК спектры стильбазо и его комплекса с цирконием были сняты на спектрофотометре UR-20. Комплекс в кристаллическом состоянии получали по следующей методике: к 10 мл 1M HClO_4 , содержащей 30 мг перхлората циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), добавляют 15 мл 1%-ного раствора ОР и 85 мл воды. После отсасывания осадок отфильтровывают, промывают хлорной кислотой, этанолом, эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой [6].

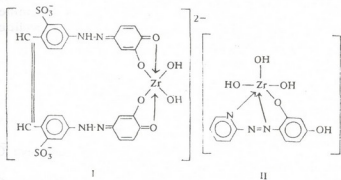
В области поглощения $3.600\text{--}3.100\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса, которую можно объяснить возникновением водородной связи между гидроксильными группами свободного ОР. В спектрах стильбазо и его ВКС наблюдаются колебания разных типов гидроксидов. В спектре комплекса поглощение в области $3.300\text{--}3.100\text{ см}^{-1}$ не уменьшается. Это видно и в спектре ОР, что свидетельствует об исчезновении оксигрупп при комплексеобразовании. Вместо них в этой области появляется валентное колебание иминогруппы ($-\text{NH}-$).

В области $1.400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ свободный ОР и циркониевый комплекс дают почти аналогичные спектры поглощения, имеют место лишь незначительные изменения. Особый интерес представляет область $1.700\text{--}1.400\text{ см}^{-1}$, где появляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям как ароматического ядра, так и $-\text{N}=\text{N}-$ связи. Полоса поглощения около 1.600 см^{-1} присутствует в спектрах обоих соединений. Вероятно, что именно здесь появляется связь ароматического ядра. В самом ВКС интенсивность этого сигнала уменьшается, что указывает на изменение азоидной ($-\text{N}=\text{N}-$) группы. В ИК спектре поглощения комплекса появляется также полоса поглощения при 1.410 см^{-1} , которая является характерной для азоидной группы и тоже находится в спектре ОР. Кроме этих изменений, в области 1.484 см^{-1} спектра ВКС появляется новая полоса, которая принадлежит связи $-\text{NH}-$. На это указывает также широкая полоса в области 3.300 см^{-1} .



Таким образом, сравнительное изучение ИК спектров гидроксидов содержащего бисазосоединения и его ВКС с цирконием подтверждает вывод, сделанный из спектрофотометрических измерений, о хинонгидразонной структуре аниона ОР, образующего окрашенный комплекс. Сдвинутое в слабокислой среде в сторону азоидной формы таутомерное равновесие под влиянием комплексообразования смещается в сторону хинонгидразонной формы, связываемой в прочный комплекс и выводимой из сферы реакции. Вследствие этого и происходит резкое изменение окраски растворов комплексов – превращение оксиазоидной структуры в хинонгидразонную сопровождается изменением системы сопряжения связей хромофора лиганда, на что указывалось в работах [15,16]. Полученные нами результаты показывают, что превращение стильбазо из азоидной в хинонгидразонную таутомерную форму сопровождается bathochromным смещением светопоглощения, что связано с изменением сопряженной цепи хромофора. Вследствие этого, по месту связей между одноименными атомами азоидной формы ($>C=C<$ и $-N=N-$). Образуются новые поляризованные π -связи ($>C=O$ и $>C=N-$). Под влиянием металла – комплексообразователя существующее равновесие между вышеуказанными формами в сильнокислой среде смещается в сторону хинонгидразонной формы, фиксируемой в комплексе. Отсутствие в спектре комплекса полосы поглощения колебаний связей $-N=N-$ (найденной в спектре стильбазо) и присутствие полосы поглощения $-NH-$ еще раз подтверждает, что при цветной реакции в кислой среде для оксиазосоединений (но не гетероциклических) характерна миграция протона.

Учитывая все это, комплексам циркония со стильбазо можно приписать строение I, а комплексу циркония с ПАР – строение II (аналогичная картина наблюдается и с гафнием):



მოსიარულთა კომპლექსფორმირების
ორმაგი უნარიანობის შესახებ

რეზიუმე

განხილულია ცირკონიუმის (IV) და ჰაფნიუმის (IV) კომპლექსები ბისაზო-
ნაერთებთან – სტილბაზოსა და ფორმაზან-II-თან, აგრეთვე ისეთ ჰეტეროციკლურ
ნაერთებთან, როგორცაა პარ და პან.

სპექტროფოტომეტრული გამოცდებისა და ფერად რეაქციითა ქიმიზმის შეს-
ახებ მონაცემების საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ ბისაზონაერთებთან წარმოქმნილ
კომპლექსნაერთთა შეფერილობას განსაზღვრავს მათი ქინონჰიდრაზონული
ტაუტომერული ფორმები, ხოლო ჰეტეროციკლურთან – ოქსიაზონული.

O. MANJGALADZE, F. BROUCHEK, N. TELIA,
M. GVERDTSITELI, K. DZHAPARIDZE

DOUBLE ABILITY FOR COMPLEX-FORMATION
OF OXYAZOCOMPOUNDS

Summary

Complex compounds of Zr(IV) and Hf(IV) with some bisazocompounds
(stilbazo and pharmazone – II) and heterocyclic azocompounds (PAR and
PAN) were studied.

On the basis of spectrophotometrical data and investigation of the chemism
of coloured reactions it was established that in the case of bisazocompounds,
the colour of corresponding complex compounds is determined by their
quinhydrone tautomeric form, while in the case of heterocyclic compounds
-by the oxiazo tautomeric form.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Назаренко В. А., Манджгаладзе О. В. Журн. неорган. химии, 1968,
т. 13, 3, с. 756.
2. Манджгаладзе О. В., Назаренко В. А. Сообщ. АН Груз. ССР, 1968,
т. 50, 1, с. 103.
3. Манджгаладзе О. В., Назаренко В. А. Сообщ. АН Груз. ССР, 1967,
т. 47, 2, с. 303.
4. Манджгаладзе О. В. Сообщ. АН Груз. ССР, 1977, т. 85, 1, с. 69.
5. Назаренко В. А., Манджгаладзе О. В., Барабадзе III. III. ДАН СССР,
1969, т. 185, 2, с. 363.



1977
საბჭოთა სსრ

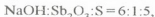
6. *Манджгаладзе О. В., Хачатуридзе Г. Т.* Сообщ. АН Груз. ССР, т. 3, 10, с. 15, 16.
7. *Манджгаладзе О. В.* Журн. аналит. хим., 1976 т. 31, 8, с. 1567.
8. *Манджгаладзе О. В., Мгеладзе Н. С., Базиерашвили К. Т.* Изв. АН Груз. ССР, сер. хим. 1980, т. 6, 1, с. 27.
9. *Григалишвили К. И., Манджгаладзе О. В., Чачуа Э. Г., Базиерашвили К. Г.* Тр. ТГУ, сер. хим.-биол., 1984, т. 148, с. 18.
10. *Манджгаладзе О. В., Григалишвили К. И., Чачуа Э. Г., Базиерашвили К. Г.* Тр. ТГУ, сер. хим., 1989, т. 287 с. 15.
11. *Манджгаладзе О. В., Кокрашвили И. Г., Базиерашвили К. Г., Сагардзе Н. Г.* Тр. ТГУ, сер. хим. 1983, т. 240, с. 13.
12. *Пешикова В. М., Тромова М. И.* Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высш. шк., 1976, 280 с.
13. *Саввин С. Б., Кузин Э. Л.* Электронные спектры и структура органических реагентов. М.: Наука, 1974. 276 с.
14. *Беллами Л.* ИК спектры молекул. М.: ИЛ, 1957.
15. *Назаренко В. Н., Флянтикова Г. В.* Журн. аналит. хим. 1963, т. 18, с. 172.
16. *Назаренко В. Н., Бирюк Е. А.* Укр. хим. журн., 1963, т. 29, с. 198.



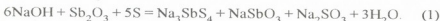
Р. Д. ГИГАУРИ, К. ДЖ. РУХАЯ,
М. И. КИКАЛИШВИЛИ, М. А. ГАХУТИШВИЛИ

ЕЩЕ РАЗ ОБ ОКИСЛЕНИИ ОКСИДА СУРЬМЫ (III) ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

В работе [1] нами была исследована окислительно-восстановительная реакция между оксидом сурьмы (III) и элементарной серой в водных растворах в присутствии едкого натра. В результате изучения химического состава продуктов реакции и сравнения с соответствующими литературными данными пришли к выводу, что основными продуктами процесса являются тетрагидроантимонат (V) натрия (в фильтрате) и метаантимонат (V) натрия (в виде твердой фазы), если исходные вещества для реакции взяты в молярном соотношении:



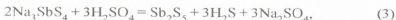
а опыты проведены при температуре кипения воды (90-100°C). На основе экспериментальных данных была предложена такая окислительно-восстановительная реакция:



Выделить сульфит (IV) натрия в индивидуальном состоянии оказалось невозможным, хотя без него приведенное уравнение, как таковое теряет смысл. Его образование было предположено с учетом литературных данных [2], одним из основных продуктов реакции серы с гидроксидом натрия, как известно, является сульфит натрия согласно реакции:



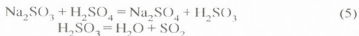
Косвенным доказательством образования Na_2SO_3 в результате вышеприведенной реакций (1) сочли и тот факт, что обработкой фильтрата сильными кислотами (HCl , H_2SO_4) до сильноокислой среды ($\text{pH} = 2-3$) осаждается не химически чистый пентасульфид дисурьмы, как это предполагалось [3]:



а однородная смесь сульфида сурьмы (V) с элементарной серой. Образование последней иначе не объясняется, если не самоокислительно-самовосстановительной реакцией [3]:



Что касается образования сернистой кислоты, как исходного вещества в последней реакции [4], то его можно представить как промежуточный продукт реакции [3]:



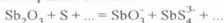


В приведенной реакции (1) больше всего нас не удовлетворял тот факт, что экспериментально найденный выход триоксоантимоната(V) натрия значительно превышал теоретический, что оставалось необъяснимым. Примечательно и то, что изменение условий проведения эксперимента (увеличение мольной доли окислителя, порядка смешивания реагирующих веществ и температуры проведения реакции) не изменяло результаты опыта, во всех случаях, если реагирующие вещества были использованы в вышеупомянутом мольном соотношении, выход NaSbO_3 почти в 2 раза превышал теоретический. Все эти данные, вместе взятые, наводили на мысль, что вышеприведенная реакция (1) окисления оксида сурьмы (III) элементарной серой в действительности протекает по иному механизму (1).

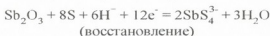
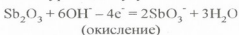
Наличие противоречивых экспериментальных данных относительно окисления оксида сурьмы (III) серой в среде едкого натра [1], а также отсутствие систематических и более основательных исследований в этой области химии сурьмы вызвало необходимость проведения настоящего исследования, целью которого было установление реального направления упомянутой окислительно-восстановительной реакции в системе $\text{NaOH-Sb}_2\text{O}_3\text{-S}$, а также выявление взаимосвязи между мольными соотношениями реагирующих веществ и направлением процесса.

Рассмотрим теоретическую основу этой реакции.

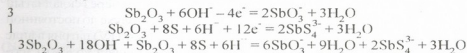
Поскольку основными реагирующими веществами являются оксид сурьмы (III) и сера, а в результате проведенного химического процесса образуется метаантимонат (V) и тетраантимонаты (V) натрия, данную, окислительно-восстановительную реакцию, с учетом метода полуреакции, можно выразить схемой:



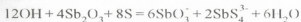
Соответствующие полуреакции будут:



В рассматриваемом примере отношение числа электронов, принимаемых в процессе восстановления, к числу электронов, высвобождающихся при окислении, равно: $12:4 = 3:1$. Для получения суммарного ионного уравнения этой реакции надо, складывая уравнения процесса восстановления и окисления, учесть это соотношение – умножить уравнение окисления на 3:



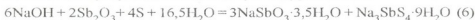
или суммарно:



Поскольку окисление серой оксида сурьмы (III) протекает в среде едкого натра (и в результате разделения всех коэффициентов на 2) молекулярное выражение этой реакции будет:



Если принять во внимание, что реакция протекает в водной среде, и в результате гидрохимического процесса образуются, как правило, кристаллогидраты, то с учетом последнего, приведенную окислительно-восстановительную реакцию можно выразить уравнением:



Из этого уравнения следует, что образование сульфита (V) натрия, в отличие от реакции (1), вообще исключается, если реагирующие вещества для эксперимента будут взяты в молярном соотношении:



Следовательно, основными продуктами реакции при этом должны быть метаантимонат (V) натрия и тетрагидроантимонат (V) этого же элемента, причем, их молярное соотношение должно быть 3:1.

Чтобы убедиться в этом выводе, нами было заново исследовано окисление триоксида сурьмы элементной серой, реакции были проведены в тех же условиях, что и в предыдущей работе [1]. Оказалось, что реакция протекает по вышеприведенному направлению (6), в действительности молярное соотношение полученных триоксоантимоната (V) натрия и тетрагидроантимоната этого же металла составляет 3:1.

Таким образом, результаты нашего исследования показывают, что и при взятии реагирующих веществ в молярном соотношении



протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием метаантимоната и тетрагидроантимоната (V) натрия, что при этом не имеет место образование сульфита (IV) натрия, как это предполагалось ранее [1]. Приводим конкретные примеры эксперимента.

Пример 1. 16,0 мл 10 N едкого натра разбавляют в 2 раза и при постоянном перемешивании (магнитная мешалка) в него вносят смесь из 14,6 г оксида сурьмы и 3,2 г пудрообразной серы. Реакция сильно экзотермическая. Для доведения до конца окислительно-восстановительной реакции, содержимое колбы кипятят при непрерывном перемешивании до тех пор, пока белосерая окраска реакционной массы не перейдет в желтую. Испаряющуюся при нагревании воду время от времени дополняют. Суспензию после охлаждения фильтруют через складчатый фильтр. Твердую фазу промывают водой, сушат на воздухе до постоянной массы и анализируют. Получают 18,6 г метаантимоната (V) натрия в виде бесцветного порошкообразного вещества, что составляет 96,8% от теоретического. Найдено, % : Sb 47,53; H₂O 24,71 NaSbO₃ 3,5H₂O. Вычислено, %: Sb 47,60; H₂O 24,63.



К объединенному фильтрату добавляют этиловый спирт (96% и без встряхивания оставляют на ночь. На второй день крупно-численную массу декантируют, промывают спиртом и сушат в вакуум-эксикаторе над пентаоксидом фосфора в темноте. Получают 9,05 г тетрагидроантимоната (V) натрия, что составляет 75,2% от теоретического. Найдено, %: Sb 25,29; H₂O 33,71 (Na₃SbS₄·9H₂O. Вычислено, %: Sb 25,31; H₂O 33,67.

Пример 2. В вышеописанных условиях из 18,0 г едкого натра, 43,7 г оксида сурьмы (III) и 9,6 г элементарной серы синтезированы 56,1 г триоксоантимоната (V) натрия NaSbO₃·3,5H₂O, что составляет 97,7% от теоретического, и 29,51 (81,9%) тетрагидроантимоната (V) натрия состава Na₃SbS₄·9H₂O.

Из приведенных данных выясняется, что выход триоксоантимоната (V) натрия почти количественный и значительно превышает выход (75-82%) тетрагидроантимоната (V) этого же металла. Такое расхождение в этих результатах объясняется тем, что NaSbO₃·3,5H₂O является практически нерастворимым веществом, тогда как Na₃SbS₄·9H₂O хорошо растворяется в воде (200 г на 100 г H₂O при 79,5⁰C [4]), - 20-25% последнего остается в водно-спиртовом растворе. Маточные растворы можно подвергнуть дальнейшему упариванию. Далее препарат может быть очищен перекристаллизацией из воды со слабощелочной реакцией (добавляют несколько миллилитров раствора гидроксида натрия), как это описано в работе [3]. Общий выход при этом достигает 92,0%.

Сурьма была определена по методу Эванса [5], а кристаллизационная вода - весовым методом [6].

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили Поступило 25.11.2003

რ. გიგაშვილი, ბ. რუხანა, მ. კიკაელი, მ. ბახუტიანი

ერთხელ კიდევ ელემენტური გოგირდით სურმის (III) ოქსიდის დაჟანგვის შესახებ ტუტე გარემოში

რეზიუმე

დასაზუსტებელია ნატრიუმის ტუტის წყალხსნარში ელემენტური გოგირდით სურმის (III) ოქსიდის დაჟანგვის ოპტიმალური პირობები. ნაჩვენებია, რომ რეაქციის ძირითად პროდუქტებს, თუ სარეაქციოდ მორეაგირე ნივთიერებები აღებულია მოლეკური თანაფარდობით:



ნატრიუმის მეტანთიმონატი (NaSbO₃·3,5H₂O) და ტეტრათიომონატი (Na₃SbS₄·9H₂O) წარმოადგენს. პრაქტიკულ-თეორიულად დადგენილია, რომ რეაქციის ერთ-ერთი პროდუქტი არ შეიძლება იყოს ნატრიუმის სულფიტი (IV), როგორც ეს აქამდე იყო დაფიქსირებული.

ONCE MORE ON OXIDATION OF ANTIMONIUM (III) OXIDE WITH ELEMENT SULPHUR IN THE ALKALI MEDIUM

Summary

The interaction of antimony (III) oxide with the interaction product (without isolation in individual state of the latter) of sodium hydrate with elementary sulphur is studied. It is shown that the reaction products are sodium metaantimonate (V) and sodium tetrathioantimonate (V). The composition and structure of the obtained compounds are established by physico-chemical methods along with the chemical analysis. Probable reaction schemes are given.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Р. Д. Гигаури, К. Д. Рухая, М. И. Кикалишвили, М. А. Гахутшвили, Н. З. Робакидзе.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 2003, 29, 3-4, 205.
2. *П. В. Некрасов.* Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1965, стр. 309-342.
3. *Руководство по неорганическому синтезу.* Редактор Г. Брауэр. Перевод с немецкого. Т. 2. М.: Мир, 1985, с. 626-641.
4. *Справочник химика.* Т. II. М.-Л.: Химия, 1965, стр. 142.
5. *Р. Х. Фрейдлина.* Синтетические методы в области металлоорганических соединений. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1945, стр. 164.
6. *Г. Шарло.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.

ნ. ჩხუბანიშვილი, ვ. კურცხალია, ნ. ენუქიძე, ძ. შალიკიანი

ნავთობპროდუქტებით გაჯერებული ჩამონარე წყლების გაწმენდის მიზანშეწონილი ტექნოლოგიის დამუშავება

სხვადასხვა დაგროვილი ჩამონარე წყლებისაგან (ჩ. წ.) განსხვავებით ნავთობპროდუქტების (ნ. პ.) შემცველი ჩ. წ-ის წარმოქმნის არეალი ფართოა. ნ. პ-ით გაჯერებული წყლები წარმოიქმნიან ნავთობგადამამუშავებელ და ნავთობმომპროდუქტულ წარმოებებში, მექანიკურ და მანქანათმშენებელ ქარხნებში, აეროკოდრომებში, ნავთობბაზებში, აეტროსერვისებში, თხევადი საწვავის საწყობებში.

თხევადი ნ. პ. წარმოადგენენ გარემოსა და ადამიანის ჯანმრთელობისათვის სამომ ნივთიერებებს. ისინი გამოირჩევიან მაღალი ბიოლოგიური აქტივობით. ბევრი მათგანი კანცეროგენულია.

აღსანიშნავია, რომ სერიოზული პრობლემების წარმოქმნა შეუძლია ნ. პ-ის მცირე კონცენტრაციებზეც კი. ამიტომ ნ. პ-ით გაჯერებული მცირედ-კონცენტრირებული წყლების გაწმენდის აქტუალურობა ძალზე დიდია და მომავალში კიდევ უფრო გაიზარდება წყალსატევებზე ანთროპოლოგიური ზემოქმედების გაზრდასთან ერთად, რაც განაპირობებს მათში მხოლოდ ღრმად გაწმენდილი წყლის ჩაშვების აუცილებლობას.

წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანია ნ. პ-ით გაჯერებული მცირედ-კონცენტრირებული წყლების ღრმა გაწმენდის მაღალეფექტური ტექნოლოგიის დამუშავება მეგზრანული მეთოდის – უკუოსმოსის მეთოდის გამოყენებით.

საწარმოო ჩ. წ-ის მეგზრანული მეთოდებით გაწმენდის ეფექტურობის გაზრდასათვის მიზანშეწონილია მისი წინასწარი დამუშავება შემადგენლობის ქიმიურ კომპონენტებამდე დაყვანის მიზნით.

ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით ნ. პ-ით გაჯერებული ჩ. წ-დან მაღალეფექტური და ნაწილობრივ წყალში ხსნადი მინარეჟებისაგან გაწმენდის სორბციული მეთოდი დღესდღეობით ერთ-ერთი წარმატებული მეთოდია [1-3], ამიტომ ჩ. წ-ების მოსამზადებლად უკუოსმოსის პროცესისათვის ვიყენებით სორბციულ მეთოდს.

ნ. პ-ით გაჯერებული შერეული ნივთიერების გამო გაწმენდის პროცესის კვლევა ჩავატარეთ მოდელურ ხსნარებზე, რომლებიც გაჯერებული იყო: ნედლი ნავთობით (ხსნარი 1), ბენზინით (ხსნარი 2) და ნავთით (ხსნარი 3).

ოპტიმალური სორბენტის შერჩევის მიზნით გამოყენებული გვექონდა სორბენტები: დიატომიტი, დოლომიტი და გააქტივებული ნაწილი "БAY", სორბენტის ამორჩევის კრიტერიუმები იყო ხსნარის გაწმენდის ხარისხი. ნ. პ-ის კონცენტრაციას წყალში ვსაზღვრავდით სპექტროფოტომეტრული მეთოდით [4].

ექსპერიმენტის შედეგები წარმოდგენილია ცხრ. 1.

მიღებული შედეგების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ გაწმენდის ხარისხი დოლომიტზე და დიატომიტზე პრაქტიკულად ერთნაირია. მათზე, დაახლოებით, 10-11%-ით მეტია გაწმენდის ხარისხი "БAY". ცხრილში 1 მოტანილი მონაცემებით გაწმენდის ეფექტი დამოკიდებულია გასაწმენდი ნიმუშის კონცენტრაციაზე.



ნავთობპროდუქტებით გაუუწყვიანებელი წყლების სორბციული გაწმენდის შედეგები

ხსნარები	ნ. პ. კონცენტრაცია, მგ/ლ				გაწმენდის ხარისხი, %		
	საწყისი	სორბციის შედეგ			დოლომიტი	დოლომიტი	"BAY"
		დოლომიტი	დოლომიტი	"BAY"			
ხსნარი 1	2,00	1,38	1,52	1,20	31,0	29,0	40,0
	1,10	0,86	0,88	0,82	21,2	19,2	25,0
ხსნარი 2	1,70	1,24	1,11	1,09	27,1	34,6	35,9
	0,81	0,73	0,68	0,66	9,8	15,0	19,0
ხსნარი 3	3,50	2,55	2,55	2,20	27,1	27,0	37,1
	1,20	1,05	0,99	0,95	13,0	17,0	21,0

როგორც ცნობილია [4] ნ. პ-ით გაუუწყვიანებელი წყლის სორბენტზე გატარებით იცვლება როგორც ნ. პ-ის რაოდენობა (კონცენტრაცია), ისე მისი თვისობრივი შედეგინობა. ნ. პ-ის შემადგენელი კომპონენტების სორბციის უნარი დამოკიდებულია მათ ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებზე. კრისტალის გასწვრივ ფაქტორს წარმოადგენს მათი წყალში ხსნადობის უნარი. უმთავრესად სორბციას განიცდის ცულად ხსნადი კომპონენტი. როგორც ჩანს (ცხრ. 1) ასეთი მინარევის პროცენტული შემცველობა ნაკლებია განზავებულ ხსნარებში და ამიტომ სორბციით ნ. პ-ით გაუუწყვიანებელი მცირედკონცენტრირებული წყლების დრმა გაწმენდა ძნელად მიიღწევა.

სორბციის შემდეგ წყალში ძირითადად რჩებიან ნ. პ-ის წყალში ხსნადი კომპონენტები, რომელთა რაოდენობა მცირედკონცენტრირებულ ხსნარებში შეადგენს 75-90%.

უკუდროსის მეთოდით სორბციის შემდგომ მიღებული ხსნარების დრმა გაწმენდისათვის გამოყენებული იყო აცეტატცელულოზური მეშბრანა MFA-80. შევისწავლეთ ამ მეშბრანის ქიმიური მდგრადობა საკვლევე ხსნარებთან ხანგრძლივი კონტაქტის დროს, სტაციონალურ პირობებში. ქიმიური მდგრადობის კრიტერიუმად მიღებული იყო მეშბრანის ფუნქციონალური თვისებების (სელექტიურობა, წყალგამტარობა) ცვლილება თვისებების განსაზღვრა ხდებოდა ლიტერატურაში [5] აღწერილი მეთოდებით.

შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2

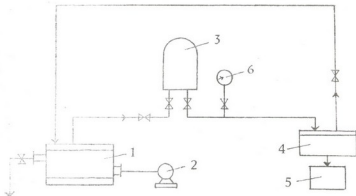
ნავთობპროდუქტებით გაუუწყვიანებულ წყლებში მეშბრანის ქიმიური მდგრადობის შესწავლის შედეგები

საკვლევე ხსნარები	კონცენტრაცია, მგ/ლ	მეშბრანა MFA-80 ფუნქციონალური თვისებები					
		სელექტიურობა, %			წყალგამტარობა, ლმ/დღ.კ.		
		საწყისი	კონტაქტის დრო, სთ	საწყისი	საწყისი	კონტაქტის დრო, სთ	საწყისი
ხსნარი 1	0,80	74	68	68	580	530	520
ხსნარი 2	0,66	76	71	71	580	530	530
ხსნარი 3	0,95	76	70	70	560	510	510

წარმოდგენილი შედეგები გვიჩვენებენ, რომ საკვლევე ხსნარებთან ხანგრძლივი კონტაქტის დროს მეშბრანა MFA-80 ფუნქციონალური თვისებები უმნიშვნელოდ იცვლება, კონტაქტის საწყის პერიოდში. სელექტიურობა მცირდება 7-8 %, ხოლო

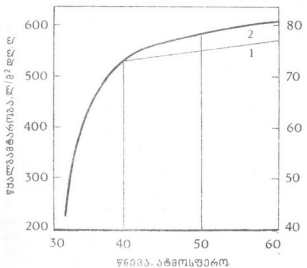
წყალგამტარობი 9-11%. ამდენად შეიძლება მივიჩნიოთ, რომ მემბრანა MIA-80 ქიმიურად მდგრადია ნ. 3-ის მიმართ მცირედკონცენტრირებულ წყალხსნარებში და მისი გამოყენება ამ ტიპის წყლების გაწმენდისათვის მიზანშეწონილია.

საცდელი ხსნარების გაწმენდა ჩატარდა ლაბორატორიულ უკუოსმოსურ დანადგარზე გაწმენდის ტექნოლოგიური სქემა წარმოდგენილია ნახ. 1.



ნახ. 1. ნ. 3-ით გაუქვიანებელი წყლების უკუოსმოსის მეიოდით გაწმენდის ტექნოლოგიური სქემა

საცაეიდან (1) ხსნარი ტუმბოთი (2) გადადის პიდროაკუმულატორში (3) და მიეწოდება უკუოსმოსური დანადგარის გამყოფ უჯრედს (4) ხსნარის ნაწილი, რომელიც გადის მემბრანაში MIA-80 გროვდება გაწმენდილი ხსნარის საცავში (5), ხოლო ნაწილი, რომელიც შეიცავს ნ. 3-ებს ბრუნდება გასაწმენდი ხსნარის საცავში (1) და ცირკულირებს ხსნარის ღრმა გაწმენდამდე. წნევა დანადგარში იზომება მონომეტრით (6).



ნახ. 2. მემბრანის სელექტიურობის და წყალგამტარობის დამოკიდებულება მუშა წნევაზე: 1 - წყალგამტარობა; 2 - სელექტიურობა

ჩვენს მიერ დადგენილია უკუოსმოსური გაწმენდის პროცესის ძირითადი ტექნოლოგიური პარამეტრის, მუშა წნევის რატიმალური მნიშვნელობა. ექსპერიმენტები ჩატარებულია სხვადასხვა წნევაზე ამორჩევის კრიტერიუმად მიღებული იყო მემბრანის წყალგამტარობა და სელექტიურობა. შედეგები წარმოდგენილია ნახ. 2.

რატიმალური წნევა, რომლის დროსაც მემბრანის წყალგამტარობის მაქსიმუმი შეესაბამება მის მაქსიმალურ სელექტიურობას, არის 50 ატმ.



შესაბამისად გაწმენდის პროცესი ჩავატარეთ 50 ატმ წნევაზე. წყალში ნ. ბ-ის კონცენტრაციას ვსაზღვრავდით სპექტროფოტომეტრული მეთოდით [6] საცდელი ხსნარების ღრმა გაწმენდა მიიღწევა ორსაფეხურიანი სისტემით. მეორე საფეხურზე მუშა წნევა ტოლია 60 ატმ.

შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 3.

ცხრილი 3

ნავთობპროდუქტებით გატუჟყვიანებული წყლების უკუოსმოსური მეთოდით გაწმენდის შედეგები

საცდელი ხსნარები	კონცენტრაცია, მგ/ლ		
	საწყისი	გაწმენდის შემდეგ	
		I საფეხური	II საფეხური
ხსნარი 1	0,80	0,20	0,06
ხსნარი 2	0,66	0,16	0,04
ხსნარი 3	1,00	0,24	0,06

მიღებული შედეგების (ცხრ. 3) საფუძველზე დადგენილის ნ. პ-ით გატუჟყვიანებული მცირეკონცენტრირებული ჩ. წ-ის გაწმენდის პრინციპული შესაძლებლობა უკუოსმოსის მეთოდის გამოყენებით.

გაწმენდილ წყალში ნ. პ-ის კონცენტრაცია ნაკლებია წყლის ორგანოლექტიური თვისებების მიხედვით განსაზღვრულ ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციაზე (0,3 მგ/ლ).

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

შემოსულია 25.08.2003

Н. Г. ЧХУБИАНИШВИЛИ, Ц. С. КУРЦХАЛИЯ,
Н. Е. ЕНУКИДЗЕ, К. Г. ШАЛИКИАНИ

РАЗРАБОТКА МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Резюме

Разработан комбинированный технологический процесс глубокой очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов. В процессе очистки используются методы сорбции и обратного осмоса.

В качестве адсорбентов были использованы доломит, диатомит и активированный уголь "БАУ".

Исследования проводились на модельных растворах, содержащих или сырую нефть (2,00 и 1,10 мг/л), или бензин (1,7 и 0,81 мг/л) или керосин (3,5 и 1,2 мг/л). Концентрация нефтепродуктов измерялась спектрофотометрически.

Анализ полученных данных показал, что на доломите и диатомите степень очисток одинакова, а на "БАУ" на 10-11% выше.

Установлено, что эффект очистки зависит от концентрации нефтепродуктов в очищаемом растворе – при высоких концентрациях эффект очистки выше.

После сорбционной очистки в очищаемом образце остается в основном водорастворимая фракция нефтепродуктов.

Для ее выделения из воды был использован обратный осмос с ацетатцеллюлозной мембраной МГА-80. Была исследована устойчивость этой мембраны, при ее длительном контакте (42 ч.) с водой, загрязненной нефтепродуктами. Установлено, что в этих условиях функциональные свойства мембраны меняются незначительно: селективность уменьшается на 7-8%, а водопроницаемость на 9-11%.

Установлены оптимальные технологические параметры процесса очистки.

Концентрация нефтепродуктов в очищенной воде ниже соответствующей предельно допустимой концентрации (0,3 мг/л), определенной по органолептическим свойствам воды.

N. CHKHUBIANISHVILI, TS. KURTSKHALIA,
N. ENUKIDZE, K. SHALIKYAN

DEVELOPMENT OF THE MEMBRANE TECHNOLOGY OF PURIFICATION OF WASTE WATER POLLUTED BY OIL PRODUCTS

Summary

A combined technological process of deep purification of waste water polluted by oil products was developed. The following methods were used: sorption and reverse osmosis. Dolomite, diatomite and activated coal of "BAU" model were used as absorbents. Investigations were conducted on model solutions, polluted with crude oil (2,00 and 1,10 mg/l), petrol (1,7 and 0,8 mg/l) and kerosene (3,5 and 1,2 mg/l). Concentration of oil products was measured by spectral photometric analysis.

The results of the analysis have shown that the level of purification is equal when either dolomite or diatomite is used as absorbents. The level of purification increases by 10-11% when "BAU"-model is used. It has been proved that the purification effect depends on concentrations of oil products in polluted samples. Purification level is high when the concentrations of oil products are high.

After sorption purification the water soluble fraction (80-90%) of oil products is mainly left in the sample. For the separation of the mentioned fraction reverse osmosis was used. The acetate cellulose membrane "MGA-80" was chosen. The resistance of the membrane against long time interaction with sample solutions (80 hours) was studied. It has been determined that the functionality of the membrane does not change significantly in the given conditions: selectivity decreases by 7-8% and water conductivity decreases by 9-11%.

Optimal technological parameters of the purification process have been determined.

In the waste water purified with the described technology, the concentration of the oil products is less than the detection limit of the organoleptic (smell) test (0,3 mg/l).

☞☞☞☞☞ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Сенин Н. Н.* Способ концентрирования нефтепродуктов из водных сред. А.С. №1444307. Оpub, 15.12.88, бюл. №46.
2. *Кузнецов Г. В.* Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов. А.С. №1433901. Оpub. 30.10.88, бюл. №40.
3. *Бобкова С. А.* Моделирование процесса очистки нефтесодержащих сточных вод фильтрованием. Физико-химическая очистка и методы анализа промышленных сточных вод. М., 1988.
4. *Гарнатольская М. Г.* Исследование сорбционной очистки воды от нефтепродуктов. Труды ин-та ВОДГЕО. Физико-химическая очистка промышленных сточных вод и их анализ. М., 1988, с. 41-44.
5. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978, с. 18.
6. *Лурье Ю. К., Рыбникова А. Н.* Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974.

Р. Д. ГИГАУРИ, М. А. ГАХУТИШВИЛИ,
 Х. Г. ГИОРГАДЗЕ, З. И. МАЧАИДЗЕ

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИТИОАРСЕНАТА(V) НАТРИЯ НА
 БАЗЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ
 ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Руды цветных и благородных металлов содержат мышьяк [1, 2]. При пирометаллургической переработке концентратов этих элементов мышьяк выходит из технологического процесса в виде белого мышьяка и образует отходы производства [3].

Из пирометаллургических отходов производства цветных (олово) и благородных (золото) металлов мышьяк количественно экстрагируется высшими спиртами ($R \geq Bu$), если в результате реакции образующаяся вода удаляется из реакционной смеси в виде азеотропа. Экстракты оказались отличными исходными материалами для получения сульфида мышьяка (III) при обработке сухим сероводородом в присутствии минимального количества треххлористого мышьяка. Выход As_2S_3 при этом колеблется в пределах 92-95%. Как известно [4], на базе последнего получают дитиоарсенат (V) натрия по методу Ваннланда и Лемана [5]:



и по предлагаемому нами способу [6]:



Цель настоящей работы – разработка нового способа получения дитиоарсената натрия на базе пирометаллургических отходов производства цветных и благородных металлов.

В качестве исходных материалов служили спиртовые экстракты, полученные нами экстрагированием мышьяка из отходов мышьяка производства Урала и Новосибирска. Поэтому в дальнейшем они будут упомянуты условно, как “Южуралзолото” и “Новосибирск”. Условия извлечения мышьяка из последних и результаты физико-химического анализа полученных остатков-рафинатов нами опубликованы ранее.

Как оказалось, из спиртовых экстрактов, полученных извлечением мышьяка амиловым и изоамиловыми спиртами из пирометаллургических отходов производства золота и олова, может быть получен дитиоарсенат(V) натрия – один из широко применяемых реагентов в разных отраслях бьгга [7]. Образование целевого продукта объясняется протеканием следующей реакции:





Этот процесс состоит из трех отдельных стадий.

1. Триалкиларсенины, как все сложные эфиры, подвергаются гидролизу, тем более – в щелочной среде [8]:



2. Белый мышьяк взаимодействует с едким натром с образованием метаарсенита натрия [9]:



3. Арсенит(III) натрия окисляется дисульфидом натрия в результате чего и получается целевой продукт:



Естественно, не исключено и протекание процессов по другим направлениям, это особенно касается второй и третьей реакции, однако в первую очередь, что протекает гидролиз эфиров мышьяковистой кислоты замечается при разложении реакционной массы 1N раствором гидроксида натрия: содержимое колбы сразу же принимает вид белой суспензии из-за белого мышьяка, а наверху этой суспензии постепенно, по мере прохождения гидролиза, начинается накопление соответствующего амилового спирта.

В табл. 1 приведен состав исходных веществ и выход дитиоарсената (V) натрия.

В табл. 2 сведены результаты регенирования исходных спиртов и химического анализа целевого продукта. Эти данные явствуют, что синтезированный дитиоарсенат(V) натрия является химически чистым веществом. Особенно привлекает к себе внимание степень регенирования амиловых спиртов. Как выясняется, их выход достигает 98%. А это значит, что они вновь могут быть использованы в качестве исходного материала для экстрагирования мышьяка из пирометаллургических отходов производства, т.е. процесс получения дитиоарсената(V) натрия из названных природных смесей получает непрерывный и имеет циклический характер, что и является одним из основных требований современного производства. Здесь же следует отметить, что применение других алифатических спиртов для этих целей, вместо амиловых, по нашему мнению, нецелесообразно, поскольку бутиловый и другие низкомолекулярные спирты ($R \geq \text{Am}$) в этих условиях лишь частично взаимодействуют с мышьяковистым ангидридом и мышьяковыми кислотами, образующимися при обработке названных отходов минимальным количеством серной кислоты, а более высшие спирты, чем гексилловый, хотя количественно и извлекают мышьяк, однако сами являются дорогостоящими и труднодоступными.

Приводим конкретные примеры эксперимента.

Состав исходных веществ и выход дитиоарсената(V) натрия

№	Состав исходных веществ								Получен		
	Спиртовой (ROH) экстракт				Na ₂ S ₂		NaOH		Na ₂ As ₂ O ₅ S ₂ ·11H ₂ O		
	Тв. фаза для экстрагирования	R	содерж. As, %	г	г	моль	г	моль	г	моль	%
1	"Южуратолово"	C ₂ H ₅	12,28	43,4	7,83	0,071	2,85	0,071	29,16	0,066	93,6
2	"	n-C ₄ H ₉	12,12	39,6	7,05	0,064	2,56	0,064	15,17	0,057	89,7
3	"Новосибирск"	C ₂ H ₅	11,59	44,8	7,63	0,069	2,77	0,069	27,91	0,064	92,0
4	"	n-C ₄ H ₉	11,43	40,4	6,76	0,062	2,47	0,062	24,55	0,056	90,9

Таблица 2

Степень регенерирования исходных спиртов и результаты анализа полученного дитиоарсената(V) натрия

№	Регенерированные спирты ROH				Результаты анализа Na ₂ As ₂ O ₅ S ₂ ·11H ₂ O					
					Найдено, %			Внесено, %		
	R	г	моль	%	As	S	H ₂ O	As	S	H ₂ O
1	C ₂ H ₅	36,3	0,412	94,8	17,02	14,33	44,93	17,10	14,61	45,20
2	n-C ₄ H ₉	34,0	0,386	97,1	16,87	-	45,06	"	"	"
3	C ₂ H ₅	37,4	0,425	93,9	16,94	14,44	45,10	17,10	14,61	45,20
4	n-C ₄ H ₉	35,1	0,399	97,6	17,27	-	45,00	"	"	"



Пример 1. В 250 мл-вую колбу Эрленмейера, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, из которой заранее вытесняют воздух сухим углекислым газом, загружают 43,4 г экстракта, полученного экстрагированием “Южуралзолото” амиловым спиртом и с 12,28%-ным содержанием мышьяка и 7,83 г хорошо измельченного в фарфоровом агате дисульфида натрия. Содержание колбы при интенсивном перемешивании (магнитная мешалка) по каплям разлагают 71,3 мл 1N раствором едкого натра. Реакция экзотермическая. После прибавления всего количества щелочи для завершения окисления мышьяка(III) реакционную массу нагревают при 50-70⁰С в течение 3 ч. После охлаждения спиртовый слой отделяют с помощью делительной воронки, а водному раствору добавляют без встряхивания 50-60 мл этилового спирта. Через два дня выкристаллизовалось бесцветное крупнокристаллическое вещество в виде монокристалла, количество которого, после высушки на воздухе до постоянной массы, оказалось 29,16 (93,6%).

Найдено, %: As 17,02; S 14,33, H₂O 44,93. Na₃AsO₂S₂·11H₂O

Вычислено, %: As 17,10; S 14,61; H₂O 45,20.

Опыты 2-4. Осуществлены аналогично примеру 1 (см. таблицы 1 и 2). Сравнительно низкий выход амилового спирта (табл. 2) объясняется, по-видимому, его лучшей растворимостью в воде по сравнению с изоамиловым спиртом.

Мышьяк определяли по методу Эвинса [10], серу в виде BaSCO₄ [11], а воду определяли весовым методом, нагревая навеску анализируемого вещества до постоянного веса в сушильном шкафу при 110-120⁰С.

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили Поступило 11.07.2003

რ. ბიბაშური, მ. ბახუტიშვილი, ძ. ბიორბაძე, ზ. მახაიძე

ფერადი და კეთილშობილი მეტალების ჰიდრომეტალურგიული წარმოების ნარჩენებიდან ნატრიუმის დითიოარსენატის (V) მიღების ხარისხი

რეზიუმე

ფერადი და კეთილშობილი მეტალების ჰიდრომეტალურგიული წარმოების ნარჩენები შეიცავენ გარკვეული რაოდენობის დარიშხანს, რომლის გამოწველილია შეიძლება მაღალი რიგის სპირტების (R ≥ Bu). მიღებული ექსტრაქტი წარმოადგენს საუკეთესო გამოსავალ მასალას დარიშხანის (III) სულფატის მისაღებად. ხოლო ამ უკანასკნელის ბაზაზე შესაძლებელია მივიღოთ ნატრიუმის დითიოარსენატი (V) – ერთ-ერთი ფართოდ გამოყენებადი რეაგენტი სხვადასხვა საყოფაცხოვრებო დარგებში.

A METHOD OF SODIUM DITHIOARSENAT(V) PRODUCTION FROM HYDROMETALLURGICAL INDUSTRIAL WASTES OF NON-FERROUS AND NOBLE METALS

Summary

Hydrometallurgical industrial wastes of non-ferrous and noble metals contain a definite quantity of arsenic. It can be isolated using highest alcohols ($R \geq Bu$). The obtained extract is the best isolated substance to obtain arsenic (III) sulphid. On the basis of it we can obtain sodium dithioarsenate(V) – one of the reagents that are widely used in different domestic fields.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *А. Е. Ферсман*. Геохимия. М.: Госхимиздат, 1939. т. IV. с. 121.
2. *П. А. Рябенко, А. А. Ефремов, Г. К. Васичкина*. Мышьяк. Сборник докладов Всесоюзного совещания “Перспективы развития в десятилетке производства мышьяка и его соединений, в том числе особо чистых”, 1978, с. 19-49.
3. Заключениеный отчет по теме №40-76-69, раздел В, № госрегистрации 77032058 (Научный руководитель и ответственный исполнитель темы Чучалин Л. К.). Новосибирск, 1980, 72 с.
4. Руководство по неорганическому синтезу. Редактор Г. Брауер. перевод с немецкого. Т. 2. М: Мир. 1985, с. 628.
5. *Weinland R. F., Lehmann P. Z.* Anorg. Allgem. Chem., 1901., Bd. 26, s.340.
6. *ა. ხიდუშელი, მ. ვახუტაშვილი, რ. გიგაური*. ნატრიუმის დითიოარსენატის შედექის ხერხი. საქართველოს საავტორო სიგელი N2534, კლასი C 01 G 28/02. შეტანილია 29.02.00. გამოქვეყნებულია 25.09.01, ბიულეტენი N17.
7. *М. А. Гахутишвили, Р. Д. Гигаური, Д. М. Мухиашвили, Л. Г. Арабути, Э. Г. Оникашвили, Н. З. Робакидзе*. Georgian Engineering News, 2000, 2, pp.166-171.
8. *Гильям Камай, Б. Д. Чернокальский*. В. кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1964, с. 7-126.
9. *В. Г. Рухиладзе*. Мышьяк. М.: Металлургия, 1969, 189 с.
10. *Фрейдлина Р. Х.* Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1945, с. 164.
11. *Г. Шарло*. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.



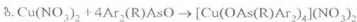
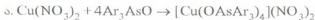
შპს 547.242

მ. კიკაელიშვილი, რ. ბიბაური, ო. ჩიქოვანი

სპილენძის(II) ნიტრატის კოორდინაციული ნაერთები ტრიარქილ- და დიარქილალკილარსინოქსიდებთან

ტრიალკილ(არილ)არსინოქსიდებში დარიშხანის ატომის ყველა სავალენტო ელექტრონი ქიმიური ბმითაა დაკავშირებული, მაშინ როდესაც ამავე ნაერთების არსინილის ჯგუფის ($\geq\text{As} \cdots \text{O}$) ქანგბადის ატომს გააჩნია გაუშვარებული ორი ელექტრონი. უკანასკნელის მეშვეობით შესაძლოა არსინოქსიდებს ექნებათ საუკეთესო შესაძლებლობა – დონორ-აქცეპტორულად დაუკავშირდნენ მეტალის იონს და ასეთნაირად წარმოქმნან კათიონური კოორდინაციული ნაერთები, ამ ფაქტზე დაყრდნობით, არსინოქსიდის ჯგუფების შემცველი ნაერთები ფართოდ გამოიყენება როგორც ექსტრაგენტები ჰიდრომეტალურგიაში, პესტიციდებად, სამკურნალო პრეპარატებად და სხვა [1,2]. ვაგრძელებთ რა კვლევას [3] დარიშხან ორგანული ნაერთების ქიმიამში, ამჯერად მიზნად დავისახეთ მიგველო და კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით შეგვესწავლა სპილენძის(II) კოორდინაციული ნაერთები ტრიალკილ- და დიარქილალკილარსინოქსიდებთან.

მრავალი ექსპერიმენტის საფუძველზე დადგენილი იქნა სპილენძის(II) ხსნადი მარილის მიდრეკილება – ლიგანდის სახით მიიერთოს შესაძლოა არსინოქსიდები, იმდენად არ არის დამოკიდებული ამ უკანასკნელის შედგენილობა-აღნაგობაზე, რამდენადაც მარილის არსინოქსიდის ბუნებაზე. სახელდობრ, ჩვენი ყოველგვარი ცდა – მიგველო სპილენძის(II) აცეტატის კოორდინაციული ნაერთები ქიმიურად სუფთა მდგომარეობაში – უშედეგოდ დამთავრდა, როგორც ჩანს, აცეტატ-იონის ნაკლებად “კომუნიკაბელურობის” გამო. სამაგიეროდ, სპილენძის(II) ნიტრატმა გამოავლინა დიდი მისწრაფება – წარმოქმნას ჩვეულებრივ პირობებში მდგრადი კოორდინაციული ნაერთები ტრიალკილ- (ა) და დიარქილალკილარსინოქსიდებთან (ბ):



სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენენ ლურჯი ან ღია ლურჯი ფერის მსხვილკრისტალურ ნივთიერებებს, რომლებიც არ იხსნებიან წყალში, ეთერში, ტეტრაჰიდროფურანში, ბენზოლში და სხვა არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელებში; შედარებით კარგად იხსნებიან დიმეთილფორამიდას და დიმეთილსულფოქსიდაში.

სპილენძის(II) ნიტრატისა და შესაძლოა არსინოქსიდების ურთიერთქმედების პროდუქტების შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ელემენტური ანალიზისა (ცხრ. 1), დადგენილ იქნა კვლევის ფიზიკური მეთოდებით, სახელდობრ, ინფრაწითელი სპექტროსკოპიისა და თერმოგრაფიული გამოკვლევებით.

გამოსავალი შესაძლოა არსინოქსიდების ყველა სპექტროგრაფიაზე ვლინდება შთანთქმის ზოლი $880-900 \text{ cm}^{-1}$ უბანში, რომელიც მიეწერება $\geq\text{As} \cdots \text{O}$ ბმის



Ar	R	t დნობის, °C	პლური ელემ- ტარში დამოღობის მყენი 25°C-ზე, მმ ³ მ ² მგ ⁻¹	საბინა, %		მეტეოლოგია	გამოცემა, %	
				As	Cu		As	Cu
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	105-106	84.5	20.62	4.08	C ₂₀ H ₁₆ As ₂ CuN ₂ O ₁₀	20.33	4.30
3-4 H-C ₆ H ₄	3-4 H-C ₆ H ₄	92-92	92.5	18.36	3.54	C ₂₀ H ₁₄ As ₂ CuN ₂ O ₁₀	18.25	3.86
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	74-75	87.8	23.82	4.83	C ₂₀ H ₁₆ As ₂ CuN ₂ O ₁₀	23.37	4.95
C ₆ H ₅	მეზო-C ₆ H ₅	87-88	79.7	22.95	4.57	C ₂₀ H ₁₆ As ₂ CuN ₂ O ₁₀	22.40	4.74
C ₆ H ₅	6-C ₆ H ₅	97-97.5	91.2	22.81	4.62	C ₂₀ H ₁₆ As ₂ CuN ₂ O ₁₀	22.40	4.74
C ₆ H ₅	მეზო-C ₆ H ₅	103-104	81.4	22.04	4.36	C ₂₀ H ₁₆ As ₂ CuN ₂ O ₁₀	21.50	4.55
C ₆ H ₅	6-C ₆ H ₅	112-113	81.9	22.08	4.69	C ₂₀ H ₁₆ As ₂ CuN ₂ O ₁₀	21.50	4.55

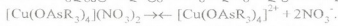


ვალენტურ რხევებს [4]. მოლეკულულის შედგენილობაში ფენილის ბირთვის არსებობა დასტურდება 1590, 1490, 1440, 1170, 1156, 1080, 1030, 945, 690 სმ^{-1} უბნებში ზოლთა მწკრივების არსებობით. იგივე ნაერთებში As-C^{ALK} შეესაბამება 615 სმ^{-1} უბანში არსებული შთანთქმის ზოლი, ხოლო As-C_{Ar} ბმას - 475 სმ^{-1} უბანში. ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ სინთეზირებულ ნაერთებში ხსენებული ყველა შთანთქმის ზოლი ძირითადად შენარჩუნებულია, გარდა არსენილის ჯგუფებისა. საქმე ის არის, რომ ამ უკანასკნელის ვალენტური რხევების სიხშირე 20-50 სმ^{-1} -ით შემცირებულია, რაც, ჩვეულებრივ, შეიძლება ტრიალილ(არილ)არსინოქსიდების არსენილის ჯგუფის ($\text{As} \cdots \text{O}$) ჯანგადაც ატომით კოორდინაციის შემთხვევაში. ეს ფაქტი თავის მხრივ, მიუთითებს იმაზე, რომ ხსენებული არსინოქსიდები მონოდენტატური ლიგანდის როლს ასრულებენ.

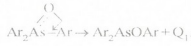
შთანთქმის ინსპექტრების განხილვა იმასაც ადასტურებს, რომ სინთეზირებულ ნაერთებში NO_3^- -ჯგუფი იმყოფება კომპლექსის გარე სფეროში. მართლაც, ხსენებული ნაერთების ინსპექტრებში ცალსახად შეიმჩნევა მხოლოდ ნიტრატ-იონებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი, მაშინ როდესაც არ ვლინდება შთანთქმის უბანი დამახასიათებელი NO_3^- -ჯგუფის კომპლექსის შიგნით მდებარეობისათვის. სპექტრებიდან ირკვევა, რომ NO_3^- -ჯგუფის შესაბამისი $\nu_3(\text{E}')$ გახლეჩილია ორ კომპონენტად მაქსიმუმების 1500 და 1310 სმ^{-1} , ხოლო შთანთქმის ზოლი, რომელიც პასუხობს $\nu_1(\text{A}_1')$, ძვეს 1040 სმ^{-1} უბანში. ნიტრატ-ჯგუფის დეფორმაციულ რხევებს აღწერს შთანთქმის ზოლი $\sim 830 \text{სმ}^{-1}$ უბანში.

ამრიგად, ინსპექტრების მქმელობით დგინდება, რომ სპილენძის(II) ნიტრატისა და ტრიარილ-დიარილალკილარსინოქსიდების ურთიერთქმედების პროდუქტებს უნდა მიეკუთვნებოდეს $[\text{Cu}(\text{OAsR}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ შედგენილობა-აღნაგობა, სადაც NO_3^- -ჯგუფი იმყოფება კომპლექსის გარე სფეროში, ხოლო ლიგანდისა და კომპლექსწარმოქმნელს შორის ბმა ხორციელდება არსენილის ჯგუფის ჯანგადაცის მქმეობით; რასაც მეტყველებს შთანთქმის ზოლების არსებობა $\sim 830 \text{სმ}^{-1}$ უბანში.

სინთეზირებულ ნივთიერებათა იონურ შედგენილობას ადასტურებს აგრეთვე მათი მოლური ელგამტარობის შესწავლა დიმეთილფორამიდის განზავებულ ხსნარში. შედეგები მოტანილია ცხრილში 1, საიდანაც ირკვევა, რომ μ იცავლება 80-93 $\text{ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^2$ მოლი⁻¹ საზღვრებში. ასეთი ელექტროგამტარობა კი დამახასიათებელია სამიონიანი ელექტროლიტებისათვის დიმეთილფორამიდში [5]:



თერმოგრაფიული მეთოდით შესწავლილი იქნა სინთეზირებულ ნივთიერებათა ქცევა 20-1000 °C ინტერვალში. საჭიროა აღინიშნოს, რომ მათი თერმული დაშლა თითქმის ერთბაშად, ამიტომ ნიმუშის სახით მოგვყავს სპილენძის(II) ნიტრატისა და ტრიფენილარსინოქსიდის ურთიერთქმედების პროდუქტის თერმოგრაფიკობა (სურ. 1), საიდანაც ირკვევა, რომ თერმოლიზი რთულად მიმდინარე პროცესია. სახელდობო, DTA მრუდზე შეინიშნება 4 აშკარად გამოხატული ენდოთერმული პიკი, რომელთაგან 2-ლიგანდის მოხლეჩამდე. ეს ფაქტი, ჩვენი შეხედულებით, უნდა აიხსნას ლიგანდის მოლეკულაში გადაჯგუფებით [6] მას შემდეგ, რაც მოხდება კომპლექსის გაღნობა:

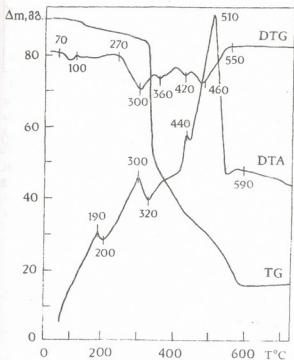
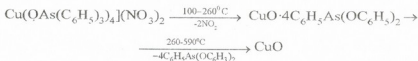


არ არის გამოჩენილი, რომ დიფენილდარიზმანოვანი მკვავს ფენილის ციკლი დაიქანგოს ნიტრატ-იონის ჟანგბადის მეშვეობით (ჰაერის ჟანგბადზე ექვემდებარება) და გაუმართლებელია, რადგან მასის მატება TG მრუდზე არ შეინიშნება):



თუ ამ მოსაზრებას მხედველობაში მივიღებთ, მაშინ ტეტრა(ტრიფენილარსინოქსიდ)სპილენძის(II) ნიტრატის თერმოლოზი ასე შეგვიძლია განვიხილოთ:

100-260°C-ზე ხდება მასის კლება 6,67%-ით, რაც შეესაბამება ორი მოლეკულა NO₂-ის მოხლეჩვას (თეორიული - 6,24%). 260-590°C ტემპერატურულ ინტერვალში კი მთლიანად სცილდება "ორგანიკა" (მასის კლება - 86,67%, თეორიული - 87,29%) და რჩება მხოლოდ სპილენძის ოქსიდი. მამასადამე, საკვლევი კომპლექსური ნაერთის თერმოლოზის ყველაზე სააღბათო სქემა ასე უნდა წარმოვადგინოთ:



ნახ. 1. შთანთქმის იწ სპექტრები:

ა - $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_4(\text{NO}_3)_2]$;

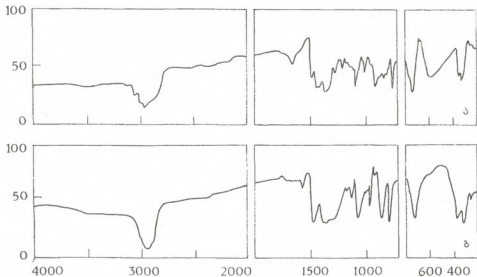
ბ - $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4(\text{NO}_3)_2]$

ის, რომ სინთეზირებულ ნივთიერებათა თერმოლოზის საბოლოო პროდუქტს სპილენძის(II) ოქსიდი წარმოადგენს, ადვილად დგინდება ქიმიური ანალიზის შედეგებით იმ ნაშთისა, რომელსაც მივიღებთ ნებისმიერი საკვლევი ნიმუშის 500°C-ზე გაცხელების შედეგად, რაც მოყვანილი სქემის მაღალ ალბათობაზე მეტყველებს.

[Cu(OAs(C₆H₅)₃)₄(NO₃)₂ კომპლექსის სინთეზი. 30-40 მგ უწყლო სპირტში გახსნილი 0,56 გ (0,0023 მოლ) სპილენძის ნიტრატს (კვალიფიკაცია - ყ. დ. ა.) მუდმივი მორევის პირობებში ამატებენ 40 მლ სპირტში გახსნილ 3,0 გ (0,0093 მოლ) ტრიფენილარსინოქსიდს. შერევისთანავე წარმოიქმნება ლურჯი ფერის ნალექი, რომელსაც დედა ხსნარში აყოვნებენ 8 საათის განმავლობაში კრის-



ფერის ნალექი, რომელსაც დედა ხსნარში აყოენებენ 8 საათის განმავლობაში კრისტალური ფორმის სრულყოფის მიზნით. ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით, სპირტით, შემდეგ – ეთერით და ამრობენ ვაკუუმ-ექსიკატორში ფოსფორის პენტაოქსიდზე და პარაფინზე მუდმივი მასის მიღებამდე. ლეზულობენ 2,86 გ (0,0019 მოლ) სპილენძის(II) ტეტრა(ტრიფენილარსინოქსიდ)ნიტრატს, რაც შეადგენს თეორიულს 83,1%. $t_{ფ.} = 105-106^{\circ}C$. ნაპოვნია, %: As 20,62; Cu 4,08; $C_{72}H_{60}As_4CuN_2O_{10}$ გამოთვლილია, %: As 20,33; Cu 4,30.



ნახ. 2. $[Cu(OAs(C_6H_5)_3)_2](NO_3)_2$ -ის თერმოგრამა

ასეთივე ხერხით სინთეზირებული იქნა დანარჩენი კომპლექსური ნაერთებიც სპილენძის(II) ნიტრატთან. გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და ასევე სინთეზირებულ კოორდინაციულ ნაერთთა გამოსავლიანობა მოტანილია 2 ცხრილში.

ცხრილი 2

სპილენძის(II) ტეტრა/ტრიარბილ- და დიარბილარსინოქსიდ/ნიტრატის მისაღებად გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და სინთეზირებული კომპლექსების გამოსავლიანობა

გამოსავალი ნივთიერებები						გამოსავლიანობა, $[Cu(OAs(R)Ar)_2](NO_3)_2$		
OAsAr-R				Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O				
Ar	R	ა	ბ, მოლ%	ა	ბ, მოლ%	ა	ბ, მოლ%	%
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3	0,0093	0,56	0,0023	2,86	0,0019	73,1
β-CH ₂ C ₆ H ₄	β-CH ₂ C ₆ H ₄	2,5	0,0069	0,42	0,0017	2,24	0,0014	79,4
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3,2	0,0117	0,71	0,0029	3,02	0,0024	80,5
C ₆ H ₅	α-ბ-С-H-	3,5	0,0112	0,73	0,0030	3,15	0,0024	77,4
C ₆ H ₅	6-С-H-	2,6	0,0090	0,55	0,0023	2,28	0,0017	75,5
C ₆ H ₅	α-ბ-С ₂ H ₅	3,4	0,0113	0,68	0,0028	3,07	0,0022	78,1
C ₆ H ₅	6-С ₂ H ₅	2,8	0,0093	0,56	0,0023	2,43	0,0017	75,0



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА МЕДИ(II) С ТРИАРИЛ- И ДИАРИЛАЛКИЛАРСИНОКСИДАМИ

Резюме

Исследовано взаимодействие триарил- и диарилалкиларсиноксидов с нитратом меди (II) в водно-спиртовых растворах. Показано, что в результате образуются катионные комплексы состава $Cu(OAsAr_3)_4(NO_3)_2$, где $Ar = C_6H_5, m-CH_3C_6H_4$ и $\{Cu[OAs(R)Ar_2]_4\}(NO_3)_2$ ($R = C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7, C_3H_7, \text{изо-}C_4H_9$ и C_4H_9).

ИК-спектрами устанавливается, что связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется атомами кислорода арсинильной группы.

Молярная электропроводность синтезированных соединений меняется в пределах $81-93 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, что указывает на трехионность исследуемых комплексов. На основе дериватографического анализа приведены вероятные схемы их термоллиза.

M. KIKALISHVILI, R. GIGAURI, O. CHIKOVANI

COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER(II) NITRATE WITH TRIARYL- AND DIARYLALKYLARSINOXIDES

Summary

The interaction of arsinoxides with composition Ar_3AsO and $Ar_2(R)AsO$ with copper(II) nitrate in alcohol-water solutions is studied. It is shown that of cationic complexes with composition $[Cu(OAsAr_3)_4(NO_3)_2]$ ($Ar=C_6H_5, m-CH_3C_6H_4$) and $[Cu(OAs(R)Ar_2)_4](NO_3)_2$ ($R=C_2H_5, L-C_3H_7, C_3H_7, i-C_4H_9$ and C_4H_9) are formed. The IR-spectral investigation reveals that bonding between the ligand and the complex-former is realized on an oxygen atom of the arsinyl group. Their molar electroconductivity in dimethylformamide varies in the range of $81-93 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mole}^{-1}$, which is characteristic for three-ionic coordination compounds. On the basis of the derivatographic analysis the probable schemes of thermolysis of the synthesised compounds are elaborated.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Дайсон Г., Мей П. Химия синтетических лекарственных веществ. М.: Мир, 1964.
2. Данилова И. Н. В. кн.: Мышьяксодержащие минеральные воды СССР.
3. Погорельый В. К. Успехи химии, 1977, т. 46, 4.
4. Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А. Изв. АН СССР, сер. химии, 1969, 5.
5. Pegronel G., Malavasi W., Pignedoli A. Spectrochim. Acta, 1982, A38, 10, pp. 1069-1072.
6. Гамаюрова В. С. Успехи химии, 1981, т. 50, вып. 9.



Б. А. ГОГИЧАИШВИЛИ, Е. П. БУАДЗЕ

СПОСОБ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫВНЫХ ВОД

Рациональное использование природных ресурсов, в том числе и водных, охрана окружающей среды от загрязнения и истощения приобрела в настоящее время глобальное международное значение. Отравление водоемов и рек промышленными и бытовыми выбросами все более заметно сказывается на повседневной жизни миллионов людей. Загрязнение рек, озер и других водоемов в крупных промышленных городах приняло такие масштабы, что превратилось в подлинно национальную проблему.

Загрязнение водного бассейна металлами явилось причиной возникновения новых неизвестных до сих пор заболеваний, приведших к смерти сотен людей.

Для решения всех этих проблем возникает необходимость очистки сточных промышленных вод, их возврат в производство и вторичного использования.

Нами были исследованы промывные воды гальванических цехов, которые содержали ионы хрома.

Существуют различные методы как физические, так и химические, позволяющие извлечь металлы из растворов и из промышленных отходов.

Нами разработан сорбционный способ очистки хромсодержащих промывных вод, который является высокопроизводительным способом, обеспечивающим возврат очищенной воды и удержанного хрома в технологический процесс.

1. Сорбционный способ очистки

Большим преимуществом сорбционной очистки с использованием ионообменных смол является возможность получения высоких степеней очистки. При разработке сорбционного способа очистки хромсодержащих промывных вод основными параметрами, определяющими производительность процесса, были выбраны селективность сорбции, кинетические характеристики и форма изотермы сорбции. Такой подход связан с поиском высокоселективного сорбента с хорошими кинетическими характеристиками. Кроме того возможность практического использования сорбционных процессов очистки в значительной мере определяется стадией регенерации сорбционных фильтров. Наиболее оптимальный вариант представляют системы, в которых процессы сорбции и десорбции могут быть осуществлены при выпуклой изотерме сорбции поглощаемого иона.

В результате выполненных исследований установлено, что в наибольшей степени таким требованиям отвечает слабодиссоциирующий анионит АН-18. Этот анионит проявляет высокую селективность к хромат-иону, довольно устойчив к окислению ионами хрома(VI) и обладает хорошей регенерируемостью. Анионит выпускается промышленностью.

Разработанный способ сорбционной очистки хромсодержащих промывных вод от ионов хрома (VI) предполагает использование анионита АН-18. Согласно разработанному способу промывные воды, содержащие ионы хрома (VI), пропускают со скоростью 50-60 м³/час сначала через фильтр, удерживающий нерастворимые примеси, а затем через колонну с сильнокислотным сульфокатионитом КУ-2 в Н-форме для удаления катионов железа (III), хрома (III) и т. д. После этого промывные воды пропускают через колонну с анионитом АН-18 в ОН-форме (минимальное число анионообменных колонн, необходимое для осуществления непрерывного процесса, равно двум) до установления на выходе из колонны заданной концентрации по иону хрома (VI). Одна колонна с анионитом является запасной. После того как концентрация хромат-иона на выходе из колонны превысит заданную, колонна отключается на регенерацию и подключается запасная колонна и т. д.

Регенерацию анионита осуществляют растворами NaOH или KOH, содержащими 80-120 г щелочи в литре, при скорости потока 0,6-1,2 м/час. При этом из каждого цикла десорбции часть десорбата с максимальным содержанием хромат-иона с минимальным содержанием щелочи направляют на вторую колонну с сульфокатионитом в Н-форме, где поглощаются ионы щелочного металла, обмениваясь на ионы водорода



Другая часть десорбата с минимальным содержанием хрома и максимальным содержанием щелочи используется для повторной десорбции, причем после прохождения этого десорбата через анионит в каждом последующем цикле десорбции вводится дополнительный объем чистой щелочи, равный объему возвращенного в цикл десорбата. Регенерация поглощенного хромат-иона осуществляется 3-4 колонными объемами щелочи. Регенерированные колонны с анионитами промывают 3-4 колонными объемами воды, используемой в дальнейшем для приготовления щелочи для десорбции. После регенерации колонны с анионитом при ее возвращении в цикл очистки направление потока очищаемой воды в колонне меняется в результате изменения направления потока очищаемой воды.

Регенерацию колонн с сульфокатионитом проводят 10% раствором H₂SO₄ 3-4-колонными объемами. Регенерированные колонны с катионитом промывают 4 колонными объемами воды, которая используется в дальнейшем для приготовления раствора кислоты для регенерации катионитов.

Частота циклов сорбции и регенерации зависит от концентрации хромат-иона в очищаемой воде.

2. Установка для очистки промывных вод сорбционным способом

Для осуществления способа сорбционной очистки нами совместно с институтом физической химии АН СССР была разработана установка, схема которой дана на рис. 1. Установка состоит из трех ионообменных колонн (фильтров), насоса, кранов, механического фильтра, арматуры.

Промывная вода процессов хромирования и хроматирования, предназначенная для очистки, отбирается из ванны 1 насосом 2 и, пройдя через механический фильтр 6 (а если есть необходимость то и через угольный фильтр), подается в катионитовый фильтр 3 сверху вниз, а затем в анионитовый фильтр 4 снизу вверх и вновь в промывную ванну-1 для промывки деталей операции хромирования и хроматирования.

Проходя катионитовый фильтр 3 промывная вода очищается от катионов трехвалентного хрома и других катионов, которые могут присутствовать в промывной воде. На анионитовом фильтре 4 промывная вода очищается от анионов шестивалентного хрома и снова поступает в промывную ванну 1 на операцию промывки.

Сорбционная установка позволяет очищать промывную воду непрерывно в течение 4-6 недель в зависимости от концентрации хрома в промывной воде. Содержание хрома на выходе из анионитового фильтра 4 определяется колориметрическим методом. Когда содержание хрома в очищаемой промывной воде достигнет заданной концентрации, фильтр 4 отключается на регенерацию и подключается запасной фильтр.

Регенерация анионитового фильтра 4 осуществляется тремя колоночными объемами 10% раствором NaOH при скорости 0,6 м/час сверху

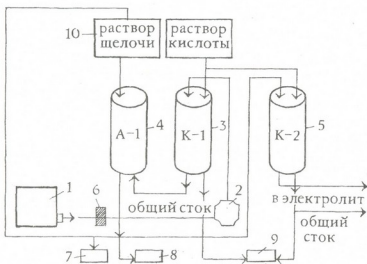


Рис. 1. Схема установки очистки хромосодержащих промывных вод с повторным использованием очищенной воды для операции промывки процесса хромирования



вниз. Первый колоночный объем десорбата из фильтра 4 направляют в емкость 7. Два последующих объема десорбата, содержащие большее количество щелочи и малые концентрации хрома(VI), используются для повторной десорбции – емкость 10. После десорбции колонку с анионитом 4 промывают тремя колоночными объемами дистиллированной воды, из которых первый объем направляют в емкость 8 и используют в дальнейшем для приготовления раствора щелочи, а два последующие объема возвращают в ванну I на очистку.

При последующей десорбции используют два колоночных объема от предыдущей десорбции и один колоночный объем свежеприготовленного раствора щелочи.

Десорбат из емкости 7, полученный в результате нескольких десорбций, направляют на очистку от ионов натрия на катионитовый фильтр 5. После замены ионов натрия на водород на фильтре 5 десорбат в виде хромового ангидрида используют для корректировки электролитов хромирования и хроматирования.

Регенерацию катионитового фильтра 3 осуществляют тремя колоночными объемами 7% раствора серной кислоты. Полученный десорбат нейтрализуют и совместно с общезаводскими стоками сливают в канализацию. После обработки кислотой через катионитовый фильтр 3 пропускают три колоночных объема дистиллированной воды, которые собираются в емкости 9 и используются в дальнейшем для приготовления раствора серной кислоты. Регенерацию катионитового фильтра 5 проводят точно также как катионитового фильтра 3.

Разработанный способ сорбционной очистки хромсодержащих промывных вод позволяет очистить промывные воды до любой заданной концентрации по хромат-иону и использовать десорбат, полученный при регенерации анионита и обработке на катионите, для корректировки электролита процесса хромирования и пассирования.

Внедрение разработанного метода очистки позволит производству избавиться от промывных вод, содержащих ионы хрома, и сэкономить воду питьевого качества.

კუთაისის სახელმწიფო ტექნიკური უნივერსიტეტი
იმ. ნ. მუხელიშვილი

Поступило 21.02.2003

ბ. გომიჩაიშვილი, ლ. გუაძე

**ქრომზემცველი ჩამრეცხი წყლების გაწმენდა
სორბციული მეთოდით**

რეზიუმე

მოცემული სამუშაო ეძღვნება ქრომზემცველი ჩამრეცხი წყლების გაწმენდის მეთოდის შექმნა-გადასახილველად. წარმოდგენილი გაწმენდის სორბციული მეთოდი საშუალებას იძლევა ნებისმიერი კონცენტრაციის ქრომატონის შემცველი ჩამრეცხი



წყლები გავწმინდოთ და ამავე დროს გამოვიყენოთ დესორბენტი, რომელიც მიიღება ანიონიტის რეგენერაციის და კათიონიტზე დამუშავებისას, ელექტროლიტის კორექტირებისათვის ქრომირების პროცესების მიმდინარეობისას.

B. GOGICHAISHVILI, E. BUADZE

WAY OF SORBTIONAL CLEANING OF CHROME SCOURAGE WATERS

Summary

The given work is devoted to development of a way of cleaning of chrome scourage waters. The proposed method of sorbtion cleaning allows to clear scourage of waters up to any given cromate-ion concentration and to use atrippant obtained during regeneration of anionite and processing on cationit, for updating of the elektrolyte in the chromium-plating process.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Воронцов А. И.* Охрана природы. М.: Химия, 1989.
2. *Копылова В. Д., Астанина А. Н.* Ионитные комплексы в катализе, М.: Химия, 1987.
3. *Салдадзе К. М., Пешиков А. Б., Титов В. С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения, М.: Госхимиздат, 1960.
4. *Салдадзе К. М., Карзман В. Б. Копылова В. Д.* Ионнообменные материалы. М.: ВНИИТЭХИМ, 1983.
5. *Копылова В. Д.* Теория и практика сорбционных процессов: Сборник. Воронеж, Изд-во ВГУ, 18, 1986.

ბ. ა. გოგიჩაიშვილი, ე. პ. ბუაძე

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Cu^+ , Ni^{+2} , Co^{+3} , НА АМФОЛИТАХ АНКБ-2 И АНКБ-10 ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА

Микроэлементный состав минеральных вод очень разнообразен и практически включает все элементы периодической системы, однако, концентрация их очень мала и измеряется микрограммами в одном литре (мкг/л). Установление микроэлементного состава минеральных вод и количественное определение отдельных элементов при использовании самых современных аналитических методов невозможно без их предварительного концентрирования. Одним из наиболее рациональных методов концентрирования является хроматографический метод, который позволяет осуществить концентрирование при сколь угодно малом содержании элементов в исходном растворе. Возможность хроматографического концентрирования тесно связана с селективностью ионообменных смол. Чем селективнее ионообменная смола, используемая для концентрирования, тем выше степень концентрирования.

Основные трудности концентрирования микроэлементов минеральных вод на ионообменных смолах связаны с присутствием в водах минеральных источников сравнительно больших количеств катионов щелочных и щелочно-земельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} и др.), которые сорбируются катионитами.

В данной работе исследовалась возможность применения амфолита АНКБ-2 и АНКБ-10 для концентрирования микроэлементов минеральных вод.

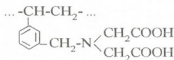
Амфолит АНКБ-2 является сополимером 2,5-метилвинилпиридина с дивинилбензолом и содержит обменную карбоксильную и аминоксильную группы [1]. Строение элементарного звена амфолита АНКБ-2:



Этот амфолит неселективен по отношению к ионам щелочных и щелочно-земельных элементов и являются селективными к ионам переходных металлов [2,3].

Амфолит АНКБ-10 является сополимером стирола и диметилбензола и содержит в каркасе амфолитную обменную группу [2].

Строение элементарного звена амфолита АНКБ-10:



Солевой состав минеральных вод Грузии очень сложен и содержит большое количество щелочных и щелочно-земельных катионов и различных анионов. При решении задачи определения микрокомпонентов на фоне такого сложного солевого состава нам казалось целесообразным определять коэффициенты распределения исследуемых микроэлементов не из растворов чистых солей, а в условиях того состава раствора, который необходимо концентрировать. Поэтому нами были получены коэффициенты распределения исследуемых микроэлементов из модельного раствора [4].

Солевой состав модельного раствора был выбран аналогично солевому составу одной из минеральных вод Грузии. Модельный раствор содержал следующие катионы и анионы:

$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	2,84 мг-экв/л
Mg^{+2}	2,65 мг-экв/л
Ca^{+2}	6,33 мг-экв/л
SO_4^{-2}	4,50 мг-экв/л
HCO_3^-	3,86 мг-экв/л
Cl^-	3,48 мг-экв/л

Селективность поглощения характеризовалась величиной коэффициента распределения (K_d):

$$K_d = q/C \quad (1)$$

где q и C – концентрации элемента в ионите и растворе соответственно:

$$q = \frac{(C_{\text{исх}} - C) \cdot V}{g}, \quad (2)$$

где V – объем раствора; $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация элемента в растворе; g – навеска ионита.

Коэффициенты распределения определялись в статических и динамических условиях. При определении коэффициентов распределения в статических условиях навески ионитов ($g=0,2$ г) перемешивались в закрытых колбах с 40 мл раствора, содержащего исследуемый элемент. Время контакта адсорбента с раствором определялось временем, необходимым для установления равновесия, и составляло для АНКБ-2 и АНКБ-10 – 3-7 суток.

При определении коэффициента распределения в динамических условиях модельный раствор, содержащий один или несколько микроэлементов, пропусклся с постоянной скоростью 0,5 – 1 см/мин через колонки, содержащие по 0,2-0,5 г адсорбента. Сечение использованных колонок составляло 0,2-0,6 см. Раствор пропусклся до установления на выходе из колонки концентрации микроэлемента, равной его исходной концентрации.



После промывания дистиллированной водой проводилась десорбция поглощенных элементов растворами HCl различных концентраций.

При расчете коэффициентов распределения из динамических данных по уравнению (1) за g принималось количество десорбированного микроэлемента, отнесенное к навеске ионита, а за равновесную концентрацию C принималась концентрация микроэлемента в исходном растворе.

Предварительно амфолиты обрабатывали 0,5 N раствором NaOH, затем 1 N раствором HCl и промывали водой до pH=3,0, чтобы избежать гидролиза ионогенных групп амфолита.

В модельный раствор вводился только один микроэлемент. Концентрации меди, никеля, кобальта и цинка, вводимые в модельный раствор, составляли 10^{-3} мг-экв/л.

Концентрация кобальта определялась по введенному радиоактивному Co^{60} . Концентрации меди и цинка определялись комплексонометрическим титрованием с ЭДТА [5]. Концентрация никеля определялась фотоколориметрически с диметилглиоксимом на фотоколориметре ФЭК-56 [6]. Количество сорбированного микроэлемента определялось по разности между исходной и равновесной концентрациями элемента в растворе. Концентрация кобальта измерялась по γ -излучению введенного в раствор Co^{60} на приборе "Флокс" со сцинтиляционным γ -счетчиком.

Были получены коэффициенты распределения (K_d) индивидуальных микроэлементов из модельного раствора при различных концентрациях ионов в модельном растворе на амфолитах АНКБ-2 и АНКБ-10. Зависимости величин коэффициентов в H-формах представлены на рис. 1 и 2.

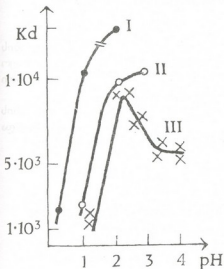


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения меди (I), никеля (II) и кобальта (III) на амфолите АНКБ-2 от pH модельного раствора

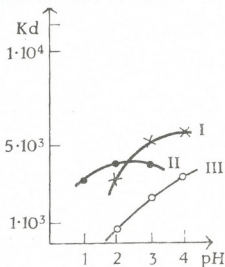


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения меди (I), кобальта (II) и никеля (III) на амфолите АНКБ-10 от pH модельного раствора



Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что коэффициенты распределения всех исследованных микроэлементов зависят от концентрации ионов водорода во внешнем растворе. Это влияние может быть обусловлено как изменением состояния микроэлемента в растворе, так и изменением степени диссоциации ионогенных групп ионита и изменением комплексных соединений и, наконец, конкурирующим влиянием противоионов. Провести теоретический расчет зависимости $K_d=f(C_H)$ с учетом всех этих факторов в настоящее время не представляется возможным. Поэтому при выборе оптимальных условий концентрирования приходится использовать экспериментальные зависимости $K_d=f(C_H)$. Для концентрирования меди и кобальта из минеральной воды, при использовании амфолита АНКБ-2, pH целесообразно поддерживать около двух, а при концентрировании никеля - около трех (рис. 1). При использовании для концентрации меди и цинка амфолита АНКБ-10 необходимо проводить концентрирование при pH=4,0, а концентрирование кобальта при pH=2,0 (рис. 2).

Полученные результаты показывают, что оптимальные условия поглощения различных микроэлементов различны для разных ионитов.

Кутаисский государственный технический университет
им. Н. Мухелишвили

Поступило 21.02.2004

ბ. გოგიჩაიშვილი, ე. ბუაძე

**Cu⁺, Ni²⁺, Co³⁺ ბანაწილების კონცენტრაციების განსაზღვრა
АНКБ-2 და АНКБ-10 ამფილიტებზე მოდელური ხსნარში**

რეზიუმე

მოცემულ სამუშაოში განსაზღვრულია მიკროელემენტის განაწილების კოეფიციენტები АНКБ-2 და АНКБ-10 ამფილიტებზე ამისათვის შედგენილი იყო მოდელური ხსნარი, რომლის შემადგენლობა იყო საქართველოს ერთ-ერთი მინერალური წყლის ანალოგიური.

მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ სხვადასხვა მიკროელემენტების შთანთქმის ოპტიმალური პირობები სხვადასხვა იონიტებისათვის სხვადასხვაა და დამოკიდებულია წყალბად იონების რაოდენობაზე ხსნარში.

B. GOGICHAISHVILI, E. BUADZE

**DEFINITION OF A Cu⁺, Ni²⁺, Co³⁺ DISTRIBUTION FACTOR
OF АНКБ-2 AND АНКБ-10 AMPHOLYTES
FROM A MODEL SOLUTION**

Summary

In the given work distribution factors of microelements on АНКБ-2 and АНКБ-10 ampholytes are determined. For this purpose the model solution close composition one of mineral waters of Georgia was made.

The received results show, that the optimum conditions of absorption of various microelements are different for different ionites and depend on concentration of hydrogen ions in an external solution.

ҚОҒАМДЫҚ - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Казинцев Е. Н., Макаров М. К., Паиков А. Б.* Структура и свойства ряда амфолитов. Материалы 11 конференции молодых работников г. Нижнего Тагила хим. секция. Средне-Уральское книжное издательство, Свердловск, 1970, с. 87-89.
2. *Тростянская Е. Н., Нефедова Г. З.* Высокомолек. соединения, 1963, т. 5, с. 49-55.
3. *Макаров М. К.* Разработка ряда ионообменных материалов, предназначенных для гидрометаллургических процессов и расширение областей применения экстракции, сорбции и ионного обмена в цветной металлургии. М.: АН СССР, 1968, часть 1, с. 118-124.
4. *Материна Н. Н., Джингарадзе Г. Г., Гогичаишвили Б. А.* Сообщения АН ГССР, 1975, т. 78, с. 345-348.
5. *Комплексонометрия.* М.: Госхимиздат, 1958, с. 246.
6. *Шарло Г.* Методы аналитической химии, М., 1966, с. 975.



УДК 669.223

Л. В. ГАБИСОНИЯ, Р. Г. ТУШУРАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФИКСАЖНЫХ РАСТВОРОВ НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ

Озонирование как метод очистки и обеззараживания используется для обесцвечивания стоков, удаления взвешенных веществ и коллоидов, токсичных ионов, окисления сложных органико-минеральных комплексов и др. [1].

Данная работа является продолжением исследований по изучению процессов превращения ионов серебра при озонировании фиксажных растворов [2].

В работе использованы фиксажные растворы рентгеновских кабинетов, содержащие метал (сернокислую соль *n*-метиламинофенола), гидрохинон (1,4 диоксибензол), сульфит натрия, карбонат натрия, бромид калия и ионы серебра. Данные фиксажные растворы резко отличаются по составу от таковых из фотолабораторий, в которых ионы серебра находятся в виде неорганических комплексов типа $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, в то время как в фиксажных растворах, используемых в рентгенокабинетах, представляющих собой смесь органических и неорганических растворов, такие комплексы не присутствуют.

С целью эффективного извлечения ионов серебра из отработанных фиксажных растворов изучено влияние состава раствора, pH-среды, концентрации озона и ионов серебра.

Изучена зависимость концентрации озона в озono-воздушной смеси (ОВС) и производительности озонатора от скорости потока воздуха. Установлено, что после достижения максимальной производительности озона, ее значение уменьшается с увеличением скорости потока. Концентрация озона определялась методом иодометрического титрования с фосфатно-буферным раствором [3]. Для определения ионов серебра применялись как метод экстракционного фотометрического определения с дитизином [4], так и спектрофотометрический метод [4]. Состав образующегося осадка определялся химическим и рентгенофазовым методами анализа [5].

Скорость потока озono-воздушной смеси варьировалась в пределах 30-120 л/час, концентрация озона от 2,0 до 10 мг/л, а производительность озонатора от 0,17 до 0,25 г/час. pH растворов менялся в пределах 7-12,5.

На рис. 1 приведена зависимость превращения ионов серебра от времени озонирования при разных значениях pH. Как видно, процесс превращения ионов серебра с ростом pH от 7 до 12,5 протекает более эффективно. Степень превращения ионов серебра при pH=12,5 равна 25% при 10' озонирования и 35% при 60'.

В процессе озонирования фиксажных растворов наблюдается образование черного осадка, состоящего из смеси металлического серебра и

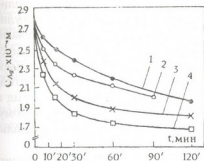


Рис. 1. Зависимость превращения ионов Ag^+ от времени (озонирования) при разных значениях pH: 1 - pH=7; 2 - pH=11; 3 - pH=12; 4 - pH=12,5

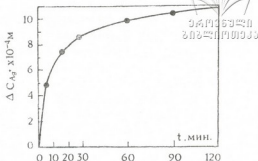


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации ($\Delta C = C_0 - C$) ионов Ag^+ от времени озонирования при pH=12,5

сульфида серебра, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Как для металлического серебра, так и для сульфида наблюдаются характерные линии с межплоскостными расстояниями, совпадающими с литературными данными [5].

При разбавлении фиксажных растворов процесс превращения ионов серебра протекает аналогично. На рис. 2 приведена зависимость изменения концентрации ионов серебра (ΔC) от времени озонирования при pH=12,5. Из рис. 1 видно, что процесс превращения ионов серебра, в основном, протекает за 60' озонирования, причем за время озонирования от 0 до 5' степень превращения ионов серебра составляет 18%.

Данные рис.2 позволяют сопоставить количество превращенных ионов серебра с количеством озона, израсходованного за то же время. Расчеты показали, что скорость превращения ионов серебра на участке кривой от 0 до 5' озонирования составляет 0,07 г/час при производительности озонатора 0,25 г/час. Таким образом, массовое соотношение превращенных ионов Ag^+ к количеству израсходованного озона на этом участке составляет 1:4. Надо отметить, что это же соотношение для фиксажных растворов из фотолабораторий составляет 1:1 [2].

Как известно, в щелочной среде метол и гидрохинон быстрее окисляются озоном, причем, в присутствии галогенидов серебра метол окисляется до натриевой соли *p*-метиламинофенол сульфокислоты, а гидрохинон вначале окисляется до хингидрона, а затем до *p*-бензохинона [6].

Сопоставление данных по процессам озонирования фиксажных растворов из фотолабораторий и рентгенокабинетов показало, что процесс действия озона на фиксажные растворы зависит от состава растворов и протекает по разным механизмам.

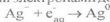
Фиксажные растворы фотолабораторий представляют собой коллоидные растворы, содержащие желатину и неорганические комплексы серебра.

Желатина состоит из длинных цепей аминокислот, соединенных пептидными связями [7]. Кислотные и основные функциональные группы



аминокислотных боковых цепей придают желатине свойства поли-электролита. Эти электролитически заряженные участки цепей вызывают взаимодействие молекул желатины между собой и с молекулами растворителя. Окислительное расщепление желатины является процессом более сложным, чем гидролитическая деструкция. Так при взаимодействии перекиси водорода с желатиной найдено расщепление пептидных связей, а окисленные растворы желатины содержали альдегид и формальдегид [7]. Взаимодействие желатины с озоном, по-видимому, также приводит к разрушению пептидных связей с образованием альдегидов, приводящих к восстановлению ионов серебра.

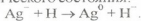
В щелочных средах донором электронов является OH^- -ион, что подтверждается замедлением распада озона с понижением pH [8]. Образующиеся при диссоциации комплексов ионы серебра в щелочной среде восстанавливаются гидратированными электронами до металлического состояния:



Процесс действия озона на фиксажные растворы рентгенокабинетов включает окисление метола и гидрохинона. Гидрохинон (его концентрация в 4 раза больше концентрации метола), являющийся сильным восстановителем, способствует восстановлению ионов серебра до металлического состояния. Как известно, гидрохинон, в щелочном растворе вначале окисляется до ион-радикала семихинона, $\text{O} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O}^- \end{array}$ а затем до п-бензохинона $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ [6], с образованием атомов H.

Присутствие ионов OH^- повышает степень кислотной диссоциации гидрохинона до 80% при pH=11,0, что приводит к увеличению концентрации наиболее активных частиц, т.е. семихинона.

Образовавшиеся при распаде гидрохинона атомы H восстанавливают ионы серебра до металлического состояния:



Данные, полученные при извлечении серебра из фиксажных растворов фотолабораторий и рентгенокабинетов, отличающихся по составу, указывают на то, что эти процессы протекают по разным механизмам. В случае фиксажных растворов фотолабораторий степень превращения ионов серебра составляет 95%, в случае же фиксажных растворов рентгенокабинетов, степень превращения составляет лишь 35%.

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

Поступило 14.08.2003

ლ. ბაბინონია, რ. თუშუკაშვილი

ფიქსაჟური ხსნარების შედგენილობის გავლენის შესწავლა
ოქონური მეთოდით ვერცხლის იონების გამოყოფის პროცესში

რეზიუმე

შესწავლილია რენტგენული კაბინეტის ფიქსაჟური ხსნარების შედგენილობის, pH, ოზონის და ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა ვერცხლის იონების გამოყოფის



პროცესზე ფიქსაჟური ხსნარების ოზონირებისას. ნაჩვენებია, რომ ოზონირებისას ვერცხლის იონების გამოყოფის პროცესი, ძირითადად, მიმდინარეობს 60' განმელობაში, ხოლო ვერცხლის იონების გარდაქმნის ხარისხი $pH=12,5$ -ზე აღწევს 35%-ს. დადგენილია, რომ ვერცხლის იონების გარდაქმნის მასური ფარდობა საწყის უბანზე დახარჯული ოზონის რაოდენობასთან შეადგენს 1:4.

ივარაუდება, რომ ფიქსაჟურ ხსნარებში ვერცხლის იონების გარდაქმნის მექანიზმი მოიცავს მეთოლის და ჰიდროქინინის დაჟანგვას და ვერცხლის იონების აღდგენას წყალბადის ატომებით მეტალურ მდგომარეობამდე.

L. GABISONIA, R. TUSHURASHVILI

THE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF FIXER COMPOSITION ON THE DEPOSITION PROCESS OF SILVER IONS BY THE OZONATION METHOD

S u m m a r y

The effect of X-ray room fixer solutions composition, pH, ozone and solution composition on the silver ions deposition process during ozonation, has been studied.

It was found that the silver ions deposition process during ozonation of fixer proceeds basically, for 60' and the silver ion transformation degree comprises 35% at $pH=12,5$.

It has been established that the ratio between the silver ions transformation and the quality of the spent ozone (per hour) in X-ray room, solutions is 1:4.

It is assumed that the silver ion transformation mechanism includes methol and hydroquinone oxidation followed by silver ion reduction by H atoms up to metallic state.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Орлов В. А. Озонирование воды. М: Стройиздат, 1984, 88 с.
2. Габисония Л. В., Тушурашвили Р. Г. Известия АН Грузии, сер. хим. 2003, т.29, 3-4.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, ч. 2. М.: Химия, 1969, с. 825.
4. Пятницкий Н. В, Сухан В. В. Аналитическая химия серебра, М.: Наука, 1975, с. 264.
5. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957, с. 868.
6. Краткая химическая энциклопедия, т. 1, т. 3, т. 5, М.: Советская энциклопедия, 1967.
7. Вейс А. Макромолекулярная химия желатина. М.: Пищев. пром., 1971, 478 с.
8. Горбенко-Германов Д. С., Баскова Н. К. ЖФХ, 1974, т. 48, 9, с. 225-228.



№ 546.669.185

ნ. ჯაბიშვილი, ვ. ნათიძე, ი. ჯავახვილი, ი. ხუბულური,
მ. ლანღია, ნ. კლარჯინიშვილი

კალციუმის ჰიდროქსიფოსფატების სინთეზი და კვლევა

ძვლებისა და კბილის ქსოვილის მინერალური შემადგენილობის დადგენამ საფუძველი დაუდო კვლევებს კალციუმის ფოსფატის სტომატოლოგიისა და ძვლოვან-პლასტიკურ ქირურგიაში გამოყენების შესაძლებლობის შესახებ [1]. ძვლოვანი ქსოვილის ძირითად მასალას წარმოადგენს კალციუმის ჰიდროქსიფოსფატი (ჰიდროქსიპატიტი) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

ჰიდროქსიფოსფატის, როგორც პლასტიკური მასალის გამოყენების პერსპექტიულობა აიხსნება იმით, რომ ის წარმოადგენს ძვლოვანი ქსოვილის მინერალური კომპონენტის ანალოგს, აქვს იგივე ქიმიური შედგენილობა, აქედან გამომდინარე იგივე ფიზიკური და მექანიკური თვისებები და ახასიათებს უნიკალური ბიომეცნიერებადობა [2].

სინთეზის ტექნოლოგიური პროცესის სირთულე და მიღებული პროდუქტის სისუფთავე დღემდე რჩება რთულ და ბოლომდე გადაუჭრელ ამოცანად.

არსებობს კალციუმის ჰიდროქსიფოსფატის სინთეზის ე. წ. სველი, მშრალი და ჰიდროთერმული მეთოდები. ყოველ მათგანს აქვს მისთვის დამახასიათებელი უპირატესობა, ასევე ნაკლი. ჯერჯერობით არ არის დადგენილი მეთოდი, რომლის მიხედვითაც შესაძლებელი გახდებოდა სასურველი პროდუქტის სასურველი რაოდენობით მიღება. ამიტომ კალციუმის ჰიდროქსიფოსფატის სინთეზი ტარდება მხოლოდ ლაბორატორიული წარმოების დონეზე, საწარმოო მეთოდის შემუშავება რჩება მთავარ პრობლემად.

კალციუმის ჰიდროქსიფოსფატის სინთეზის ახალი მეთოდის შემუშავების მიზნით შესწავლილ იქნა სისტემა $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ 10°C , 0°C , -10°C ტემპერატურის პირობებში, სერენიემაკერის ხსნადობის მეთოდით [3]. გამოსავალ ნივთიერებად ვიყენებდით CaCO_3 -ს (ქ. ს.) და 85%-იან ორთოფოსფორმეივას (ს. ა.) CaCO_3 -ის გამოყენების უპირატესობა ოქსიდთან და ჰიდროქსიდთან შედარებით მდგომარეობს მკვამში მისი დაშლისა და წონასწორობის დამყარების სისწრაფეში. ამის გარდა, ამით გამოირიცხება დიკალციუმის ფოსფატის პასივირებადი ქერქების წარმოქმნის შესაძლებლობა, რაც მასშტაბურ წარმოებაში წარმოადგენს სერიოზულ პრობლემას.

საკვლევ სისტემაში წონასწორობა მყარდებოდა ერთი თვის განმავლობაში 10°C და 0°C ტემპერატურისას, და ორი თვის განმავლობაში -10°C ტემპერატურისას. შემდეგ ვარჩევდით თხევადი და მყარი ფაზის ნიმუშებს და ვანალიზებდით Ca-ისა და PO_4 -ის შემცველობას ანალიზის ქიმიური მეთოდებით [4,5]. ანალიზის შედეგებს ვითვლიდით უწყლო შედგენილობაზე – CaO და P_2O_5 გადაგვიწონდა გიბს-როზებომის საშუალებებზე (ნახ. 1).

როგორც ნახ. 1-დან და ცხრ. 1-დან ჩანს, 10°C და 0°C ტემპერატურაზე ხსნადობის მრუდები შედგებიან ორი ნაწილისაგან (ტოტისაგან). იზოთერმის პირველ ნაწილში



CaO-ის ხსნადობა ნელ-ნელა იზრდება; მეორე ნაწილში ფოსფორმეცხეას კონცენტრაციის გაზრდით ხსნარში მცირდება CaO-ს შემცველობა. პირველ ტოტს შეესაბამება დიკალციფოსფატის კრისტალიზაციის არე, ხოლო მეორე ტოტს – მონოკალციფოსფატის, რაც დასტურდება ჯერ ღედა ხსნარიდან გამოყოფილი H_3PO_4 -ის მინიმალური მოცულობით (რომლის კონცენტრაცია ახლოსაა წონასწორულ ხსნართან), ხოლო შემდეგ სპირტით გარეცხილი მყარი ფაზების უმუშალო ჭიმოური ანალიზითაც.

ცხრილი 1

სისტემაში $CaO - P_2O_5 - H_2O$ ხსნადობის კვლევის შედეგები
 $10^{\circ}C$, $0^{\circ}C$, $-10^{\circ}C$ ტემპერატურისას

იხვედაი ფაზის შედგენილობა		მყარი ფაზის შედგენილობა		გამოყოფილი ნაქსოვების ფორმულა
CaO, %	P ₂ O ₅ , %	CaO, %	P ₂ O ₅ , %	
$10^{\circ}C$				
2,5	9,5	31,8	40,8	2CaO·P ₂ O ₅ ·5H ₂ O
3,0	10,2	312,5	40,3	
5,3	15,0	32,3	41,1	
6,2	22,2	31,2	39,8	
6,0	22,8	30,5	45,6	CaO·P ₂ O ₅ ·3H ₂ O
5,5	38,5	25,2	54,8	
3,8	57,8	22,8	57,5	
2,4	70,0	23,6	56,8	
$0^{\circ}C$				
3,3	9,5	32,0	39,5	2CaO·P ₂ O ₅ ·5H ₂ O
4,2	12,2	31,5	39,5	
5,8	16,8	31,8	40,2	
6,5	18,0	30,5	40,8	
6,2	21,2	28,2	46,8	CaO·P ₂ O ₅ ·3H ₂ O
5,0	28,5	25,0	55,5	
4,5	36,8	24,5	58,2	
3,1	45,5	25,5	57,3	
2,2	52,5	23,2	57,7	
1,8	63,2	24,6	58,5	
$-10^{\circ}C$				
3,9	4,0	55,5	41,2	10CaO·3P ₂ O ₅ ·H ₂ O
5,0	6,2	54,2	40,5	
6,2	10,1	54,5	40,7	
6,5	13,5	38,2	43,5	
6,8	16,5	35,6	44,1	2CaO·P ₂ O ₅ ·5H ₂ O
6,0	25,9	30,1	42,5	
4,5	38,2	23,4	55,1	CaO·P ₂ O ₅ ·3H ₂ O
3,9	49,5	22,1	64,3	
3,0	60,1	24,1	62,5	

სკრეინმაჯარის სხივები იზოთერმის პირველ ნაწილში იცვებთან წურტილში, რომელიც შეესაბამება შედგენილობას:

2CaO·P₂O₅·5H₂O (ან CaHPO₄·2H₂O), რომლისთვისაც გამოთვლილია, %: 32,56 CaO; 41,28 P₂O₅; 26,16 H₂O.

ანალიზით დადგენილია, %: 32,43 CaO; 42,15 P₂O₅; 26,30 H₂O.

ხსნარს, რომელიც შეესაბამება ხსნადობის მრუდის მეორე ტოტს, აქვს შედგენილობა $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ან $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), რომლისთვისაც: გამოთვლილია, %: 22,22 CaO ; 56,35 P_2O_5 ; 21,43 H_2O .

ანალიზით დადგენილია, %: 22,26 CaO ; 59,29 P_2O_5 ; 21,45 H_2O .

ნახ. 3-ზე მოცემულია სხვადასხვა ტემპერატურაზე კალციუმის ორთოფოსფატის ხსნადობის არეები. ტემპერატურის დაწევით Ca -ის ფოსფატის ხსნადობა იზრდება. ამავე დროს მცირდება დიკალციფოსფატის ხსნადობის არე. -10°C ტემპერატურაზე ხსნადობა აღწევს 6,8% CaO ; 16,7% P_2O_5 -ში.

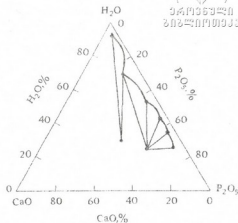
გამოყოფილი მკვება მარილები წარმოადგენენ უფერო ნივთიერებებს, რომლებიც ინკონგრუენტულად იხსნება წყალში. წყლით გარეცხვისას ისინი იშლებიან და გადადიან ჰიდროფოსფატში შემადგენლობით: $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

სხვადასხვა ტემპერატურაზე სისტემის $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ შესწავლის შესახებ ლიტერატურაში მოცემული მონაცემებისაგან განსხვავებით -10°C -ზე ხსნადობის იზოთერმაზე (ნახ. 2)

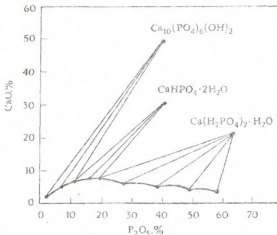
რეაქციის დასაწყისში, როდესაც მკვებას კონცენტრაციაა 4,8% P_2O_5 , ჩნდება ახალი ფაზა, რომელიც შეესაბამება Ca -ის ჰიდროქსიფოსფატის შედგენილობას - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, გრაფიკულად განსაზღვრულია ამ მარილის შედგენილობა, %: 55,78 CaO ; 42,43 P_2O_5 ; 1,79 H_2O .

ნალექის წყლითა და სპირტით გარეცხვის ანალიზით დადგენილი შედგენილობა, %: 55,62 CaO ; 42,47 P_2O_5 ; 1,81 H_2O .

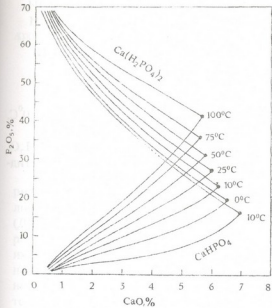
ხსნადობის მრუდის ამ მონაკვეთზე CaO -ს კონცენტრაცია ხსნარში უფრო მაღალია, ვიდრე წინა სისტემებში. რეაქცია შეგვიძლია გამოვსახოთ შემდეგი სქემით



ნახ. 1. სისტემაში $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ ხსნადობის იზოთერმა 10°C ტემპერატურაზე

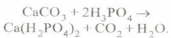


ნახ. 2. სისტემაში $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ ხსნადობის იზოთერმა 0°C ტემპერატურაზე

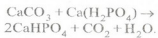


ნახ. 3. სისტემაში CaO - P₂O₅ - H₂O ხსნადობის თბოთერმა სხვადასხვა ტემპერატურაზე

CaO - H₃PO₄ - H₂O სისტემის შესწავლის შედეგად დადგინდა, რომ CaCO₃-ის დაშლა ორთოფოსფორმუციაში მიდის შემდეგნაირი სტეპით: რეაქციის დასაწყისში ფოსფორმუცია ნებისმიერი კონცენტრაციისას CaCO₃ მთლიანად იხსნება რეაქციის მიხედვით:

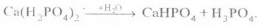


ხსნარში მუცია თანდათანობით ნეიტრალიზაციისას წარმოიქმნება მონოკალციუმის ფატი, რომელიც მიღწევს რეაქციის მაქსიმუმს, იშლება დიკალციუმფატის გამოლექვით რეაქციის თანახმად:



დაბალ ტემპერატურაზე ორივე ნაერთი მიიღება ჰიდრატირებული ფორმით. გვაანალიზებთ რა მიღებული შედეგები და შევადარებთ რა ლიტერატურულ მონაცემებს, ჩვენ დავიწყეთ კალციუმის ჰიდროფოსფატის სინთეზის ახალი მეთოდის შემუშავება:

100 მლ 75%-იან H₃PO₄-ს ვაცივებდით 0°C-მდე. ვაციების შემდეგ ვურევდით და ულუფებით ვამატებდით CaCO₃-ს ისეთი გაანგარიშებით, რომ ფარდობა Ca/PO₄ უტოლდებოდა 1,60-ს. ამ დროს მიმდინარეობს კარბონატის ნაწილობრივი დაშლა CO₂-ის გამოყოფით. 0°C-ზე 5 სთ დაყოვნების შემდეგ ვამატებდით 200 მლ წყალს 10-10 მლ-ის ოდენობით 2-3 სთ განმავლობაში. მიიღება გამჭვირვალე ხსნარი, რომელსაც ვათავსებდით ოთახის ტემპერატურაზე და ტემპერატურის 20-25°C-მდე აწევს შემდეგ ვაზავედით 1 ლიტრამდე. ამ დროს გამოიყოფა კალციუმის ჰიდროქსიფოსფატის წერილურისტალური ნალექი. 24 სთ დაყოვნების შემდეგ ნალექს ვრეცხავდით რამოდენიმეჯერ დეკანტაციით და წყლით. მიმდინარეობს კალციუმის ყველა ფოსფატური მარილის სრული ჰიდროლიზი ჰიდროქსიფოსფატის წარმოქმნით შემდეგი რეაქციების მიხედვით:



შესწავლილია სინთეზირებული ნაერთის თერმული მდგრადობა. 1000°C-მდე გახურებით ის კარგავს როგორც საკრიტალიზაციო, ისე კონსტიტუციურ წყალს.

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Резюме

Изучена растворимость CaO в ортофосфорной кислоте при 10⁰С, 0⁰С, -10⁰С, методом растворимости Скрейнемакерса.

Определены условия выделения соединений: CaHPO₄·2H₂O, Ca(H₂PO₄)₂·2H₂O, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Установлен новый метод синтеза гидроксифосфата кальция при температуре 0⁰С.

N. JABISHVILI, V. NATIDZE, I. JAVASHVILI,
I. KHUBULURI, M. LANDIA, N. KLARJEISHVILI

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CALCIUM HYDROPHOSPHATES

Summary

Solubility of calcium oxide in orthophosphorous acid was studied at 10⁰С, 0⁰С, -10⁰С. The Skreinemakers graphic method was used to determine the composition of the formed compounds.

The optimal conditions for formation of the compounds: CaHPO₄·2H₂O, Ca(H₂PO₄)₂·2H₂O, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ were established.

A novel simple chemical method of synthesis of calcium hydrophosphates was developed.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Губер Ф., Шмайсер М., Шенк Л. В. Руководство по неорганическому синтезу. М., 1983, 572 с.
2. Umedaki T., Yamada S., Hisano Y. XI International conference of phosphor chemistry, Tallinn, 1990, 5-12.
3. И. В. Танаилов, Н. А. Джабишвили. Ж. неорг. материалы, 1969, 5, 1402.
4. Гиллебрандт В. Ф., Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1957, 121 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965, 63 с.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. У. МУРАЧАШВИЛИ, Е. Г. МАРКАРАШВИЛИ,
 Ш. З. САМАКАШВИЛИ, Н. Д. ЧЕДИЯ,
 Н. Г. ЛЕКИШВИЛИ, Н. И. ЦОМАЯ

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭПОКСИДНЫХ И МЕТАКРИЛАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

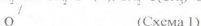
Синтезированы и изучены олигомерные кремнийорганические метакрилаты и эпоксиды на основе пентаметилдисилоксана. Получены сополимеры синтезированных олигомеров с октаметилциклотетрасилоксаном (D_4) и метилметакрилатом (ММА). Разработаны гидрофобные электроизоляционные покрытия на основе полученных сополимеров. Изучены их физико-химические, механические и диэлектрические свойства. Установлена зависимость вышеуказанных свойств от длины цепи кремнийорганического фрагмента. Показана возможность использования синтезированных сополимеров в качестве активных разбавителей высоковязких эпоксидных смол, применяемых в заливочных и пропиточных полимерных композициях для радиоэлектроники, электротехники и др.

Для дальнейшего развития современной техники необходимо создание полимерных материалов с комплексом превосходных качественных показателей, таких как высокие термо- и теплоустойкость, механическая прочность, электроизоляционные свойства, влагостойкость и др. [1]. Решение многих этих задач возможно лишь на основе расширения синтетического направления полимерной химии, а также модификации свойств выпускаемых промышленностью практически важных полимерных материалов [2-4]. Все еще актуальным является применение полифункциональных кремний-органических олигомеров и полимеров для модификации широко используемых в технике органических карбоцепных полиэпоксидов, что позволяет создание новых полимерных резиновых композиций, гидрофобных электроизоляционных покрытий и герметиков с высокими физико-механическими и термическими характеристиками.

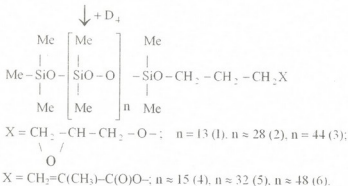
В качестве исходных соединений были использованы кремнийорганические метакрилат и эпоксид, полученные гидросилилированием пентаметилдисилоксана алилметакрилатом (АМА) и алилглицидиловым эфиром (AG°) в присутствии катализатора Снайера, по общей схеме реакции:



где $X = CH_2-CH-CH_2-O-$ (А); $CH_2=C(CH_3)-C(O)O-$ (Б)



Кремнийорганические эпоксиды и метакрилаты получены реакцией октаметилциклотетрасилоксана (D_4) с $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2X$, которую можно изобразить по следующей схеме:



(Схема 2)

Сополимеризацию (3-глицидилоксипропил)пентаметилдисилоксана (ГПДС) с D_4 проводили при 80°C , в присутствии инициатора олигодиметилсилоксан- α,ω -диолята тетраметил-амония (СТМА) с добавкой 1% ДМФА. Как видно из рис. 1, удельная вязкость ($\eta_{\text{уд}}$) реакционной смеси возрастает и достигает максимального значения в течение 25-30 мин. При этом конверсия реакционной смеси по D_4 составляет 92-95%. Характер кривых зависимости $\eta_{\text{уд}} = f(\tau)$ и выход значения удельной вязкости на равновесное значение (рис. 1) до достижения предельной конверсии по D_4 (92-95%) показывает, что реакционная способность исходного ГПДС и D_4 близки [4].

Сополимеризацию (3-метакрилоилоксипропил)пентаметилдисилоксана (ММПДС) с D_4 , приводили при 60°C в толуоле, в присутствии сульфокатионита КУ-23 и стабилизатора радикальной полимеризации (гидрохинон-0,5% от массы используемого метакрилатсилоксана). Было установлено, что изменение $\eta_{\text{уд}}$ во времени (рис. 2) и расход D_4 находятся в симбатной зависимости [5].

Строение синтезированных соединений установлены по данным элементного анализа и ИК спектров. В спектрах обнаружены полосы, соответствующие связям $\text{C}=\text{C}$ (1610 см^{-1} , 1420 см^{-1}), $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{Me}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1090 см^{-1} , 1160 см^{-1} и 800 см^{-1} , 1250 см^{-1} , $1110-1115 \text{ см}^{-1}$), а также эпоксидным группам (938 см^{-1}) [4,6]. Количественное содержание винильной и эпокси групп оценивали определением бромного числа и эпоксидного числа соответственно (табл. 1) [4]. Значения n (схема 2) в обоих случаях (ГПДС- D_4 и ММПДС- D_4) определяли по молекулярным массам синтезированных сополимеров (табл. 1).

Некоторые характеристики полученных сополимеров (1-6), а также значения констант скоростей реакции сополимеризации приведены в таблице 1.

Радикальной сополимеризацией сополимера 4 с ММА (в присутствии пероксида бензоила, при 65°C) получены сополимеры при мольных со-

отношениях исходных соединений 1:1 (7а), 1:5 (7б) и 1:10 (7в). Исследование продуктов реакции сополимера 4 с ММА показало, что во всех взятых соотношениях исходных соединений реакция идет с образованием аморфных сополимеров, температура стеклования (T_g) которых ниже T_g полиметилметакрилата. Механические свойства сополимеров (например, предел прочности при изгибе и удельная ударная вязкость) зависят от длины цепи силоксанового фрагмента, которые при ее определенном значении ($n=44$) существенно ухудшаются (табл. 2).

Методами ДТА и ТГА изучена термоокислительная стабильность полученных сополимеров. Из результатов ТГА и ДТА (рис. 3, табл. 3) следует, что потери массы исследуемых образцов уменьшаются в ряду Спл.-4 < Спл.-5 < Спл.-6. При этом наблюдается закономерное снижение общей потери массы сополимеров 4-6, связанные с удлинением силоксановой цепи. Из таблицы 4 видно, что до 300°C полученные сополимеры проявляют достаточно высокую термоокислительную стабильность. Основной процесс их термоокислительного разложения наблюдается лишь в температурном интервале $400-450^{\circ}\text{C}$; выше $550-600^{\circ}\text{C}$ имеет место практически полное разрушение образцов.

Известно, что большинство эпоксидных смол – сильновязкие жидкости. Это затрудняет их переработку и применение. Отвержденные эпоксидные смолы обладают низкой эластичностью и процесс их отверждения, как правило, носит экзотермический характер. Поэтому большое практическое значение имеет модификация известных эпоксидных смол.

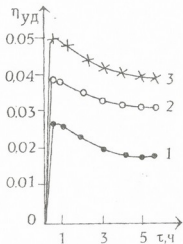


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости реакционной смеси ГПДС- D_4 по D_4 (по ходу реакции) от времени в присутствии СТМА с добавкой 1% ДМФА при 80°C : 1 – $n \approx 13$; 2 – $n \approx 28$; 3 – $n \approx 44$

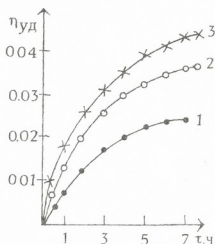


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости реакционной смеси ММПДС- D_4 по D_4 от времени в присутствии КУ-23 при 60°C : 1 – $n \approx 15$; 2 – $n \approx 31,5$; 3 – $n \approx 48$

Условия синтеза и некоторые физико-химические характеристики сополимеров

№ сополимера	Соотношение исходных соединений, моль			Удельная вязкость, η_{sp}	M_v^*	К, мин^{-1}	Содерж. эпоксидной группы, %	Содерж. винильной группы, %
	Д ₁	ГПДС	ММПДС					
1	0,030	0,010	-	0,022	1238	$9,9 \times 10^{-2}$	3,44	-
2	0,035	0,005	-	0,034	2304	-	1,81	-
3	0,050	0,005	-	0,044	3538	$8,6 \times 10^{-2}$	1,22	-
4	0,030	-	0,010	0,023	1324	$5,7 \times 10^{-3}$	-	2,05
5	0,035	-	0,005	0,036	2610	-	-	1,02
6	0,050	-	0,005	0,046	3784	$4,1 \times 10^{-3}$	-	0,71

Таблица 2

Сопоставление некоторых механических характеристик сополимеров 7а-7в, ММА-ММПДС

Сополимеры	Предел прочности при изгибе, $\text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$	Удельная ударная вязкость, $\text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$
ММА-ММПДС	1890	11,5
7а	1550	8,4
7б	950	7,9
7в	880	5,9

Нами исследовано влияние ГПДС и сополимера 1 на свойства эпоксидной смолы ЭД-20. В качестве отвердителя использовали аддукт BF_3 (50%-ный раствор в диэтиленгликоле) с диаминодифенилметаном (ДДМ) – 5 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20. При исследовании свойств ЭД-20 (эпоксидное число 21,43), в присутствии ГПДС или сополимера 1, в качестве добавок (10-15%), установлено, что ее вязкость снижается примерно 6-8 раз. При этом скорость испарения ГПДС из неотвержденной смолы намного меньше по сравнению с соединениями аналогичного назначения. Кроме того установлено, что после модификации, величина адгезии исходной эпоксидной смолы (определено методом “грибков”) к стальной поверхности возрастает 1,5 раза. Испытания на

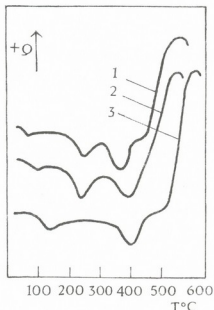


Рис. 3. Кривые ДТА сополимеров 4 (1), 5 (2) и 6 (3)

пластичность и прочность модифицированной эпоксидной смолы кулару показали, что при введении ГПДС или сополимера 1 в количестве 5 мас. ч. в образцы ЭД-20 показатели значительно улучшаются, при этом уровень внутреннего напряжения понижается. Это обуславливает улучшение качества покрытия. Основные физико-химические и диэлектрические характеристики композиции изменяются незначительно (табл. 4). Кроме того, при введении модификатора в количестве 5-10 мас. ч., улучшаются водоотгаликующие свойства вышеуказанных покрытий.

Таблица 3

Потери массы сополимеров 4-6 при термоокислительной деструкции

Сополимеры	Потери массы образцов, %						
	200 ⁰ С	300 ⁰ С	350 ⁰ С	400 ⁰ С	450 ⁰ С	500 ⁰ С	550 ⁰ С
4	2,5	7,5	17,2	29,8	57,1	78,8	89,5
5	2,4	7,4	16,5	28,5	54,9	76,9	86,9
6	2,2	4,4	8,9	12,6	23,7	46,8	78,0

Таблица 4

Физико-химические и диэлектрические характеристики модифицированных эпоксидных композиции

Исходная смола и модификаторы	Модифик. г/на 100 м. ч. ЭД-20	Предел прочн. при изгибе, кг/см ²	Относ. удли. при разрыве, %	Диэлектрическая проницаемость, ε	Темпер. угла диэлек. потерь, t _{gd}	Удельное объемное электрич. сопротивление	Водопоглощение, % (24 ч)
ЭД-20	-	370	6,3	3,2	0,017	4,7x10 ¹³	0,038
	5	450	6,5	3,3/5,5	0,019	4,9x10 ¹³	0,087
	10	440	7,0	3,4/6,2	не опр.	не опр.	не опр.
ГПДС	15	400	7,0	3,6/8,1	0,024	не опр.	не опр.
	5	430	7,3	3,4/6,6	0,018	5,1x10 ¹³	0,075
	10	420	8,0	3,4/6,2	не опр.	не опр.	не опр.
Олигомер 1	15	390	9,0	3,6/7,3	0,023	не опр.	не опр.

Полученные результаты позволяют предполагать, что синтезированные модификаторы можно использовать в качестве активных разбавителей высоковязких эпоксидных смол, применяемых в заливочных и пропиточных полимерных композициях для радиоэлектроники, электротехники и т.д.

დაბცავი საფრები სილიციუმოგბანული ეპოქსიდური და მეტაკრილატური ოლიგომერების ბაზაზე

რეზიუმე

სინთეზირებულია და შესწავლილია ეპოქსიდები და მეტაკრილატები პენტამეთილდისილოქსანის ბაზაზე. მიღებულია მათი თანაპოლიმერები ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან და მეთილმეტაკრილატთან. მიღებული თანაპოლიმერების ბაზაზე შემუშავებულია ჰიდროფობური და თერმოდგრადი ელექტროსაიზოლაციო დამცავი საფრები. შესწავლილია მათი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური, მექანიკური და დიელექტრიკული თვისება. ნაჩვენებია სინთეზირებული თანაპოლიმერების გამოყენების შესაძლებლობა მაღალბლანტი ორგანული ეპოქსიდური ფისების აქტიურ განმზავებლად.

D. MURACHASHVILI, E. MARKARASHVILI, SH. SAMAKASHVILI,
N. LEKISHVILI, N. CHEDIA, N. TSOMAIA

PROTECTIVE COATINGS BASED ON SILICONORGANIC EPOXIDE AND METHACRYLIC COPOLYMERS

Summary

The siliconorganic epoxide and methacrylic copolymers based on pentamethyl-disiloxane were synthesized and studied. The copolymers of the synthesized oligomers with the octamethylcyclotetrasiloxane and methylmethacrylate have been obtained. The hydrophobic and thermostable electrically insulating protective coatings based on the synthesized copolymers have been elaborated. Some of physico-chemical, mechanical and dielectrical properties were studied.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Л. М. Хананашвили*. Химия и технология элементарноорганических соединений. М.: Химия, 1998.
2. *L. M. Khananashvili, N. I. Tsomaia, D. U. Murachashvili*. Intern. J. Polym. Mater. 1997, v. 37, pp. 65-73.
3. *L. M. Khananashvili, L. Z. Bochorishvili, D. U. Murachashvili*. Russian Polymer News, 2001, v. 6, 2, pp. 12-17.
4. *Д. Мурачашвили*. Дисс. канд. хим. наук., Тбилиси, ТГУ, 1990, 154 с.
5. *D. U. Murachashvili, N. G. Lekishvili, V. M. Kopilov, G. E. Zaikov, I. B. Sokolskaya*. Russian Polymer News, 2003, v. 8, 3, p. 1-10.
6. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррел Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений (Перевод с английского). М.: Мир, 1977, 590 с.

R. KUBLASHVILI, M. LABARTKAVA, SH. SAMSONIA

SYNTHESIS OF N-PHENYL-GLYCOSYLAMINES ON THE BASIS OF AMINO BENZOIC ACIDS

The synthesis and study of N-glycosides is an urgent problem in regard to metabolism of the corresponding physiologically active aglycones. [1-3]. The present work is devoted to the synthesis of N-glycosides on the basis of isomeric aminobenzoic acids and reducible sugars-glucose, mannose and maltose, the definition of some parameters of the synthesized compounds and the identification of their structure. The N-glycosides are the most unstable substances among glycosides. In acid, basic and neutral media they are easily hydrolyzed or exposed to various chemical transformations [4]. The reactions of interaction between reducing oligosaccharides and amines are insufficiently described in the literature, and ¹³C NMR spectra data of corresponding N-glycosides are scarce. Recently we have described N-carboxyphenyl-glycosylamines and N-carboxyphenylmannosylamines [5]. In the given work the N-glycosylation in identical conditions of isomeric aminobenzoic acids by monosaccharides – D-glucose and D-mannose, and disacchande – D-maltose, is considered, the synthesized N-glycosides are characterized, and it is shown that the cleavage of 1 → 4 α-glycoside link of disaccharide at N-glycosylation does not occur.

From the existing methods of N-glycosylation (direct interaction between amines and reducing sugars, trans-glycosylation, glycosylation by various derivatives of sugars etc.) we used a method of direct interaction between amines and aldoses [5]. By interaction of o-, m-, p-aminobenzoic acids with D-glucose, D-mannose and D-maltose we synthesized the following substances: N -o-carboxyphenyl-D-glucosylamine (1), N-m-carboxyphenyl -D-glucosylamine (2), N-p-carboxyphenyl-D-glucosylamine (3), N-o-carboxyphenyl-D-mannosylamine (4), N-m-carboxyphenyl-D-mannosylamine (5), N-p-carboxyphenyl-D-mannosylamine (6), N-o-carboxyphenyl-D-maltosylamine (7), N-m-carboxyphenyl-D-maltosylamine (8), and N-p-carboxyphenyl-D-maltosylamine (9).

On the process of N-glycosylation the significant influence is rendered by the basic nature of reacting amine, and those factors (presence of axial OH groups; existence of Hassel-Ottar and Δ2 effects [6]) which define the stability of sugar conformation. It has been observed that the more basic an amine group is, the more readily it participates in the N-glycosylation reaction; however, this also presents the problem that the N-glycoside is highly reactive and is prone to undergo further undesired transformations (Amadori rearrangement [4], Maillard reaction [7], deamination-decarboxylation [8], formation of furanose ring [8], etc.). The pKa constant values for o-, m-, p-aminobenzoic acids are 2,11; 3,12; 2,41, respectively. From these isomers,



m-aminobenzoic acid is the strongest base and, according to our previous observation, its *N*-glycoside is formed with the lowest yield. Proceeding from the conformational features of aldoses, the *N*-glucosides should be formed with a better yield than the *N*-mannosides, and the yields of *N*-maltosides should be lower [6]. In the case investigated by us, as a result of interaction of *o*-, *m*-, *p*-aminobenzoic acids with glucose and mannose, the target *N*-glycosides were formed approximately with an identical yield.

The optimal conditions for the *N*-glycosylations were to carry out the reactions in 96% ethanol medium heated to reflux in the presence of small quantities of water and catalytic amount of glacial acetic acid. The synthesized *N*-glycosides were purified by means of recrystallization (first in ethanol and then in diethyl ether), and their purity was determined by TLC and paper chromatography. The identification of *N*-glycosides was carried out by a method of the elemental analysis, infrared spectra (Spectrophotometer UR-20, in KBr), ¹³C-nuclear magnetic resonance spectra (Bruker NM-250, standard (CD₃)₂SO), melting points, and angle of rotation of plane-polarized light. The results are shown in the Table 1.

Table 1

N-glycosides formed by reaction of *D*-glucose, *D*-mannose and *D*-maltose with *o*-, *m*-, and *p*-amino benzoic acids

№	<i>N</i> -Carboxyphenyl-glycosylamine	Yield, %	M. p, °C	$[\alpha]_D^{20}$ in C ₂ H ₅ OH
1	<i>N</i> - <i>o</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -glycosylamine	90	124-125	-2.8 ^{***}
2	<i>N</i> - <i>m</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -glycosylamine	75	113-114	+1.0 ^{**}
3	<i>N</i> - <i>p</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -glycosylamine	90	126-127	-3.7 ^{**}
4	<i>N</i> - <i>o</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -mannosylamine	90	113-114	-2.1 [*]
5	<i>N</i> - <i>m</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -mannosylamine	75	116-117	-1.5 ^{***}
6	<i>N</i> - <i>p</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -mannosylamine	90	168-170	-1.5 ^{***}
7	<i>N</i> - <i>o</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -maltosylamine	40	140	0
8	<i>N</i> - <i>m</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -maltosylamine	25	115-117	0
9	<i>N</i> - <i>p</i> -Carboxyphenyl- <i>D</i> -maltosylamine	70	142-143	0

* 1% solution in ethanol; ** 0.5% solution in ethanol; *** 0.25% solution in ethanol

Characteristic regions of infrared absorption spectra of synthesized *N*-carboxyphenylglycosylamines were the following: 3380-2600 cm⁻¹ – (valence vibrations of O-H bond of carbohydrates); 2850-2900 cm⁻¹ (valence vibrations of C-H bonds of carbohydrates); 1450-1200 cm⁻¹ (deformation vibrations of C-H and C-O-H); 1490-1510 cm⁻¹ (absorption of *N*-glycoside bond of *N*-glycosylamines); 1130-1150 cm⁻¹ (vibrations of carbohydrate ring: C-O, C-C, C-O-C); 1020-1100 cm⁻¹ (valence vibrations of C₁-N bond of anomeric centre at C₁); 700-1000 cm⁻¹ (vibrations of carbohydrate ring); 750-900 cm⁻¹ (deformation vibrations of C₁-H bonds of anomeric centre at C₁); 900-930 and 740-770 cm⁻¹ – (absorption of cyclic pyranose forms of *N*-glycosylamines) [9].

During the interpretation of spectra we proceeded from the fact that at the given reaction the semiacetal hydroxyl group of aldose is aminated. Hence, at replacement of more electronegative oxygen by less electronegative nitro-

gen, the substituent group exerts the greatest influence on C_1 . Such replacement causes an increase in electron cloud density at C_1 , and as a result it shifts to a stronger field by 10-15 ppm. Therefore, from a group of signals it is easy to locate the given signal which is located in the range of 80-85 ppm. The specified resonance frequency of C_1 can be used as a specific parameter of formation of C_1 -N bond (formation of N-glycoside).

The ^{13}C NMR spectra of synthesized N-o-, -m- and p-carboxyphenylglucosylamines (compounds 1, 2, 3) and N-o-, -m- and -p-carboxyphenylmannosylamines (compounds 4, 5, 6) can be divided into three basic ranges. The carbon atoms which are bound with primary and secondary hydroxyl groups resonate in the strongest field. The carbon atoms of the sugar subunit which are bound to two electronegative groups (O-C-N) resonate in the weakest field. It is known that the chemical shift of a β -conformer of any monosaccharides (except of mannose) is higher than the chemical shift of an α -conformer [9-12]. For this reason, a signal located in the range of 80-85 ppm, in a rather weak field, corresponds to the α -anomer of N-glycoside, and signals located in a rather strong field to the β -anomer. And in case of N-mannosides, the signal corresponding to the β -anomer will be located in a stronger field. Among other signals of a spectrum it is necessary to locate the signal for the fifth carbon atom (C_5) which determines a pyranose configuration of a carbohydrate part, where the chemical shift for all β -conformers is expected to be at ~ 77 ppm. Assignments of other carbon atoms, and ratios of β - and α -anomers are tabulated in tables 2 and 3.

Table 2

^{13}C NMR Spectra of synthesized N-carboxyphenylglucosylamines and N-carboxyphenylmannosylamines. Chemical shifts of C atoms, ppm, in carbohydrate part

Compound		C1	C2	C3	C4	C5	C6
1	β	83.93	73.51	76.74	70.10	77.51	61.21
	α	81.37	73.07	73.87	70.25	72.35	60.84
2	β	84.93	73.12	77.43	70.16	77.75	60.94
	α	82.40	74.89	73.37	70.35	71.12	61.28
3	β	84.08	73.02	77.51	70.12	77.74	60.93
	α	81.59	71.81	73.30	70.56	70.96	61.94
4	β	80.25	70.65	74.32	66.92	77.83	61.19
	α	81.50	70.61	73.20	67.20	74.00	61.30
5	β	81.70	71.05	74.35	67.72	77.83	61.22
	α	83.44	70.52	71.00	67.07	72.90	61.30
6	β	80.93	70.86	74.29	67.02	77.92	61.21

The ^{13}C NMR spectra of N-carboxyphenyl-D-maltosylamines (compounds 7, 8 and 9) are also divided into three basic ranges: in the range of 60-100 ppm the carbon atoms of both carbohydrate rings A and B are located. Here it was determined that the signals recorded at 60,83 ppm and 60,39 ppm correspond to the carbon atom C6 of A and B rings, respectively. Chemical shift at 100,81 ppm corresponds to the C1 carbon atom of ring A, which through α -glycoside bond is linked to C4 carbon atom of a ring B [10-12]. The C1 atom of ring B, which by

amino-glycoside bond is linked to a benzene ring, was recorded at 83,35 ppm; according to our data the appropriate glycoside bond has a β -configuration.

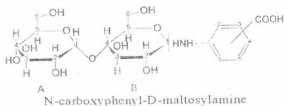


Table 3

^{13}C NMR Spectra of synthesized N-carboxyphenylglycosylamines and N-carboxyphenylmannosylamines. Chemical shifts of C atoms, ppm, in amino acid part

Compound		C1	C2	C3	C4	C5	C6	COOH	%
1	β	149,75	111,10	131,28	113,20	134,30	116,10	169,70	60,87
	α	149,86	111,50	113,50	113,50			169,60	39,13
2	β	147,49	114,10	131,30	118,10	117,18	129,00	167,90	81,10
	α	147,78	114,50		118,30	116,70			18,90
3	β	151,60	112,60	131,30	118,60	131,30	112,60	167,60	86,67
	α	151,50	112,30	131,00		131,00	112,30		13,94
4	β	148,86	111,22	131,35	113,22	134,06	115,72	169,33	92,60
	α								7,40
5	β	146,51	114,20	131,34	118,29	117,84	128,63	167,73	73,90
	α	147,07			118,07	117,51			26,10
6	β	150,52	112,69	130,80	118,93	130,80	112,69	167,36	100

Synthesis of N-carboxyphenylglycosylamines. A mixture of 0,01 mole aldose (D-glucose, D-mannose or D-maltose), 0,0107 mole of *o*-, *m*-, or *p*-aminobenzoic acid, 15 ml of 96% ethanol, 0,5 ml of water and 0,3 ml of glacial acetic acid was heated up in a bath of boiling water until all the reactants were completely dissolved. The resulting solution was cooled to room temperature, 50 ml of diethyl ether was added and after stirring the mixture was left overnight at room temperature. The precipitated crystals were ground with 96% ethanol, to the resulting mixture added diethyl ether and after careful hashing, precipitate was filtered. The purity of synthesized N-carboxyphenylglycosylamines was checked by TLC on Silufol UV-254 plates (Chemapol, Czech republic). As mobile phases have been applied: for aminobenzoic acid impurity-benzene-dioxane 4:1 (in this system R_f values for all N-glycosides were in the range of 0,07-0,11, and for the aminobenzoic acids $> 0,43$), and for carbohydrate impurity - methanol-benzene 25:15 (in this system R_f values for all N-glycosides were in the range of 0,09-0,12, and for the carbohydrates $> 0,58$).

N-*o*-carboxyphenyl-D-glucosylamine (1), Anal. Calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$: C, 52,17; H, 5,68; N, 4,68. Found: C, 52,20; H, 5,60; N, 4,66.

N-*m*-carboxyphenyl-D-glucosylamine (2), Anal. for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$. Found: C, 52,19; H, 5,64; N, 4,62.



N-p-carboxyphenyl-D-glucosylamine (3), Anal. for $C_{13}H_{17}O_7N$. Found: C, 52,22; H, 5,58; N, 4,60.

N-o-carboxyphenyl-D-mannosylamine (4), Anal. for $C_{13}H_{17}O_7N$. Found: C, 52,23; H, 5,72; N, 4,55.

N-m-carboxyphenyl-D-mannosylamine (5), Anal. for $C_{13}H_{17}O_7N$. Found: C, 52,30; H, 5,55; N, 4,73.

N-p-carboxyphenyl-D-mannosylamine (6), Anal. for $C_{13}H_{17}O_7N$. Found: C, 52,21; H, 5,76; N, 4,58.

N-o-carboxyphenyl-D-maltosylamine (7). Anal. Calculated for $C_{19}H_{27}O_{12}N$: C, 49,46; H, 5,85; N, 3,00. Found: C, 49,50; H, 5,88; N, 3,07.

N-m-carboxyphenyl-D-maltosylamine (8), Anal. for $C_{19}H_{27}O_{12}N$. Found: C, 49,49; H, 5,74; N, 2,95.

N-p-carboxyphenyl-D-maltosylamine (9), Anal. for $C_{19}H_{27}O_{12}N$. Found: C, 49,38, 1, 5,72; N, 3,06.

Table 4

^{13}C NMR Spectra of synthesized N-carboxyphenyl-D-maltosylamines.
Chemical shifts of atoms C, ppm

Number of C atom	Carbohydrate ring A	Carbohydrate ring B	Aromatic ring
N-o-Carboxyphenyl-D-maltosylamine (7)			
C1	100,79	83,59	149,64
C2	73,09	72,50	113,20
C3	73,34	75,77	131,31
C4	69,90	79,67	116,17
C5	73,53	77,32	134,26
C6	60,80	60,41	111,25
			169,78 (COOH)
N-m-Carboxyphenyl-D-maltosylamine (8)			
C1	100,77	84,70	147,30
C2	72,56	72,66	114,15
C3	73,39	75,67	131,32
C4	69,93	79,70	118,10
C5	73,53	77,34	128,97
C6	60,86	60,43	117,10
			167,02 (COOH)
N-p-Carboxyphenyl-D-maltosylamine (9)			
C1	100,81	83,85	151,30
C2	72,55	73,54	112,30
C3	73,38	75,70	130,92
C4	69,93	79,65	113,72
C5	73,38	77,36	130,92
C6	60,83	60,39	112,30
			167,48 (COOH)

**N-ფენილ-გლიკოზილამინების სინთეზი
ამინობენზოის მჟავების საფუძველზე**

რეზიუმე

აღწერილია N-ფენილ-გლიკოზიდების სინთეზი D-გლუკოზის, D-მანოზის, D-მალტოზისა და α -, β -, γ -ამინობენზოის მჟავების საფუძველზე. სინთეზირებულ პროდუქტების შედგენილობა დადგენილია მიკროკჰიმიური ელემენტური ანალიზით, შესწავლილია მათი ირ და ^{13}C -ბმრ სპექტრები, აგრეთვე შესაბამისი ფიზიკო-ქიმიური პარამეტრები. ნაჩვენებია, რომ α -, β - და γ -ამინობენზოის მჟავების N-გლიკოზილირებისას D-გლუკოზით მიიღება β - და α -ანომერები, ხოლო D-მალტოზით – მხოლოდ β -ანომერები. α - და β -ამინობენზოის მჟავებთან მანოზა წარმოქმნის β - და α -ანომერების ნარევეს, ხოლო γ -ამინობენზოის მჟავასთან მხოლოდ β -ანომერს.

P. I. KUBLASHVILI, M. O. LABARTKAVA, S. A. SAMSONIA

**СИНТЕЗ N-ФЕНИЛ-ГЛИКОЗИЛАМИНОВ НА ОСНОВЕ
АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ**

Резюме

Описан синтез N-гликозидов на основе D-глюкозы, D-маннозы, D-мальтозы и α -, β -, γ -аминобензойных кислот. Состав синтезированных продуктов установлен микрохимическим элементарным анализом, изучены их ИК и ^{13}C -ЯМР спектры, а также соответствующие физико-химические параметры. Показано, что при гликозировании α -, β - и γ -аминобензойных кислот D-глюкозой образуются β - и α -аномеры, а при гликозировании D-мальтозой – только β -аномеры. С α - и β -аминобензойными кислотами D-манноза образует смесь β - и α -аномеров, а с γ -аминобензойной кислотой – только β -аномер.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Ф. Уайт, Ф. Хендлер, Э. Смит, Р. Хилл, И. Леман.* Основы биохимии, т. 3. М.: Мир, 1981, 1742-1747.
2. *A. J. Kettle, C. A. Gedye, M. B. Hampton, C. C. Winterbourn.* Biochem. J., 1995, 308, 559-563.
3. *A. Syahrani, F. Ratnasari, G. Indrayanto, A.L. Wilkins.* Phytochemistry, 1999, 51, 615-620.
4. *V.A. Yaylayan A. Huyghues-Despointes.* Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 1994, 34, 321-369.
5. *R. Kublashvili, M. Labartkava.* Bull. Georg. Acad. Sci., 2003, 168, 269-271.



6. *Б. Н. Степаненко.* Химия и биология углеводов (моносахариды). М.: Высшая школа, 1977, 41-52.
7. *R. Ikan.* The Maillard Reaction. Chichester.: John Wiley & Sons. 1996, 7-29.
8. *J. E. Hodge.* In The Chemistry and Physiology of Flavors (H.W. Schultz, F.A. Day, L.M. Libey, Eds.). Westport. Connecticut: The AVI Publ. Company, Inc., 1967, 465-491.
9. *Н. И. Калегина.* N-гликозиламины и микроэлементы. АН Арм. ССР, 1988, 11-36.
10. *А. С. Шариков, О. С. Чижов.* Биорг. химия, 1976, 2, 438-496.
11. *К. Bock, С. Pedersen.* Adv. Carbohydrate Chem. and Biochem., 1983, 41, 27-66.
12. *E. Breitmeier, C. Volter.* ¹³C NMR Spectroscopy. Weinheim: Verlag Chemie, 1978, 183-189, 212-215, 248-263.



UDC 577.547.555466

R. KUBLASHVILI, M. GUDAVADZE,
L. BOCHORIDZE, T. SOPHROMADZE

**EFFECT OF PH ON ACTIVITY OF AMINO ACIDS IN
MAILLARD'S REACTION**

The Maillard's reaction, which plays the important role in manufacture of foodstuffs [1,2], now is being investigated as the process proceeding in the human organism [3, 4]. It is supposed that in an organism superfluous glucose via Maillard's reaction conjugates with proteins that is the reason of an atherosclerosis, premature aging and some diseases [5, 6]. This reaction proceeding between molecules of reducing sugar and amino acid or protein, is characterized by formation of various products. Even in such elementary modelling system as the mixture of xylose and glycine up to hundred products of reaction are formed [7]. One of major factors determining the reaction course is the nature of the amine component. The purpose of the given work is the study of the pH effect on the reaction ability of the major protein amino acids in the Maillard's reaction. The glucose was used as the carbohydrate component. The reaction was carried out in the 0,1 M phosphate buffer (pH 4,94 and 9,18), at 100⁰C, within 1 hour. The concentration of glucose and amino acid in a reaction mixture was 0,1 mole/litre, molar ratio 1/1. Now consider that color occurs due to the formation of high molecular weight (>12,000 Daltons) polymeric compounds also known as melanoidins. They are generally formed by the reaction of the Amadori product with other dicarbonyls, i.e. the deoxyosuloses, with amino acids. In general, in the given reaction mixture there is present a heterogeneous mixture of melanoidins, each of which has a different maximum absorbance. The observed color is the result of a highly concentrated mix of UV active species [8, 9]. Proceeding from the above, we studied a course of reaction observing formation of characteristic maximum absorption, in the region of $\lambda = 200-800$ nm. Electron spectra were registered with a spectrophotometer Specord UV.vis. The received data are given below in the table.

The maximum absorption of sugar-amino acid interaction product given in the table is really the maximum absorption of a mixture of those substances which are resulted from the reaction between glucose and the given amino acid, and this maximum is a characteristic parameter for the given reactionary mixture.

The data in the given table specify the important role of pH of the reaction medium in the Maillard's reaction. For the interpretation of these data it is necessary to consider the first phase of the Maillard's reaction between D-glucose

and glycine. In this case the carbonyl group of aldose is condensed with an amino group of amino acid with formation of N-substituted aldosylamine. It takes place as a result of a nucleophilic attack of an amino group of amino acid to an electrophilic carbonyl group of sugar. The formed product quickly loses water and turns into the Schiff base, which is cyclized in aldosylamine. Further, as a result of the Amadori rearrangement, the 1-amino-1-deoxy-2-fructose is formed. It is supposed that the product of the Amadori rearrangement is precisely the key part of formation of melanoidine. In particular, further transformation of the Amadori rearrangement product that depends on the pH value of the reaction medium, gives a melanoidine pigment [1, 2].

Table

Some parameters of interaction products of glucose and protein amino acids
(Reaction mixture: 0,1 mole of glucose + 0,1 mole of amino acid
in 1l of a phosphate buffer solution, pH 4,94 and 9,18; 100°C, duration 1 hour)

Amino acid (Isoelectric point)	Reaction product, pH 4.94			Reaction product, pH 9.18		
	Concentration of reacting compounds, mole litre	Maximum absorption, λ , nm	Optical density, A	Concentration reacting compounds, mole litre	Maximum absorption, λ , nm	Optical density, A
Glycine (5,87)	0,033	Arm 263-308	0,58- 0,40	0,005	295,6	0,70
D, L- α -Alanine (6,00)	0,033	0	0	0,005	292,6	0,38
β -Alanine (?)	0,033	294,1	0,27	0,005	297,6	0,94
D, L-Valine (5,96)	0,033	0	0	0,005	303,0	0,78
L-Norvaline (pKa 3,36; 9,72)	0,033	0	0	0,005	298,5	0,52
L-Leucine (5,98)	0,005	285,7	0,20	0,005	295,5	0,70
L-Norleucine (5,98)	0,100	285,7	0,36	0,000065	303,0	0,25
L-Isoleucine (6,02)	0,033	0	0	0,005	303,9	0,95
D, L-Aspartic acid (2,77)	0,010	285,7	0,10	0,005	0	0
L-Glutamic acid (3,22)	0,010	273,9	0,14	0,005	277,7	0,10
D, L-Phenylalanine (5,48)	0,005	*	*	0,00025	Arm 278-290	0,28- 0,26
D, L-Tryptophan (5,89)	0,001	*	*	0,000053	*	*
L-Lysine (9,74)	0,002	289,8	0,74	0,00006	294,1	0,80
L-Asparagine (5,41)	0,100	289,8	0,70	0,0025	291,5	0,17
L-Glutamine (5,65)	0,033	285,7	0,64	0,0025	279,3	0,14
D-Arginine (10,76)	0,003	294,1	0,37	0,0025	303,0	0,42
L-Proline (6,30)	0,136	238,1	0	0,017	296,7	0,98
L-Histidine (7,74)	0,003	303,0	0,33	0,005	304,9- 277,7	0,46- 0,46
L-Serine (5,68)	0,005	277,7	0,30	0,005	297,6	0,31
L-Cysteine (5,07)	0,011	0	0	0,005	Arm 294,1-312,5	0,10- 0,08
D, L-Threonine (6,16)	0,033	Arm 250-294	0,56- 0,42	0,005	303,0	0,34
D, L-Methionine (5,74)	0,100	Arm 277-294	0,24- 0,22	0,005	298,5	0,57
L-Tyrosine (5,66)	0,003	0	0	0,0003	Arm 294,1-303,0	0,26- 0,20

* Maximum absorption of the reaction product is overlapped by maximum absorption of the amino acid



The reducing sugar (ring form) in solution is in equilibrium with its open chain form, ionized form, enediol anion and other isomers [10]. The open chain form of the sugar and the unprotonated form of the amino group of amino acid, considered to be the reaction forms, are preferably formed at higher pH. For example, the pKa for the amine group in glycine is 9,6, and the percentage of the unprotonated amino group at room temperature and pH 4,94 is less than 0,1%, and is much higher at pH 9,18 [11].

The molar concentrations of reacting glucose and glycine as well as the optical density of the formed reaction product given in the table show that the reaction product is much more intensively formed in the basic (pH 9,18), than in the acid medium (pH 4,94). Proceeding from the above, the given regularity shows that with a decrease in pH the amount of the protonated form of amino groups of glycine increases and accordingly their ability to react with glucose decreases.

What is the dependence between the structure of amino acid and its ability to participate in Maillard's reaction? As the data of the table show, these maximum absorption values differ from each other, and this difference is caused by the chemical nature of the reacting amino acid. Though this difference is small, however, as mentioned above, it is characteristic for the given reaction mixture of glucose and amino acid, and is constant for the given reaction conditions.

The data given in the table show that by reaction in the alkaline medium isoelectric (pH 9,18), there is no precise correlation between the isoelectric point and the maximum absorption of amino acid. However a certain regularity is observed. The amino acids with the isoelectric point in the strong acid medium (2,5-3,5), namely, aspartic acid and glutamic acid do not form or form only in insignificant amounts the products with maximum adsorption in a relatively short-wave region. The amino acids with the isoelectric point in the weak acid medium (5,4-6,3), which prevail over the amino acids given in the table, form products with maximum adsorption in the longer-wave region (280-300 nm), whereas histidine, lysine and arginine with the isoelectric point in the base medium (7,64; 9,74 and 10,76, respectively) form products with maximum adsorption in the longest-wave region (300-305 nm).

It should be noted that during the reaction in the alkaline medium (pH 9,18), the color of the above sugar-amino acid reaction mixtures in the visible region is also subjected to a certain regularity. In particular, the amino acids with the isoelectric point in a relatively acid medium (2,8-5,6), in the considered conditions of reaction, do not form the colored products. The amino acids with the isoelectric point in the less acid medium (5,7-6,3) form yellow pigments, and amino acids with isoelectric point in the base medium (7,6-10,8) form brown products.

Exceptions of the above-stated regularity are the amino acids L-proline and D,L-tryptophan. Proline with the isoelectric point 6,30, during the reaction with glucose in above-stated conditions does not form a colored product, which can be explained by its structural features. In particular, it is known that the



melanoidine coloured products are formed preferably by the amino acids containing the primary amino group [12]. As to triptophan whose isoelectric point is 5,89, under the above -mentioned conditions it forms with glucose the brown pigment whose formation can be observed even in the very much diluted solutions (see Table). It is known, that in the Maillard reaction the triptophan is characterized by very high reactivity [13, 14]. It forms with aldohexoses two types of N-glycosides: the condensation product of aldohexose with the primary amino group of the amino acid, and the condensation product of aldohexose with the secondary amino group of the pyrrole ring; moreover, C-glycosyl derivatives and glyco-tetrahydro- β -carboline are formed.

As to the reaction in the acid medium (pH 4,94), a maximum absorption of the reaction product obtained in these conditions, compared to that of the reaction product obtained in the alkaline medium, is as a rule shifted towards a shorter-wave area. Thus, as is mentioned above, the formation of a reaction product in the acid medium occurs much less intensively, than in the alkaline medium, which is reflected by the value of optical density.

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Received 17.11.2003

რ. კუბლაშვილი, მ. გუდავაძე, ლ. ბოჩორიძე, თ. სოპრომაძე

pH-ის გავლენა ამინომჟავების აქტიურობაზე მაილარდის რეაქციაში

რეზიუმე

შესწავლილია pH-ის გავლენა ამინომჟავების ფარდობით რეაქციისუნარიანობაზე მაილარდის რეაქციაში, გლუკოზასთან ურთიერთქმედების მაგალითზე. დადგენილია, რომ ამინომჟავის აქტიურობა არსებითად მისი იზოელექტრული წერტილით განისაზღვრება.

Р. И. КУБЛАШВИЛИ, М. И. ГУДАВАДЗЕ,
Л. Д. БОЧОРИДЗЕ, Т. Т. СОПРОМАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ PH НА АКТИВНОСТЬ АМИНОКИСЛОТ В РЕАКЦИИ МАЙЛЛАРДА

Резюме

Исследовано влияние pH на активность аминокислот в реакции Майлларда, на примере реакции с глюкозой. Установлено, что активность аминокислот в основном определяется их изоэлектрической точкой.

1. *Namiki M.* Adv. Food Res., 1988, 32, 115-184.
2. *Yaylayan V. A., Huyghues-Despointes A.* Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 1994, 34, 321-369.
3. *Chevalier F., Chohertj M., Molle D., Haerile T.* Lait, 2001, 81, 651-666.
4. *Biemel K. M., Friedi D. A., Lederer M. O.* J. Biol. Chem., 2002, 277, 24907-24915.
5. *Van Boekel M. A.* Mol. Biol. Rep., 1991, 15, 57-64.
6. *Colaco C. A., Roser B. J.* Bioessays, 1994, 16, 145-147.
7. *Nursten H. F., O'Reilly R.* In Amino-Carbonyl React. Food and Biol. Syst. Proc. 3rd Int. Symp., Maillard React., Susono, 1-5 July, 1985. Tokyo; Amsterdam, 1986, 17-28.
8. *Nursten H. E., O'Reilly R.* Food Chem., 1986, 20, 45-46.
9. *Kato H., Tsucida H.* Prog. Food Nutri. Sci., 1981, 5, 147-156.
10. *Angyal J. S.* Adv. Carbohydrate Chem. Biochem., 1992, 42, 19-35.
11. *Martins, S. I. F. S.* Unravelling the Maillard reaction network by multiresponse kinetic modelling. Ph. D. Thesis, Wageningen University, The Netherlands. 170 pp. 2003.
12. *J. E. Hodge.* In The Chemistry and Physiology of Flavors (H. W. Schultz, E. A. Day, L. M. Libey, Eds): The AVI Publ. Company, Inc. Westport, Connecticut. 1967, 465-491.
13. *J. Hojsteenge, M. Blommer, D. Hess, A. Furmanek; O. Miroshnichenko.* J. Biol. Chem., 274, 1999, 32786-32794.
14. *V. Yaylayan, N. G. Forage.* J. Agric. Food Chem., 39, 1991, 364-369.



UDC 547.672.1

I. EDILASHVILI, N. SKHIRTLDZE, N. TABASHIDZE,
D. GVERDTSITELI, E. TOPURIA, T. GABUNIA, R. AKHOBADZE

ON THE STUDY OF SYNTHESIS OF 9-MONO-METHYL, 9-ETHYL AND 9,10-DIMETHYL PERHYDRO PHENANTHRENES

The present paper deals with the study of hydration of 9-mono-methyl, 9-ethyl and 9,10-dimethyl phenanthrenes and is the continuation of the studies carried out by the authors in the sphere of condensed aromatic hydrocarbons [1,2].

As a rule, hydration of multi-nuclear aromatic hydrocarbons proceeds as follows: initially one of the nucleus is condensed with hydrogen, then the others. Hydration of anthracene and phenanthrene at the normal and high pressure was studied earlier by many scientists [3] in various conditions with various catalysts. Hydration of these compounds always proceeds by stages. In the case of anthracenes initially 9,10-dihydro-anthracene is formed, then γ -condensed carbon atoms with middle nucleus, and then in succession – tetracene, octacene and finally per-hydro anthracene are formed.

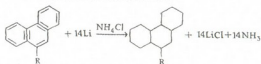
The hydration process of phenanthrene proceeds in a similar way [4]. 9,10-position of both hydrocarbons may participate in the reaction. Mono-substituted aromatic hydrocarbon is hydrated almost with the similar rate, be it methyl, ethyl, propyl etc. Hydration rate speed decreases when aromatic hydrocarbon contains a branched chain [5].

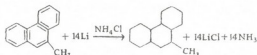
Perhydro compounds are interesting compounds for the study of the naphthenic nature of the oil, since a lot Georgian oils are rich in these compounds. There are no references in literature about hydration of alkyl phenanthrenes.

The American scientist B. Benkezer [6,7] achieved hydration of various aromatic hydrocarbons in the presence of lithium and anhydrous ethylamine. The obtained poly-lithium organic compound was treated by ammonium chloride and olefins were from relevant aromatic hydrocarbons.

Hydration of 9-mono methyl-9-ethyl and 9,10-dimethyl phenanthrenes was performed by the method similar to that used for 9-mono-methyl-, 9-ethyl and 9,10-dimethyl anthracenes [8]. Hydration was carried out by the use of lithium, in the anhydrous ethylamine area. 9-mono-methyl-, 9-ethyl and 9-10-dimethyl perhydro phenanthrenes were obtained by the interaction of ammonium chloride and the formed poly-lithium organic compound.

The scheme of the reaction is as follows:





where $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

The results of the study proved that unlike the Benkezer method, in our experiments the hydration process was complete when we used excess lithium (3-fold). 9-mono-methyl-, 9-ethyl and 9,10-dimethyl perhydro phenanthrenes have been described by us for the first time in practice in special literature.

Spectral studies and namely the Infra Red adsorption spectral study of the obtained compounds proved that hydration process was complete. No double link was observed in alkyl-perhydro phenanthrenes.

Physical-chemical indices of the synthesized compounds are given in the Table.

Table

Physico-chemical indices of the synthesized compounds

Alkyl derivatives of phenanthrene	n_D^{20}	Yield, %	Found, %		Formulae	Calculated, %		Molecular weight		MRD molecular refraction	
			C	H		C	H	Found	Calc.	Found	Calc.
9-methyl phenanthrene	1.5160	50	87.27	12.62	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$	87.33	12.67	206	192	64.65	64.83
9-ethyl phenanthrene	1.5220	50	87.10	12.90	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}$	87.27	12.72	217	226	68.99	69.52
9,10-ethyl phenanthrene	1.5220	50	86.90	13.10	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}$	87.27	12.72	220	225	68.96	69.52

Experimental

2 g 9-methyl phenanthrene was placed in a three-neck flask adjusted with mechanical stirrer, special refrigerator aggregate instead of reflux unit for cooling ethyl amine and the gas-leading pipe for nitrogen, one ampoule of cooled ethylamine (in 100 ml ice) and 6 g finely cut metallic lithium washed in petroleum ether were added. The flask was warmed in palms and reaction started in 10 minutes. It was proved by falling ethyl amine drops on the cooling unit. The liquid acquired first the brown and then dark brown and finally blue color. Reaction lasted for about 6 hrs. The obtained poly-lithium-organic compound, of bluish color was filtered in the round-bottom flask via wire network. Excess lithium, which did not participate in the reaction, was washed down by absolute ether and ethylamine. Reaction mass placed in the flask was cooled by the use of glacial water and ammonium chloride was added to it till the reaction mass acquired grayish coloring. The reaction mass was left for a night till the removal of ethylamine. Then it was decomposed by water and extracted by ether. Ether solution was washed off up to removal of alkaline medium and dried over Glauber



salt. Ether solution was extracted and the remaining easily flowing oily mass was dissolved in petroleum ether and passed over aluminum oxide. Chromatography was performed. 9-methyl phenanthrene was a white oily liquid. The refraction index and other physical-chemical indices were defined and are given in the Table.

Hydration of 9-ethyl phenanthrene and 9,10-dimethyl phenanthrene was performed in the same conditions as was described for the case of 9-methyl phenanthrene.

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

Received 25.10.2003

ი. ედილაშვილი, ნ. სხირტლადე, ნ. ტაბაშიძე, ღ. გვერდუაძე,
ბ. თოფჩიანი, თ. ბაბუნია, რ. ახობაძე

**9-მონომეთილ-, 9-ეთილ- და
9,10-დიმეთილპერგიდროფენანტრენების სინთეზის
კვლევებისათვის**

რეზიუმე

ლიტერატურაში პირველად იყო სინთეზირებული და დახასიათებული 9-მონომეთილ-, 9-ეთილ- და 9,10-დიმეთილპერგიდროფენანტრენები, რომლებიც მიიღებოდა ბენჯინის მეთოდით 9-მონომეთილ-, 9-ეთილ- და 9,10-დიმეთილპერფენანტრენების ალდგენით ლითიუმისა და ამონიუმის ქლორიდის მოქმედებით ეთილამინის არეში.

სინთეზირებული ნაერთების აგებულება დადგენილია ინტრაწითელი შთანთქმის სპექტრით და ისინი დახასიათებული და შესწავლილი არიან სხვა ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდებით.

И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ, Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ,
Н. И. ТАБАШИДЗЕ, Д. Д. ГВЕРДИТЕЛИ, Э. Н. ТОПУРИЯ,
Т. И. ГАБУНИЯ, Р. Н. АХОБАДЗЕ

**К ИССЛЕДОВАНИЮ СИНТЕЗА 9-МОНОМЕТИЛ-, 9-ЭТИЛ- И
9,10-ДИМЕТИЛ ПЕРГИДРОФЕНАНТРЕНОВ**

Резюме

Впервые были синтезированы и описаны в литературе 9-монометил-, 9-этил- и 9,10-диметил пергидрофенантрены, полученные методом Бензекера восстановлением 9-монометил-, 9-этил- и 9,10-диметил фенантронов в присутствии лития и хлористого алюминия в среде этиламина.

Строение синтезированных соединений установлено инфракрасными спектрами поглощения, кроме того они описаны и изучены в соответствии с другими физико-химическими методами исследования.



1. *Ногайдеи А. И., Табашидзе Н. И.* ЖОрХ, 1968, т. 4, 1, 104-107.
2. *Ногайдеи А. И., Табашидзе Н. И.* ЖОрХ, 1969, т. 5, 4, 732-734.
3. *Долгов Б. Н.* Катализ в органической химии, ГНТИХЛ, 1959, 367.
4. *Волкеништейн М. В.* Строение и физические свойства молекул, изд. АН СССР, 1955, с. 173.
5. *Лозовой А. В., Дьякова М. К.* ЖОХ, 1939, 9, 895.
6. *Benkeser R. A., Robinson R. E., Saive D. M., Thomas O. N.* J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 12, 3220.
7. *Benkeser R. A., Shroll G., Saive D. M.* J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 12, 3378.
8. *Skhirtladze N. N., Gverdsiteli D. D., Topuria E. N., Usharauli E. A., Kordova L. M., Bakhturidze G. Sh.* Georg. Eng. News, 2003, 2, 161-162.

Д. К. ИОСЕЛИАНИ, Н. Г. ГИОРГАДЗЕ, Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ,
Н. Г. КАЛАБЕГАШВИЛИ, М. Г. ВАЧЕИШВИЛИ

ГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛАЦЕТОАЦЕТАТА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЬ- И МЕДЬ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Модифицирование гетерогенных катализаторов некоторыми соединениями оказывает большое влияние на их стабильность и избирательность. В качестве модификаторов применяют винную кислоту или аминокислоты. Молекулы этих оптически активных веществ связываются с поверхностью катализатора, образуют комплексы, которые придают действию катализатора хиральный характер и приводит к образованию оптически активных продуктов реакции [1,2].

В модельной реакции гидрирования этилацетоацетата (ЭАА) нами были исследованы Ni/Al₂O₃, NiNaX, CuNaX катализаторы, модифицированные винной кислотой. Продуктом реакции является этилокси-β-бутират (ЭОБ).

Катализатор Ni/Al₂O₃ готовили методом пропитки; носитель окись алюминия пропитывали водным раствором нитрата никеля. Количество никеля в активной фазе катализатора менялось в пределах 1 – 10%. Никелевая и медная формы синтетического цеолита типа X получали ионообменным методом [3].

Модифицирование полученных катализаторов проводили 4%-ным раствором винной кислоты. Величину pH раствора меняли в пределах от 2,0 до 5,0 добавлением 20% едкого натра. Обработка катализатора винной кислотой проводилась при комнатной температуре (20⁰С) с помощью магнитной мешалки в течение часа. Затем катализатор центрифугировали, промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, сушили, загружали в реактор и восстанавливали при 350-700⁰С в токе водорода, который очищался в дрекселях, заполненных серной кислотой и раствором пирогаллола.

Исходный этилацетоацетат перегонялся в вакууме, после чего его физические константы совпадали с данными литературы.

Условия и результаты опытов приведены в таблицах 1 и 2. Как видно из данных табл. 1, в реакции гидрирования ЭАА в присутствии катализатора NiNaX максимальный выход ЭОБ 26,3% достигается при температуре 75⁰С и объемной скорости 0,1 ч⁻¹, в случае катализатора CuNaX максимальный выход ЭОБ 50,2% при температуре 80⁰С. На примере катализатора CuNaX показано, что дальнейшее повышение температуры реакции снижает степень конверсии.

Результаты реакции гидрирования ЭАА на NiNaX

Температура опыта, °С	Объемная скорость подачи ЭАА, ч ⁻¹	Выход ЭАА, %	Выход ЭОБ, %	Неидентифицированные, %
75	0,1	73,7	26,3	-
80	0,1	75,8	23,2	1,0
80	0,2	92,5	17,5	-
80	0,05	88,2	10,7	1,1
75	0,05	89,0	9,7	1,3
на CuNaX				
75	0,1	70,3	29,2	-
80	0,1	49,8	50,2	-
80	0,05	87,4	12,6	-
120	0,1	90,3	9,7	-
120	0,05	85,2	14,8	-
150	0,1	90,3	9,7	-

Таблица 2

Результаты реакции гидрирования ЭАА на Ni/Al₂O₃

pH раствора при модифицировании	Температура опыта, С	Давление, атм	Конверсия ЭАА, %	Оптический выход, %
2,2	25	1	67,2	1,7
2,2	60	100	70,3	0,7
2,1	70	100	65,6	2,3
5,0	70	100	80,2	7,9
5,0	60	100	73,4	5,4
5,0	70	1	70,0	2,1
5,0	100	100	80,5	3,5

Медьсодержащий катализатор является более активным, чем никельсодержащий катализатор, что не совпадает с литературными данными, по которым никелевые катализаторы проявляют более высокую активность, чем медные, хотя надо отметить, что в этих случаях носителями являются не цеолиты, а Al₂O₃, SiO₂, активированный уголь и др.

Известно, что значение pH модифицирующего раствора оказывает определенное влияние на эффективность получаемого хирального катализатора. Поэтому для изучения влияния значения pH раствора модификатора на оптическую активность катализатора, модифицирование Ni/Al₂O₃ проводилось при разных значениях pH раствора. Оказалось, что катализатор, полученный при значении pH=5 раствора, проявляет более сильное асимметричное свойство.

В присутствии катализатора Ni/Al₂O₃ (содержание никеля – 6%) степень конверсии ЭАА равняется 80% при температуре 100⁰С и давлении 100 атм, а более высокий оптический выход продукта 7,9% достигается при температуре 70⁰С и давлении 100 атм.



Для исследования состояния активной фазы и свойств катализатора Ni/Al_2O_3 при помощи ИК-спектроскопии была изучена адсорбция CO на катализаторе. Показано, что интенсивность всех полос поглощения (ПП) (1856, 1930-1945, 2045-2063, 2070-2093, 2110-2130, 2135-2180 cm^{-1}) сильно изменяется при варьировании содержания никеля в катализаторе, что объясняется высокой чувствительностью адсорбции CO к структуре поверхности катализатора. В результате исследования адсорбции CO на модифицированной винной кислотой Ni/Al_2O_3 найдено, что в ИК-спектрах адсорбированного на нем CO отсутствует ПП в области 1940^{-1} , характеризующая могиговую форму адсорбции на гранях кристалликов никеля. Этот факт интерпретирован как свидетельство того, что винная кислота хемосорбируется на гранях, препятствуя адсорбции CO на них. На модифицированном катализаторе уменьшается ПП в области 2050 см^{-1} , отвечающая линейной форме адсорбции CO на гранях кристалликов никеля. Соотношение интенсивности ПП при 2050 и 2080 см^{-1} изменяется в пользу последней, отвечающей адсорбции CO на низкокоординированных атомах никеля. Это также свидетельствует в пользу того, что адсорбция винной кислоты идет на кристаллографических гранях, а не на местах их пересечений.

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

Поступило 15.12.2003

დ. იოსელიანი, ნ. ბიორბაძე, ც. ნასყიდაშვილი,
ნ. ჯალაგაშვილი, მ. ვაჩიიშვილი

ეთილაცეტოაცეტატის ჰიდრირება მოდიფიცირებულ ნიკელ- და სპილენძმემცველ კატალიზატორებზე

რ ე ზ ი მ ე

ეთილაცეტოაცეტატის ჰიდრირების რეაქციაში შესწავლილი იყონიველ- და სპილენძმემცველი კატალიზატორები, რომლებიც მოზადდენ ალუმინის ეანგისა და X ტიპის სინთეზური ცეოლითის ბაზაზე. კატალიზატორები მოდიფიცირებულია 4% ღვინის მჟავით.

ნაჩვენებია, რომ ეთილოქსისბუთირატის მაქსიმალური გამოსავალი 26,3% მიიღება $NiNaX$ კატალიზატორის თანაობისას $70^{\circ}C$ ტემპერატურისა და $0,1\text{ სთ}^{-1}$ მოცულობითი სიჩქარის პირობებში, ხოლო $CuNaX$ კატალიზატორზე – 50,2% $80^{\circ}C$ ტემპერატურაზე.

დადგენილია, რომ ოპტიმალურ პირობებში Ni/Al_2O_3 კატალიზატორის შემთხვევაში ეთილაცეტოაცეტატის კონვერსია შეადგენს 80%, ხოლო პროდუქტის მაქსიმალური ოპტიკური გამოსავალია 7,9%.

იწ-საექტროსკოპიის გამოყენებით შესწავლილი იყო საწყისი და ღვინის მჟავით მოდიფიცირებული Ni/Al_2O_3 კატალიზატორზე CO -ზონდის აღსორბცია. ნაჩვენებია, რომ ღვინის მჟავა ქემოსორბირდება კატალიზატორის ნიკელის კრისტალების წახნაგებზე და აფერხებს მათზე CO -ს აღსორბციას.



ETHYLACETOACETATE HYDROGENATION ON THE MODIFIED NICKEL- AND COPPER-CONTAINING CATALYSTS

Summary

In the reaction of ethylacetoacetate hydrogenation, nickel- and copper-containing catalysts prepared on the basis of aluminium oxide and X type synthetic zeolite, have been studied. These catalysts have been modified with the 4% acetic acid.

It is shown that the maximum yield of ethylbutyrate – 26,3% was obtained on the Ni- NaX catalyst at 25°C and volume rate of 0,1 h⁻¹, while on Cu-NaY catalyst, the maximum yield was 50,2%, obtained at 80°C.

It is established that in the presence of the Ni-Al₂O₃ catalyst, in the optimum conditions, the conversion of ethylacetoacetate is 80% at 100°C and the higher optical yield of the product is 7,9% at 70°C and 100 atm.

Using IR spectroscopy the CO adsorption on the initial and acetic acid-modified Ni-Al₂O₃ catalysts has been studied.

It is also shown that the tartaric is chemisorbed on the Ni crystal edges thereby preventing coadsorption thereon.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Е. И. Клабуновский, А. В. Веденятин, Г. Х. Арешидзе, В. П. Полякова, Н. В. Горина.* Кинет. и катал., 1975, 16, 4, 1081.
2. *Е. И. Клабуновский, В. И. Неупокоев, Ю. И. Петров.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 12, 2889.
3. *Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили.* Сб.: Синтетические цеолиты. М.: Изд. АН СССР, 1962, 117.



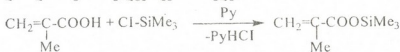
შპს 541.64:547.1'128

ნ. ფირცხალვანი, თ. თათრიაშვილი, ნ. შუკბანიანი,
ლ. ხანანაშვილი, მ. ლაბარტაშვილი, ო. შუკბანიანი

**α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის
ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მუშავის
სილილირებულ ეთერთან**

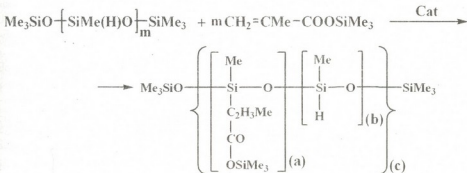
ნაშრომში განხილულია სავარცხლისებური აღნაგობის სილიციუმორგანულ-ოლიგომერების მიღება იზოპრენის მქავეს სილილირებული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. ამ მიზნით შესწავლილია α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები მეთაკრილის მქავეს სილილირებულ ეთერთან.

საწყისი მეთაკრილის მქავეს ტრიმეთილსილილირებული ეთერის მიღების მიზნით, ჩვენს მიერ პირველ სტადიაზე ჩატარებულია მეთაკრილის მქავეს ჰიდროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია ტრიმეთილქლორსილოქსანთან, განზავებული აბსოლუტურად შშრალი ტოლუოლის ხსნარში, მორეაგირე კომპონენტების 1:1 თანაფარდობით პირიქის თანაობისას, 0÷-5°C ტემპერატურაზე. რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



მიღებული მეთაკრილის მქავეს ტრიმეთილსილილირებული ეთერების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს [1, 2].

მიერთების რეაქციები შესწავლილია სხვადასხვა ტემპერატურაზე, სხვადასხვა კატალიზატორის: როგორც, ნაშპირბაღზე დაფენილი პლატინის, ასევე პლატინაქლორ-წყალბადმქავეს (0,1 M ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში) თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [3,4]:



სადაც: m≈35, [(a)+(b)](c)=35. R=Me, I¹(80°C), I²(85°C), I(90°C).



შესწავლილია აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის შემცირებული ფორმის მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების დროს მეთაკრილის ტრიმეთილ-სილილირებულ ეთერთან. დადგენილია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე და სიჩქარე. ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად და რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფები. ამიტომ ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები [5,6]. აგრეთვე დადგენილია, რომ მეთილ-ჰიდრიდსილოქსანის და მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია საწყის სტადიაზე არის მეორე რიგის გათვლილი რეაქციის სიჩქარის მუდმივები მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან: $K_{800C} \approx 1,0330$, $K_{850C} \approx 1,3357$; $K_{900C} \approx 1,9484$; აქტივაციის ენერგია ტოლია $E \approx 69,0$ კჯ/მოლი. აქტივაციის ენერგიის გაზრდილი მნიშვნელობა მეთაკრილის მჟავას ტრიმეთილსილილირებულ ეთერთან ჰიდროსილილირების რეაქციის დროს შესაძლებელია აიხსნას სტერიული ფაქტორით.

სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე პროდუქტებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში $\eta_{sp} \approx 0,03-0,05$; რომელთა აღნაგობა დამტკიცებულია იწ, ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული მონაცემებით. სავარცხლისებური აგებულების სილოქსანური ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოცემულია ცხრილში.

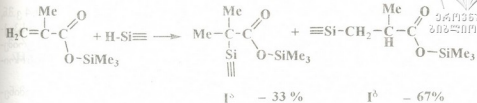
ც ხ რ ი ლ ი 1

სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების გამოსავალი და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

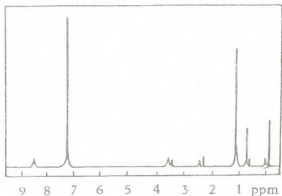
ოლიგომერი, №	გამოსავალი, %	η_{sp}	d_4^{20} , Å	ჰიდროსილილირების სიღრმე, %	$T_{გმ}$, °C	ელემენტური შედგენილება, %		
						C	H	Si
I ¹	79	0,04	-	66	-	41,12	8,14	28,49
						40,72	7,70	28,53
I ²	87	0,04	-	72	-	41,79	8,18	27,89
						41,16	7,96	28,02
I	92	0,05	9,56	78	-65	42,31	8,21	27,42
						41,93	7,93	27,15

სინთეზირებული ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ზმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი $2160-2165 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ ზმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1155 სმ^{-1} უბანში. $\equiv\text{Si-Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ ზმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1270 და 840 სმ^{-1} უბანში [7,8].

I ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში, აქ რეაქციის ორი შესაძლო ვარიანტიდან მარკოვნიკოვის წესით მიერთების პროდუქტის წარმოქმნის აღბათობა ნაკლებია მეთილის ჯგუფისა და მორეაგირე სილოქსანის დიდი სივრცითი აგებულების გამო. რეაქციის ამ მიმართულებით მიმდინარეობის მცირე აღბათობაზე მეტყველებს ისიც, რომ სპექტრში არსებული მეთილის ჯგუფების სინგლეტური სიგნალების ინტენსივობა ნაკლებია დუბლეტური სიგნალის ინტენსივობასთან შედარებით და 1:2 ტოლია, ანუ 33% (მარკოვნიკოვი) და 67% (ფარმერი).

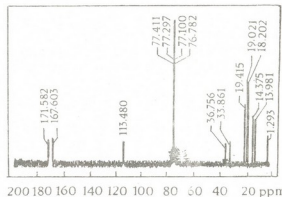


ანუ ერთერთ შესაძლო ვარიანტს წარმოადგენს მიერთება მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგო მიმართულებით. აქ საკარაულოა, რომ ადგილი აქვს სილილირებულ ერთთან 1,4-მიერთებას და წარმოქმნილ სამუალებლო ინტერმედიატში ელტეკოვის წესის მიხედვით გადაჯგუფებას. ყოველივე ამის გამო აღნიშნული ადუქტის ^1H ბმრ სპექტრი შექმდეგი მახასიათებლებით ხასიათდება (ნახაზი 1): ისტრუქტურის შემთხვევაში შეიმჩნევა მეთილის პროტონებისათვის $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ და $-\text{SiMe}_3$ ჯგუფში სინგლეთური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 0,07$ და $\delta \approx 0,15$ ვ.მ.ნ., შესაბამისად მეთილის პროტონებისათვის ($\text{Me}-\text{C}$) სინგლეთური სიგნალი $\delta \approx 1,27$ ვ.მ.ნ.-ში. ^1H სტრუქტურის შემთხვევაში სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფებისათვის სინგლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 0,07-0,1$ ვ.მ.ნ., მეთილის პროტონებისათვის ($\text{Me}-\text{C}$) დუბლეთი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 1,23$ ვ.მ.ნ., ($J=5,28$ ჰერცი), დუბლეთური სიგნალი $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$ -სათვის $\delta \approx 0,97$ ვ.მ.ნ., და $\equiv\text{CH}$ ჯგუფისათვის მულტიპლეთური სიგნალი $\delta \approx 2,6$ ვ.მ.ნ.-ში.



ნახ. 1. I ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3)

მოცემული ოლიგომერის ^{13}C სპექტრში (ნახაზი 2) შესაბამისად შეიმჩნევა სიგნალების ორი ჯგუფი: ^1H სტრუქტურის შემთხვევაში $-\text{COO}-$ $\delta \approx 171,57$ ვ.მ.ნ., $\text{Me}-$ $\delta \approx 19,02$ ვ.მ.ნ., მეოთხეული ნახშობადისათვის $\equiv\text{C}-38,8$ ვ.მ.ნ., $-\text{SiMe}_3$ $\delta \approx 1,3$ ვ.მ.ნ., და $-\text{SiMe}_3-$ $\delta \approx 14,4$ ვ.მ.ნ. ^1H სტრუქტურის



ნახ. 2. I ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი CDCl_3)



შემთხვევაში $-\text{COO}-167,6$ ე.მ.ნ., $\text{Me}-18,2$ ე.მ.ნ., $-\text{Si}-\text{CH}_2$ -სათვის $19,4$ ე.მ.ნ., $=\text{CH}-33,9$ ე.მ.ნ., $-\text{Si}-\text{Me} 1,29$ ე.მ.ნ., და $-\text{SiMe}_3-13,98$ ე.მ.ნ. ამდენად მონაცემები ტრადიციული მონაცემები ერთმნიშვნელოვნად ადასტურებს მეთაკრილის მკვლევარ ტრადიციული სილილირებული ეთერის შემთხვევაში ჰიდროსილილირების რეაქციების ორივე მიმართულებით მიმდინარეობას.

თერმომექანიკური გამოკვლევებით განსაზღვრულია ოლიგომერის გამინების ტემპერატურა, რომელიც შეადგენს $T_{გა} \approx -65^{\circ}\text{C}$. რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ოლიგომერი I წარმოადგენს ერთფაზიან ამორფულ სისტემას, ჯაქეთაშორისი მანძილის მნიშვნელობით $d_1 \approx 9,56 \text{ \AA}$.

ამდენად, ჩვენს მიერ პირველად არის შესწავლილი მეთილჰიდრიდსილილქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები მეთაკრილის მკვლევარ სილილირებულ ეთერთან, კატალიზატორების როგორც პლატინაქლორწყალბადმკვლევას, ისე PtC თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს ორი კონკურენტული გზით: როგორც მოლეკულათშორისი ასევე შიგამოლეკულური ციკლიზაციის გზით.

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 12.02.2004

**Н. А ПИРЦХЕЛИАНИ, Т. Н. ТАТРИШВИЛИ; Н. О. МУКБАНИАНИ,
Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, М. О. ЛАБАРТКАВА, О. В.
МУКБАНИАНИ**

**РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ
 α, ω -БИС(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)МЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНА
К ТРИМЕТИЛСИЛИЛИРОВАННОМУ ЭФИРУ
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Резюме

Исследована реакция гидросилилирования α, ω -бис(триметилсилоксиметил)гидридсилоксанового олигомера ($n \approx 35$) к силилированному эфиру метакриловой кислоты при соотношении исходных компонентов 1:35, в присутствии катализаторов платина на уголь (0,1%) и H_2PtCl_6 (0,1М раствор в тетрагидрофуране). Получены гребнеобразные метилсилоксановые олигомеры, имеющие в боковой цепи силилированные группы изо-масляной кислоты. Определен порядок, константы скорости и энергии активации реакции гидросилилирования. ПМР спектральными данными показано, что гидросилилирование протекает как по правилу Фармера, так и по правилу Марквнникова. Синтезированные олигомеры были изучены широкоугольным рентгенографическим методом анализа.

HYDRIDE ADDITION OF METHYLHYDRIDESILOXANE TO TRIMETHYLMETHACRYLOXYSILANE

Summary

The reaction of hydrosilylation of α, ω -bis(trimethylsiloxy)methylhydride-siloxane oligomer ($n \gg 35$) to trimethylmethacryloxysilane at 1:35 ratio of initial compounds, in the presence of catalysts platinum chlorohydric acid (0,1 M solution in tetrahydrofuran) and platinum on the carbon (0,1%) was investigated and comb-type methylsiloxane oligomers containing trimethylisobutyricoxysilane groups in the side chain were obtained. Hydrosilylation reaction order, rate constants and activation energies were calculated. NMR spectra data showed that the reaction proceeds both according to Farmer and Markovnikov rules. The synthesized oligomers were studied by roentgenographic methods.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Разуваев Г.А., Терман Л.М., Чудакова В.А., Костриков И.Н. Высокомолек. Соед., 1978, т. 20А, №6, с. 1282-1288.
2. Андреев Д.Н., Кухарская Е.В. Журнал Общей Химии, 1960, т. 30, с. 2782-2784.
3. Долгов Б.Н., Кухарская Э.В., Андреев Д.Н. Высокомолек. Соед., 1960, т. 2, №10, с. 1463-1465.
4. USP 2.397.287 (March 26, 1946). Bertil E. Ostberg, Arlington, Mass., assignor to Polaroid Corporation.
5. Pirckheliani N.A., Meladze S.M., Chachua E.I. and Mukbaniani O.V. Georgian Engineering News, 2002, №1, p. 87-89.
6. ფირცხელიანი ნ., ჭაჭუაძე ა., α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიეთილსილაკრილოქსისილანთან. მეოთხე რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიკოსთა, თბილისი, 29-31 ოქტომბერი, გვ. 46-47.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, с. 480-485.
8. Чумаевский Н.А. Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IV Б и V Б группы. М.: Наука, 1971.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 550.348

Т. А. МАРСАГИШВИЛИ, Г. Д. ТАТИШВИЛИ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАДИОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНА ПРИ КОНТАКТЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА С ПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

В работе исследуются отдельные механизмы, которые объясняют электромагнитное излучение диапазона радиоволн в гетерогенных системах. Рассматривается процесс излучения в малоизученной части этих явлений в гетерогенных системах без внешних источников тока. В работе исследуются гетерогенные системы, в которых наблюдается излучение при контакте твердого тела с полярной жидкостью для различных модельных систем. Рассмотрено движение тела сферической формы в вязкой среде, решено соответствующее уравнение движения с эффективным значением коэффициента вязкости жидкости. Получены общие интегральные аналитические выражения для вектор-потенциала электромагнитного поля излучения, связанного с формированием двойного электрического слоя на поверхности твердого тела при его смачивании полярной жидкостью. Полученное общее выражение для вектор-потенциала поля излучения детализированы для процессов падения сферических твердых тел в маловязкие полярные жидкости.

Ранее, в работах [1-4] мы основывались на отдельные механизмы, которые объясняют электромагнитное излучение диапазона радиоволн в гетерогенных системах. Полный теоретический анализ всех процессов, приводящих в конечном итоге к этому излучению, не всегда удается довести до конца в аналитической форме и поэтому, важно, чтобы экспериментальное изучение таких систем было бы проведено в более широком диапазоне параметров, характеризующих гетерогенную систему, особенно в наиболее интересной части этих явлений – изучении электромагнитного излучения в системах без внешних источников тока. В первую очередь интерес представляют системы, в которых наблюдается излучение при контакте твердого тела с полярной жидкостью.

В радиоволновой области частот экспериментально можно регистрировать электромагнитное излучение, связанное с неравномерным трансляционным движением заряженных сольватированных частиц, изменением ориентации дипольного момента частиц, изменением параметров двойного электрического слоя на поверхности твердого тела, формированием двойного электрического слоя на этой поверхности.



Уравнение движения для каждого из этих случаев далеко не всегда решаются аналитически. Тем не менее, в определенных модельных приближениях эти уравнения могут быть решены, в результате чего можно получить выражение для вектор-потенциала электромагнитного поля излучения гетерогенной системы [1-3]. Мы рассмотрим ряд моделей, которые могут быть использованы для теоретического анализа распределения в пространстве поля излучения при контакте твердого тела с полярной жидкостью, приводящее к формированию двойного электрического слоя по поверхности твердого тела за счет поляризации молекул жидкости кулоновским (для заряженных твердых тел) или дипольным (для незаряженных твердых тел) полем.

При контакте некоторого твердого тела с полярной жидкостью интенсивность электромагнитного излучения, в первую очередь, определяется площадью поверхности соприкосновения твердого тела с полярной жидкостью. При опускании твердого тела в полярную жидкость площадь соприкосновения в единицу времени может меняться как функция от времени. В то же время, нестационарные процессы на границе раздела фаз, связанные с формированием двойного электрического слоя на единице поверхности, вызывающие электромагнитное излучение, протекают по гораздо более быстрому конкретному механизму, независящему от времени во временном масштабе движения твердого тела.

В результате, из-за того, что площадь поверхности соприкосновения меняется во времени, интенсивность электромагнитного излучения будет меняться во времени.

Однако, поле на единице поверхности твердого тела может меняться во времени, если меняется потенциал или заряд на поверхности твердого тела.

Для определенности будем рассматривать в качестве твердого тела металлический шар. Металлический шар может быть заряжен или незаряжен. В последнем случае, вблизи поверхности шара будет наблюдаться неравномерное распределение электронной плотности металла, с выступающими "хвостами" плотности за кристаллическую решетку металла. Такое распределение заряда в первом приближении будем предполагать дипольным.

Рассмотрим в первую очередь расчет вектор-потенциала поля излучения в модели "мгновенного" смачивания шара полярной жидкостью.

Под действием какого-то электрического поля $\vec{E}(\vec{r})$ на поверхности заряженного или незаряженного металлического шарика, естественно, образуется дипольный слой из полярных молекул жидкости. Нашей целью является расчет вектор-потенциала электромагнитного излучения шарика в какой-то точке \vec{r} , расположенной вдали от ее поверхности.

Представим вектор-потенциал поля излучения, вызванного неравномерным движением молекул жидкости в поле шара или его определенного сегмента, в следующем виде:

$$\bar{A}(\bar{r}) = \int \frac{d\bar{r}' \bar{j}(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|}$$

где $\bar{j}(\bar{r}') = \int d\bar{r}'' G_{jp}(\bar{r}', \bar{r}'') \bar{E}(\bar{r}'')$ – плотность заряда молекул жидкости в точке \bar{r}' – вблизи поверхности ($r' \ll r$), которая может быть представлена следующим образом:

$$\bar{j}(\bar{r}') = \int d\bar{r}'' G_{jp}(\bar{r}', \bar{r}'') \bar{E}(\bar{r}'') \quad (2)$$

Здесь \bar{E} – напряженность электромагнитного поля, создаваемого металлическим телом, G_{jp} – функции Грина (ФГ), построенная на операторах плотности тока и поляризации жидкости.

В локальных средах для ФГ G_{jp} используем представление:

$$G_{jp} = C \delta(\bar{r}' - \bar{r}'') \quad (3)$$

где C – константа, связанная с диэлектрическими свойствами жидкости

[4]. В простой модели для жидкости [4] $C = \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_{опт}}$, где ϵ_0 и $\epsilon_{опт}$ – ста-

тическое и оптическое значение диэлектрической проницаемости среды. Тогда, выражение (1) примет вид:

$$\bar{A}(\bar{r}) = C \int \frac{d\bar{r}' \bar{E}(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \quad (4)$$

Работать удобнее в сферической системе координат, центр которой расположен в центре шара.

Для заряженного шарика напряженность электрического поля будет кулоновская и дальнейшие расчеты не представляют труда. Мы остановились на случае незаряженного шарика, когда поле создается дипольным слоем на ее поверхности. Напряжение дипольного поля запишем в виде:

$$\bar{E}_d = d \cdot \frac{3(\bar{R}\bar{\rho})\bar{R} - \bar{\rho}R^2}{R^3\rho} \quad (5)$$

где ρ – радиус шарика, $\bar{d} = d \frac{\bar{\rho}}{\rho}$ – дипольный момент, а $\bar{R} = \bar{r}' - \bar{\rho}$.

Тогда для $\bar{E}(\bar{r}')$ будем иметь поверхностный интеграл:

$$\bar{E}(\bar{r}') = \oint d\bar{\rho}_s \cdot d \cdot \frac{3(\bar{R}\bar{\rho})\bar{R} - \bar{\rho}R^2}{R^3\rho} \quad (6)$$

Проведя в формуле (6) простые математические преобразования, получим:

$$\vec{E}(\vec{r}') = d \cdot \left\{ 3\vec{r}' \oint \frac{(\vec{r}' \cdot \vec{\rho}) d\vec{\rho}_s}{\rho |\vec{r}' - \vec{\rho}|^5} - 3\vec{r}' \oint \frac{\rho^2 d\vec{\rho}_s}{\rho |\vec{r}' - \vec{\rho}|^5} - \oint \frac{(\vec{r}' \cdot \vec{\rho}) \vec{\rho} d\vec{\rho}_s}{\rho |\vec{r}' - \vec{\rho}|^5} + \oint \frac{\vec{\rho} d\vec{\rho}_s}{\rho |\vec{r}' - \vec{\rho}|^5} \right\}$$

Величины, входящие в (7), в сферических координатах выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \vec{\rho}_s &= \sin\theta_\rho d\theta_\rho d\varphi_\rho, \\ (\vec{r}' \cdot \vec{\rho}) &= r' \rho [\sin\theta' \sin\theta_\rho \cos(\varphi' - \varphi_\rho) + \cos\theta' \cos\theta_\rho], \\ |\vec{r}' - \vec{\rho}| &= \sqrt{r'^2 + \rho^2 - 2r'\rho [\sin\theta' \sin\theta_\rho \cos(\varphi' - \varphi_\rho) + \cos\theta' \cos\theta_\rho]}, \\ \vec{\rho} &= \rho \sin\theta_\rho \cos\varphi_\rho \cdot \vec{i} + \rho \sin\theta_\rho \sin\varphi_\rho \cdot \vec{j} + \rho \cos\theta_\rho \cdot \vec{k}, \end{aligned} \quad (8)$$

где r' , θ' , φ' и ρ , θ_ρ , φ_ρ — координаты \vec{r}' и $\vec{\rho}$ соответственно.

По условиям нашей задачи

$$r' \ll r; r' - \rho \ll \rho; \theta' - \theta_\rho \ll \theta_\rho; \varphi' - \varphi_\rho \ll \varphi_\rho. \quad (9)$$

В результате математических вычислений для вектор-потенциала электромагнитного излучения незаряженного шара получаем следующее приближенное выражение

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}) &= \frac{16\pi^2 Cd}{r^3} \cdot \vec{r} \left[(r_D - r_M) + 4\rho \ln \left| \frac{r_D}{r_M} \right| - \right. \\ &\left. - 6\rho^2 \left(\frac{1}{r_D} - \frac{1}{r_M} \right) - 2\rho^3 \left(\frac{1}{r_D^2} - \frac{1}{r_M^2} \right) - \frac{1}{3}\rho^4 \left(\frac{1}{r_D^3} - \frac{1}{r_M^3} \right) \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где r_D — дебаевский радиус экранирования, r_M — радиус молекулы жидкости.

В реальных задачах, при рассмотрении процесса погружения металлического шара в полярную жидкость, надо учесть то обстоятельство, что движение шара происходит намного медленнее, чем излучение. Напряженность электромагнитного поля, а следовательно и интенсивность излучения в каждый момент времени определяется смачиванием очередной полосы шара. Тогда уже, для вычисления интенсивности излучения, необходимо знать зависимость $Z = Z(t)$, для каждого интервала времени находить напряженность поля излучения, а следовательно, и интенсивность электромагнитного излучения.

Итак, если мы хотим провести численные расчеты для сопоставления их результатов с экспериментальными данными, следует учесть, что зависимость Z от времени в выражении для вектор-потенциала электромагнитного излучения заряженного металлического шарика реально присутствует при взятии интегралов по θ' (θ' — угол между радиусом сферы и направлением Z), так что надо учесть, что θ' будет функцией от времени t и пределами интегрирования брать величины $\theta'_1(t)$ и $\theta'_2(t)$. То-

гда для вектор-потенциала электромагнитного излучения получаем выражение, зависящее от времени:

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{12\pi^2 cd}{r^2} \left\{ \frac{1}{r} \left[(r_D - r_M) + 4\rho \ln \left| \frac{r_D}{r_M} \right| - 6\rho^2 \left(\frac{1}{r_D} - \frac{1}{r_M} \right) - 2\rho^3 \left(\frac{1}{r_D^2} - \frac{1}{r_M^2} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{3}\rho^4 \left(\frac{1}{r_D^3} - \frac{1}{r_M^3} \right) \right] \cdot \left[\vec{r} \left((\cos^2 \theta_1' - \cos^2 \theta_2') - \frac{1}{3} (\cos^3 \theta_1' - \cos^3 \theta_2') \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + r_2 \vec{k} \left((\cos^3 \theta_1' - \cos^3 \theta_2') - (\cos \theta_1' - \cos \theta_2') \right) \right] + k \left[\ln \left| \frac{r_D}{r_M} \right| - 3\rho \left(\frac{1}{r_D} - \frac{1}{r_M} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{3}{2}\rho^2 \left(\frac{1}{r_D^2} - \frac{1}{r_M^2} \right) - \frac{1}{3}\rho^3 \left(\frac{1}{r_D^3} - \frac{1}{r_M^3} \right) \right] \cdot (\cos^2 \theta_1' - \cos^2 \theta_2') \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

Для сравнения с экспериментальными данными для конкретных случаев следует провести расчеты зависимости $Z(t)$ (поскольку речь идет только о направлении Z), и для каждого интервала времени Δt (в зависимости от условия эксперимента) найти величину ΔZ (характеризующее смаченную полосу), и, соответственно, комбинации от функций $\cos \theta_{1,2}'$, и подставить их в выражение (3) для расчета $\vec{A}(\vec{r}, t)$.

Наиболее интересные экспериментальные данные приведены в [5]. К сожалению, из-за отсутствия необходимых данных по регистрации сигнала в описании экспериментов детальное количественное сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными результатами не представляется возможным.

При проведении экспериментальных исследований с реальными жидкостями необходимо учитывать вязкость жидкости.

Рассмотрим движение металлического тела сферической формы при его падении из воздуха в вязкую жидкость, вязкость которой описывается коэффициентом трения. В качестве коэффициента трения желательно использовать эффективную величину, учитывающую и электрическую составляющую, либо через увеличенный размер шара, либо через увеличенное значение коэффициента трения.

Система координат выбирается таким образом, что движение шара происходит вдоль оси Z , которая проходит через центр шара вертикально вниз. Пусть время движения сферического тела до ее соприкосновения с жидкостью есть t_0 , а Z_0 – расстояние, пройденное телом до контакта с жидкостью.

Фактически задача состоит в нахождении зависимости координаты Z от времени t с момента соприкосновения тела с жидкостью. После чего, суммированием координаты Z с Z_0 , получается зависимость координаты от времени за все время движения сферы. Отчет по времени t и координате Z ведется с момента соприкосновения сферы с жидкостью.



Уравнение движения металлического шара с массой m в вязкой среде с коэффициентом трения κ и плотностью $\rho_{ж}$ имеет вид:

$$m \frac{d^2 Z}{dt^2} = mg - \rho_{ж} g V - \kappa \frac{dZ}{dt} \quad (12)$$

Здесь $V = \pi Z^2 (R - 1/3 Z)$ – та часть объема сферы, которая уже погружена в жидкость, R – радиус сферы.

Массу сферы выразим через плотность металла – ρ_M ($m = \rho_M \frac{4}{3} \pi R^3$),

тогда уравнение движения примет вид:

$$\frac{d^2 Z}{dt^2} + \frac{\kappa}{m} \frac{dZ}{dt} = g \left(\frac{1}{4R^3} \frac{\rho_{ж}}{\rho_M} Z^3 - \frac{3}{4R^2} \frac{\rho_{ж}}{\rho_M} Z^2 + 1 \right) \quad (13)$$

Это выражение представляет собой нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка с начальными условиями: $t = 0$; $Z(0) = 0$; $v(0) = v_0 = gt_0$, которое решается только приближенными методами. Мы используем метод последовательных приближений Пикара [5], в результате чего для зависимости координаты от времени за все время движения получаем соотношение:

$$\begin{aligned} Z(t) = & \frac{g\alpha^2}{4} \frac{\rho_{ж}}{\rho_M} \left[\frac{\alpha}{4} \frac{m}{\kappa} t^4 - \frac{m}{\kappa} \left(\alpha \frac{m}{\kappa} + \alpha t - 1 \right) t^3 + \right. \\ & \left. + \frac{3}{2} \frac{m}{\kappa} \left[2\alpha \frac{m^2}{\kappa^2} - 2(\alpha t - 1) \frac{m}{\kappa} + t(\alpha t - 2) \right] t^2 - \right. \\ & \left. - \frac{m}{\kappa} \left[6 \frac{m^2}{\kappa^2} \left(\alpha \frac{m}{\kappa} - \alpha t + 1 \right) + 3t \frac{m}{\kappa} (\alpha t - 2) - t^2 (\alpha t - 3) - \frac{4R^2}{\alpha^2} \frac{\rho_{ж}}{\rho_M} \right] t + \alpha t \frac{m}{\kappa} t^3 e^{-\frac{\kappa}{m} t} + \right. \\ & \left. + 3t \frac{m}{\kappa} \left(\alpha \frac{m}{\kappa} + \alpha t - 1 \right) t^2 e^{-\frac{\kappa}{m} t} + \frac{3}{2} \alpha t^2 \frac{m^2}{\kappa^2} t e^{-\frac{\kappa}{m} t} + \right. \\ & \left. + 3t \frac{m}{\kappa} \left[2\alpha \frac{m^2}{\kappa^2} + 2 \frac{m}{\kappa} (\alpha t - 1) + t(\alpha t - 2) \right] t e^{-\frac{\kappa}{m} t} - \frac{\alpha}{6} t^3 \frac{m^2}{\kappa^2} e^{-\frac{\kappa}{m} t} + \right. \\ & \left. + \frac{3}{2} \tau^2 \frac{m^2}{\kappa^2} \left(\frac{3}{2} \alpha \frac{m}{\kappa} (\alpha t - 1) \right) e^{-\frac{\kappa}{m} t} + \gamma e^{-\frac{\kappa}{m} t} + \tau^2 \frac{m^2}{\kappa^2} \left(\frac{3}{2} - \frac{4}{3} \alpha t - \frac{9}{2} \alpha \frac{m}{\kappa} \right) - \gamma \right] + \frac{gt_0^2}{2} \quad (14) \end{aligned}$$

где $\alpha \equiv \frac{g}{R} \frac{m}{\kappa}$; $\tau \equiv t_0 - \frac{m}{\kappa}$; $\gamma \equiv \frac{m}{\kappa} \left[12\alpha t \frac{m^3}{\kappa^3} - 6\tau^2 \frac{m}{\kappa} + \frac{3}{2} \alpha t^3 \frac{m}{\kappa} - 6\alpha \frac{m^4}{\kappa^4} - 6 \frac{m^5}{\kappa^5} - \right.$

$$\left. - \frac{4R^2}{\alpha^2} \frac{\rho_{ж}}{\rho_M} \tau \right]$$



Из-за громоздкости выражений мы не приводим выражение для вектор-потенциала поля излучения диапазона радиоволн для случая движения твердого тела в вязкой полярной среде. Для численных расчетов вектор-потенциала поля излучения следует использовать тот же подход, что и при движении шара в невязкой среде (формула (11)).

Проблема электромагнитного излучения при контакте твердых тел с полярными жидкостями носит многогранный характер и находит свое отражение в различных сферах науки. Регистрации электромагнитного излучения в широком диапазоне частот способствует существенному расширению возможности для изучения движений частиц на молекулярном уровне. Это важно при исследований процессов переноса заряда, энергии и соответствующих релаксационных процессов, особенно в нанотехнологии, для которых движение отдельных частиц имеет определяющее значение. В представленной работе рассмотрены отдельные теоретические аспекты электромагнитного излучения радиоволнового диапазона, вызванного формированием двойного электрического слоя при контакте твердого тела с полярной жидкостью, как чистой, так и с различными примесями. Полученные аналитические выражения для определенных модельных приближений вполне допускают их использование для численных расчетов на современных ЭВМ для реальных экспериментов. Результаты могут быть использованы для исследования движения макромолекул биологических объектов.

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

Поступило 01.12.2003

თ. მარსაბიშვილი, ბ. ტატიშვილი

მყარი სხეულის კოლარულ სითხესთან კონტაქტის დროს რადიოტალღური დიპოლური ელექტრომაგნიტური გამოსხივების თეორიული ასპექტები

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაშრომში გამოკვლეულია ჰეტეროგენულ სისტემებში რადიოტალღური დიპოლურის ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ამხსნელი ცალკეული მექანიზმები. განხილულია გამოსხივების პროცესი ამ მოვლენათა ნაკლებად შესწავლილ ნაწილში - ჰეტეროგენულ სისტემებში დენის გარეშე წყაროს არ არსებობისას. ნაშრომში გამოკვლეულია სხვადასხვა მოდელური ჰეტეროგენული სისტემები, რომლებშიც შეინიშნება გამოსხივება მყარი სხეულის კონტაქტისას პოლარულ სითხესთან. განხილულია სფერული ფორმის სხეულის მოძრაობა ბლანტ სითხეში, ამოხსნილია შესაბამისი მოძრაობის განტოლება სითხის სიბლანტის კოეფიციენტის ეფექტური მნიშვნელობით. მიღებულია ინტეგრალური ანალიტიკური გამოსახულება პოლარული სითხით დასველებისას მყარი სხეულის ზედაპირზე ორმაგი ელექტრული შრის ფორმირებასთან დაკავშირებული გამოსხივების ელექტრომაგნიტური ველის



ვექტორ-პოტენციალისათვის. გამოსხივების ველის ვექტორ-პოტენციალისათვის მიღებული ზოგადი გამოსახულებები დეტალიზირებულია სფერულ სხეულების მცირე სიბლანტის მქონე პოლარულ სითხეებში ვარდნის პროცესებისათვის.

T. MARSAGISHVILI, G. TATISHVILI

**THEORETICAL ASPECTS OF RADIOWAVE
ELECTROMAGNETIC RADIATION AT
THE CONTACT OF A SOLID BODY WITH POLAR LIQUID**

Summary

This work presents some mechanisms explaining electromagnetic radiation of radiowave range in heterogeneous systems. The radiation process has been viewed in the less investigated part of this phenomenon – in heterogeneous system without external current source. In the work investigate the heterogeneous systems where radiation during the contact of the solid body with polar liquid is observed for different model systems. The motion of a body of spherical shape in viscous medium is studied. The relevant equation of motion with the effective value of the coefficient of viscosity of liquid is derived. A general integral analytic expression for the vector potential of the radiation electromagnetic field related to the formation of a double electric layer on the surface of the solid body when it is moistened with polar liquid is obtained. The obtained general expression for the radiation field vector-potential is specified for processes of spherical bodies falling into low-viscous liquids.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Марсагишвили Т. Л., Татишвили Г. Д.* Сообщения АН ГССР, 1992, т. 146, с. 546-549.
2. *Марсагишвили Т. Л., Татишвили Г. Д.* Электрохимия. 1993, т. 29, с. 1278-1280.
3. *Марсагишвили Т. А., Татишвили Г. Д.* Поверхность. 1993, 5, с. 9-14.
4. *Dogonadze R. R., Marsagishvili T. A.* Methods of quantum field theory in electrodynamics of solvation. In: The chemical physics of solvation. Part A, chap. 2. Ed.: R. Dogonadze et al, Elsevier, Amsterdam, 1985. p. 39-76.
5. *Смирнов В. И.* Курс высшей математики. М.: Гос. изд. тех.-теор. лит., 1953, 627 с.



Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ,
Н. А. НАДИРАДЗЕ, А. А. НАДИРАДЗЕ

ИНКРЕМЕНТНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Как известно основными термодинамическими показателями плавления кристаллических веществ являются их температура плавления – T_m , энтальпия плавления – ΔH_f и энтропия плавления – ΔS_f . На основании закономерностей классической термодинамики взаимосвязь между этими величинами выражается равенством

$$\Delta H_f = \Delta S_f \cdot T_m \quad (1)$$

В большинстве случаев при плавлении объем кристалла увеличивается незначительно. Для таких веществ производная dT_m/dP положительна, т.е. температура плавления возрастает с давлением.

Несмотря на большие успехи в области квантово-механического описания кристаллического состояния, известные в настоящее время теории плавления кристалла [1] далеки от совершенства, и следовательно, вероятность определения ΔH_f кристалла на их основе в виде строгой математической зависимости минимальна. Поэтому, известные в настоящее время методы расчета энтальпии плавления кристаллов в основном носят эмпирический или полумэмпирический характер.

Связь между термодинамическими характеристиками процесса плавления описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$\Delta H_f = (\Delta V_f T_m) / (dT_m/dP), \quad (2)$$

на основании которого можно рассчитать величины ΔH_f , если известны экспериментальные значения изменения объема тела при плавлении – ΔV_f и функции $T_m(P)$. Такие данные практически имеются только для тех веществ, для которых известны значения их энтальпии плавления, поэтому возможность использования уравнения (2) для расчета ΔH_f значительно ограничена.

Исходя из соотношения $(\delta S/\delta V)_T = \alpha B_T$, где α – коэффициент термического расширения вещества, а B_T – модуль объемной упругости, Слейтер [2] предложил расчетное уравнение вида

$$\Delta H_f = \Delta V_f \alpha_m (B_T)_m \quad (3)$$

где α_m и $(B_T)_m$ – значения коэффициента термического расширения и модуля объемной упругости твердого тела при температуре их плавления; следует отметить, что уравнение (3) не отличается высокой точностью. Гораздо точнее уравнение Гильвари [3], которое функцию ΔH_f связывает с величиной ΔV_f и значением параметра Грюнрайзера в точке плавления – γ_m :

$$\gamma_m = (1/3) + (1/2) \cdot [K(B_T)_m \cdot \Delta V_f] / \Delta H_f,$$

$$K = \Delta H_f / [\Delta H_f - \alpha_m (B_T)_m \cdot T_m \cdot \Delta V_f].$$

На основании квазитермодинамической теории взаимозависимость термодинамических характеристик неорганических кристаллов в [4] предложено следующее уравнение

$$\Delta H_f = 0,6 \cdot [(Cp)_m / \alpha_m] \cdot (\Delta V_f / V_m), \quad (6)$$

где $(Cp)_m$ и V_m – значения теплоемкости и объема металла в точке плавления. Уравнение (6) дает возможность определить ΔH_f металла с точностью ~10%.

В [5] предложено уравнение, в котором в математической форме выражена взаимосвязь величины ΔH_f с функцией $\Delta V_f / V_m$ и энергией сцепления – E

$$(\Delta V_f / V_m) = K \cdot (\Delta H_f / E), \quad (7)$$

где для металлов $K = 1$ и $E = L$ (L – теплота сублимации), а для ионных кристаллов $K = 6$ и $E = U$ (U – энергия кристаллической решетки).

Рассмотренные методы позволяют с удовлетворительной точностью определить численные значения энтальпии плавления любого класса неорганического кристаллического вещества, если известны экспериментальные данные постоянных, входящих в расчетные уравнения. Однако практическое использование предложенных методов затруднено, так как необходимые для расчетов исходные данные ограничены. Исходя из вышесказанного, в данной работе нами предложен новый инкрементный метод расчета энтальпии плавления неорганического кристалла с использованием минимальных исходных данных, а в частности, лишь на основании их химической формулы.

На основании эмпирической обработки экспериментальных данных [6, 7] по энтальпиям плавления ΔH_f бинарных ионных кристаллов величину их ΔH_f можно представить в виде следующей зависимости:

$$\Delta H_f = K \cdot [I_k - I_a + (2/N_k) \cdot (Z_k - N_k)] \text{ ккал/моль}, \quad (8)$$

где K – коэффициент; $K = 1$ для кристаллов, содержащих анионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- , а для кристаллов содержащих O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} анионы $K = n_a / n_k$, если $(n_a / n_k) \leq 1$ (n_a и n_k – число анионов и катионов в рассматриваемом соединении); $K = (3/2)$ при $(n_a / n_k) > 1$; I_k и I_a – инкременты энтальпии плавления катиона и аниона, N_k – номер группы периодической системы элементов, которой принадлежит данный катион, Z_k – формальный заряд катиона в молекуле рассматриваемого соединения. В уравнении (8) третий член представленного в квадратных скобках выражения следует рассмотреть как поправку величины I_k . Эта поправка введена с целью корректировки I_k тех катионов, для которых формальный заряд не совпадает с номером группы периодической системы, которой принадлежит данный катион. Для I_a такая поправка постоянна, так как для анионов разность $Z - N = \text{const}$ и ее величина входит в значение I_a .



Для определения численных значений инкрементов энтальпии анионов (I_a) и катионов (I_k) были использованы экспериментальные данные по энтальпиям плавления неорганических кристаллов и простые методы итерации. Установлено, что значения инкрементов энтальпии плавления анионов зависят от главного квантового числа (номера периода) катиона и дают определенную матрицу чисел (таблица 1), а значения I_k катионов постоянны и не зависят от данных аниона (таблица 2). Согласно данным таблицы 1, значения инкрементов I_a анионов F^- , Cl^- , Br^- и I^- в группах и рядах приведенной матрицы изменяются по строгой закономерности. Практически аналогичная картина наблюдается и в матрице анионов O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} , однако их инкременты отрицательны. В зависимости от места нахождения в периодической системе элементов инкременты катионов I_k также изменяются по определенной закономерности (таблица 2).

Таким образом, эмпирическим путем получена последовательная система значений I_a и I_k , что вероятно указывает на то, что уравнение (8) имеет определенный физический смысл, природу которого на данном этапе, нам кажется, маловероятно однозначно определить.

На основании данных таблиц 1 и 2, по уравнению (8) были определены энтальпии плавления для 241 ионного кристалла. В таблице 3 приведены рассчитанные из уравнения (8) величины энтальпии плавления для некоторых рассмотренных соединений, а также результаты их сравнения с экспериментальными данными. В этой таблице символом δ обозначена погрешность, определяемая по соотношению

$$\delta = [\Delta H_{f(\text{расч.})} - \Delta H_{f(\text{эксп.})}] / (i_k + i_a), \quad (9)$$

где i_k и i_a – формальные заряды катиона и аниона соответственно. Как следует из данных табл. 3, только для некоторых соединений (напр: FeS , V_2O_3 , Ta_2O_3 и др.) наблюдаются значительные расхождения между расчетными и экспериментальными значениями ΔH_f , а для подавляющего большинства рассмотренных веществ эти расхождения колеблются в допустимых пределах. На основании методов математической статистики вероятная ошибка δ вычисленных из уравнения (8) величин ΔH_f можно определить по уравнению [8]:

$$\delta = 0,4769 \sqrt{\sum (\delta_i)^2 / (r - 1)^{1/2}}, \quad (10)$$

где r – общее число ($r = 241$) рассмотренных ионных кристаллов, а δ_i – значения δ для i -го соединения. По уравнению (10) $\delta = \pm 0,5$ ккал/моль. Таким образом, точность вычисленных из уравнения (8) величин ΔH_f колеблется в пределах $\pm 0,5(i_k + i_a)$ ккал/моль, что можно считать вполне допустимой для термодинамических расчетов.

Предложенный инкрементный метод можно использовать с целью определения энтальпии плавления двойных оксидов и галогенидов, так как по природе химической связи эти соединения принадлежат кристаллам ионного типа.

Значения инкрементов энтальпии плавления (I_a) некоторых анионов

Анион	Главное квантовое число						
	2	3	4	5	6	7	
F ⁻	1	0,5	1	1,5	2,0	2,5	
Cl ⁻	1,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	
Br ⁻	2,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	
I ⁻	2,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
O ⁻²	-14	-9	-6	-5	-4	-3,0	
S ⁻²	-6	-2	-1	-0,5	-1		
Se ⁻²			-2	-1	-2		
Te ⁻²			-5	-2	-5		

Таблица 2

Значения инкрементов энтальпии плавления (I_k) некоторых катионов

Катион	I_k	Катион	I_k	Катион	I_k
Li	6,6	Tb	11,5	Pd	(9,5)
Na	8,1	Dy	11,8	Pt	(3,1)
K	8,0	Ho	12,3	B	4,0
Rb	7,9	Er	9,4	Al	5,8
Cs	8,2	Tm	(8,9)	Ga	5,8
Be	4,8	Yb	12,5	In	8,9
Mg	10,5	Lu	(9,2)	Te	7,8
Ca	10,0	Ti	6,8	Si	(-7,8)
Sr	6,2	Zr	10,8	Ge	4,5
Ba	8,1	Hf	9,6	Sn	7,2
Cu	5,8	V	4,0	Pb	8,0
Ag	4,8	Nb	7,2	P	(-4,0)
Zn	6,9	Ta	8,0	As	6,1
Cd	8,5	Mo	(6,3)	Bi	10,4
Sc	16,8	W	5,8	Te	7,7
y	8,3	Mn	8,5	Th	10,2
La	15,4	Te	3,5	Pa	10,8
Ce	15,7	Re	4,0	U	11,8
Pr	15,1	Fe	15,0	Np	(6,7)
Nd	14,1	Os	3,0	Pu	12,0
Sm	9,5	Co	12,8	Am	(15,5)
Eu	10,2	Ir	(3,2)		
Gd	14,0	Ni	(21,5)		

Если общий вид химической формулы двойного оксида представим как $nAmB$ (где $m \leq n$), то на основании уравнения (8) для расчета энтальпии плавления соединений этого типа получим:

$$\Delta H_f = n[(K_A + K_B)/4][I_K^A + I_K^B + (2/N_K^A)(Z_K^A - N_K^A) + (2/N_K^B)(Z_K^B - N_K^B) - I_a^A - I_a^B] + (m - n)\Delta H_f^B \text{ кал/моль}, \quad (11)$$

где n и m – стехиометрические коэффициенты простых оксидов; K_A и K_B – значения коэффициента K для оксидов A и B по уравнению (8), ΔH_f^B – величина энтальпии плавления оксида B ; I_a^A и I_a^B – значения инкремента



кислородиона для оксидов А и В по таблице 1, а I_K^A и I_K^B — значения инкремента I_K для оксидов А и В по таблице 2; N_K^A и N_K^B — номер группы в периодической системе катионов в оксидах А и В, а Z_K^A и Z_K^B — формальный заряд этих катионов в оксидах А и В.

Расчет величины ΔH_f по уравнению (11) для двойных оксидов не представляет трудности; например для соединения $SiO_2 \cdot 2FeO$ получаем

$$\Delta H_f\{SiO_2 \cdot 2FeO\} = 1[(1,5+1,0)/4][-7,8+15,0+(2/4)(4-4)+(2/8)(2-8)+9+6]+(2-1)7,7 = 20,6 \text{ ккал/моль (экспериментальное значение } -22,0 \text{ ккал/моль)}$$

Таблица 3

Расчитанные по уравнению (8) величины энтальпии плавления некоторых бинарных ионных кристаллов и результаты (δ) их сравнения с экспериментальными данными

Соединение	ΔH_f (по ур. 8), ккал/моль	δ , ккал	Соединение	ΔH_f (по ур. 8), ккал/моль	δ , ккал	Соединение	ΔH_f (по ур. 8), ккал/моль	δ , ккал
LiBr	4.6	0,2	TbI ₃	8.0	-1,4	PuCl ₄	9.7	-0.5
NaCl	7.1	0,2	HgI ₂	4.1	-0,1	NbF ₅	5.7	0.5
KF	7.0	0	AsBr ₃	3.3	0,1	NbI ₅	4.2	-0.8
KI	5.5	-0,1	SbBr ₃	4.9	0,3	TaI ₅	4.5	0,4
RbBr	5.4	-0,1	BiBr ₃	6.6	0,3	MoCl ₅	4.3	0
CsCl	5.7	0,4	AlCl ₃	4.8	-0,9	PtF ₆	1.1	0
PbCl ₂	4.5	-0,4	CaCl ₂	4.3	0,4	TaF ₅	6.4	0,5
BeF ₂	3.8	-0,4	FeCl ₂	12.2	0,8	Sb ₂ Se ₃	12.6	-0,1
BeI ₂	2,3	-0,7	YF ₃	6,8	0	Na ₂ O	8,6	0
MgBr ₂	9,0	-0,1	ThBr ₄	7,4	-0,2	K ₂ S	4,5	0,2
CaCl ₂	8,5	0,6	LaBr ₃	11,9	-0,4	Tl ₂ O	5,3	-0,6
SrF ₂	4,7	-0,7	CIBr ₃	12,7	0,1	BeO	18,8	-0,4
SrI ₂	3,2	-0,5	PtCl ₃	12,6	0,1	CaO	16,0	0,9
HgBr ₂	4,6	0,1	NdF ₃	12,1	-0,3	SrTe	8,2	-1,2
BaBr ₂	5,1	-0,8	NdI ₃	10,6	0,2	SnS	6,7	-0,2
InI	4,6	-0,4	EuF ₃	9,0	-0,6	HfO ₂	20,4	-0,8
TlBr	3,5	-0,2	GdBr ₃	11,0	0,5	ThO ₂	20,8	-0,1
CuBr	3,8	1	UF ₆	10,7	0,9	FeS	14,5	2,7
AgCl	2,8	-0,2	ReF ₅	2,0	0,1	TiO	11,8	-0,3
SnCl ₂	4,2	0,4	HoBr ₃	9,3	-0,6	As ₂ S ₃	9,4	0,5
LaCl ₃	12,9	0	TmF ₃	6,9	0	Bi ₂ O ₃	20,4	1,2
ZnF ₂	5,9	-1,4	LuF ₃	7,2	0	B ₂ S ₃	15,0	0,7
ZnI ₂	4,4	0,1	PuBr ₃	8,5	-0,9	In ₂ Te ₃	16,3	-0,6
CdBr ₂	6,0	-0,7	SnY ₄	4,2	-0,1	SiO ₂	1,8	0
FeCl ₂	12,0	0,6	ZrF ₄	9,3	-1,2	VO ₂	14,4	0,1
CoCl ₂	9,8	0,2	TeF ₄	5,5	-0,2	Ta ₂ O ₅	18,0	-2,6
MnF ₂	6,1	0,9	PbSe	9,0	-0,7	WO ₃	14,7	-0,3
CrCl ₂	6,0	-0,9	UCl ₄	8,9	-0,6	Re ₂ O ₇	12,0	-0,2

По уравнению (11) рассчитаны величины ΔH_f для 86 двойных оксидов; результаты расчетов для некоторой части рассмотренных соединений приведены в таблице 4; их сравнение с экспериментальными



ми данными позволило нам определить значения ошибок ($\delta^{ст}$) исконой функции на один г-атом двойного оксида

$$\delta^{ст} = [\Delta H_{f(расч.)} - \Delta H_{f(эксп.)}] / q \dots (12),$$

где q – общее число атомов в двойном оксиде. Из данных таблицы 4 следует, что для большинства рассмотренных соединений значения ошибок $\delta^{ст}$ не превышает 0,7 ккал/г-атом. По уравнению (10) величины $\delta^{ст}$ равны 0,5 ккал/г-атом, а вероятная ошибка ΔH_f двойных оксидов будет $\pm 0,5q$ ккал/моль, что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым термодинамическим расчетам.

Таблица 4

Расчитанные по уравнению (11) величины энтальпии плавления – ΔH_f некоторых двойных оксидов и результаты ($\delta^{ст}$) их сравнения с экспериментальными данными

Соединение	ΔH_f ккал/моль (по ур. 11)	$\delta^{ст}$ ккал/г-атом	Соединение	ΔH_f ккал/моль (по ур. 11)	$\delta^{ст}$ ккал/г-атом
PbO-2B ₂ O ₃	24.1	-0.6	Li ₂ O-P ₂ O ₅	12.8	0.2
SiO ₂ -2FeO	20.6	-0.2	Li ₂ O ₂ -B ₂ O ₃	25.2	-0.3
CuO-FeO	16.6	0.3	Na ₂ O-P ₂ O ₅	11.1	0.3
SiO ₂ -2MnO	19.4	-0.3	Na ₂ O-As ₂ O ₃	14.6	0.1
P ₂ O ₅ -2MgO	33.8	0.2	Na ₂ O ₂ -SiO ₂	110.0	0.2
CaO-P ₂ O ₅	52.3	1.8	Na ₂ O-B ₂ O ₃	17.6	0.3
SiO ₂ -2MgO	31.4	2.2	Na ₂ O-Fe ₂ O ₃	18.4	-0.6
P ₂ O ₅ -2CaO	25.6	0.1	Na ₂ O-CrO ₂	15.8	1.4
CaO-SiO ₂	10.7	-0.5	Na ₂ O-MoO ₃	14.2	1.3
CaO-2B ₂ O ₃	27.2	0	Na ₂ O ₂ -WO ₃	31.1	0.7
B ₂ O ₃ -3CaO	46.3	1	V ₂ O ₅ -2Na ₂ O	22.2	0.5
BaO-SiO ₂	8.3	0.7	Na ₂ O-TiO ₂	15.0	-0.3
BaO ₂ -B ₂ O ₃	24.7	0.3	Na ₂ O-3TiO ₂	46.0	0.7
K ₂ O-As ₂ O ₃	13.0	0.4	As ₂ O ₃ -2Cs ₂ O	16.7	0.8
As ₂ O ₃ -2K ₂ O	19.5	0.7	Cs ₂ O-Re ₂ O ₇	10.1	-0.4
K ₂ O ₂ -SiO ₂	9.4	0.1	Cs ₂ O-MoO ₃	11.7	0.6
K ₂ O ₂ -B ₂ O ₃	21.9	-0.2	BeO-Al ₂ O ₃	21.0	-2.9
K ₂ O-Re ₂ O ₇	11.0	-0.4	CaO-Fe ₂ O ₃	22.4	-0.5
K ₂ O ₂ -CrO ₃	18.2	0.5	SrO-2B ₂ O ₃	24.2	-0.8
K ₂ O-TiO ₂	13.4	-0.4	5BaO-8SiO ₂	46.9	-0.3
K ₂ O-WO ₃	11.9	0.6	Na ₂ O ₂ -MoO ₃	26.8	0.5
Rb ₂ O-SiO ₂	7.2	-0.5	Cr ₂ O ₃ -2TiO ₂	35.9	0.7
Rb ₂ O ₂ -SiO ₂	9.0	-0.4	Li ₂ O-2SiO ₂	12.7	-0.2
Rb ₂ O-MoO ₃	12.1	0.1	2Cs ₂ O-11GeO ₂	59.8	0
Cs ₂ O-P ₂ O ₅	8.6	0.5	Cs ₂ O-2B ₂ O ₃	26.9	0.5

Если, как и в предыдущем случае общую химическую формулу двойных галогенидов запишем в виде nA-mB (где где m ≤ n), то для расчета энтальпии их плавления можно предложить аналогичное уравнение

$$\Delta H_f = n \cdot 0,75 [I_K^A + I_K^B + (2/N_K^A)(Z_K^A - N_K^A) + (2/N_K^B)(Z_K^B - N_K^B)] - I_a^A - I_a^B + (m - n) \Delta H_f^B \text{ ккал/моль,} \quad (13)$$

где $I_K^A, I_K^B, N_K^A, N_K^B, Z_K^A, Z_K^B, I_a^A$ и I_a^B несут ту же нагрузку, что и в уравнении (11)

Т а б л и ц а 5

Расчитанные по уравнению (13) величины энтальпии плавления ΔH_f некоторых двойных галогенидов и результаты ($\delta^{нт}$) их сравнения с экспериментальными данными

Соединение	ΔH_f ккал/моль (по ур. 11)	$\delta^{нт}$, ккал/г-атом	Соединение	ΔH_f ккал/моль (по ур. 11)	$\delta^{нт}$, ккал/г-атом
LiF-BF ₃	6,5	0,5	CsO-MnCl ₂	8,5	-1,4
NaF-BF ₃	8,0	1,0	CsF-MgF ₂	13,6	-0,1
NaF-MgF ₂	13,2	-0,9	CsF-CaF ₂	11,4	-0,3
KOAc Cl ₃	8,5	1,0	CsBr-SrBr ₂	6,7	-0,7
KF-CdF ₂	10,5	-0,4	3NaCl-TiCl ₃	17,4	0,1
KF-MgF ₂	12,8	-0,6	3NaCl-ScCl ₃	18,2	0,2
KCl-CaCl ₂	11,3	0,2	3KCl-ScCl ₃	16,9	0,6
RbBr-PbBr ₂	7,1	0,3	3KCl-SmCl ₃	14,4	-0,5
RbF-BF ₃	7,1	0,4	3KCl-ErCl ₃	14,6	-0,2
CsF-BF ₃	6,9	0,4	2KCl-BaCl ₂	14,4	-0,2
CsO-CoCl ₂	11,6	0,2	2RbCl-MgCl ₂	12,8	0,1
2CsCl-ZnCl ₂	14,4	0,7	RbBr-2PbBr ₂	10,5	-0,4
3CsO-FeCl ₂	19,1	0,6	3RbF-TiF ₄	15,9	0,9
2CsO-CoCl ₂	14,1	0,6	RbCl-MgCl ₂	11,5	-0,2
3CsCl-NiCl ₂	17,5	0,2	RbBr-SrBr ₂	6,8	-1,9
2CsO-MnCl ₂	5,7	-0,1	RbBr-2SrBr ₂	8,1	-0,1
3CsO-LaCl ₃	15,9	0,2	2RbBr-BaBr ₂	8,0	-0,1
3CsO-NdCl ₃	14,9	0,3	2CsCl-ZrCl ₄	10,1	-0,8
KCl-FeCl ₃	14,0	1,7	CsBr-CdBr ₂	8,4	-0,1
3KCl-PrCl ₃	19,8	-0,6	2CsBr-CdBr ₂	8,8	-0,1
KCl ₂ -EuCl ₂	15,0	-0,3	3CsF-TiF ₄	15,4	-0,6
KCl ₂ -QdCl ₂	27,9	0,2	2CsBr-BaBr ₂	7,5	-0,9
3KCl-VCl ₃	15,1	0,1	KBr-2SrBr ₂	8,4	-0,9
KCl-3DyCl ₃	23,1	0,1	3KCl-ErCl ₃	14,6	-0,2

По уравнению (13) рассчитаны значения энтальпии плавления 73 двойных галогенидов, их сравнение с экспериментальными данными позволило нам определить величины ошибок – $\delta^{нт}$. Результаты расчетов для некоторой части рассмотренных соединений приведены в таблице 5. Используя значения $\delta^{нт}$ по уравнению (10), определена вероятная ошибка – $\delta^{нт}$, рассчитанных из уравнения (13) величин энтальпии плавления двойных галогенидов, что составляет $\pm 0,5q$ ккал/моль; q , как и в предыдущем случае, общее число атомов в соединениях.

რთული იონური კრისტალების დნობის ენთალპიის
განსაზღვრის ინკრემენტული მეთოდი

რ ე ზ ი უ მ ე

საცნობარო ლიტერატურაში მოყვანილი ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე ბინარული იონური კრისტალების, ორმაგი ოქსიდებისა და ორმაგი ჰალოგენიდებისათვის შემოთავაზებულია მათი დნობის ენთალპიის (ΔH_f) ახალი საანგარიშო მეთოდი. საკვლევი ნაერთების მდგენელი ანიონებისა და კათიონების დნობის ინკრემენტების ემპირიული შერჩევის გზით ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა სიძიებელი ფუნქცია განსაზღვროთ თერმოდინამიკური ფაქტორებისათვის მისაღები სიზუსტით, კერძოდ კი $\pm 0,5$ კკალ/გ·ატომი ზღვრებში.

D. TSAGAREISHVILI, G. GVELESIANI,
N. NADIRADZE, A. NADIRADZE

AN INCREMENT METHOD FOR THE CALCULATION OF THE
ENTHALPY OF MELTING OF COMPLEX IONIC CRYSTALS

S u m m a r y

On the basis of the experimental data cited in the reference books for the double ionic crystals, double oxides and double haloids a new method for the calculation of their melting enthalpy (ΔH_f) has been suggested. By the empirical selection of the melting increments of anions and cations composed of these compounds we may define the sought function with the accuracy of $\pm 0,5$ cal/g·atom, acceptable for thermodynamic calculation.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *А. Уббелоде*. Плавление и кристаллическая структура, М: Мир, 1969.
2. *J. C. Sleiter*. Introd. to Chem. Physics, N.Y., 1939.
3. *J. Y. Gilvarry*. Phys. Rev., 102, 308, 156.
4. *Д. Ш. Цагарейшвили*. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, Тбилиси: Мецნიერება, 1977.
5. *И. Б. Бараташвили, Д. Ш. Цагарейшвили, Д. И. Багдаваძე, И. Н. Дашиანი*. Научные труды Грузинского Политехнического Института. Металлургия черных металлов, № 15 (327) Тбилиси, ГПИ, 1987, с. 29-31.
6. Термические константы веществ (под ред. В.П.Глушко), М.: ВИНТИ, вып. 10, 1965-1981 гг.
7. *О. Кубашевский, С. Б. Олкокк*. Металлургическая термохимия, М.: Металлургия, 1982.
8. *И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев*. Справочник по математике, М.: Гостехиздат, 1967.



УДК 543.544

Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, Н. В. ПИРЦХАЛАВА,
М. А. ДЗАГАНИЯ, М. Г. ЗАУТАШВИЛИ, М. Т. ТУРМАНИДЗЕ

ОПТИМИЗАЦИЯ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВНЫХ ГАЗОВ-НОСИТЕЛЕЙ

Роль подвижной фазы в газовой хроматографии раньше оценивалась следующим образом. Считалось, что назначение подвижной фазы, вернее газа-носителя, в газовой хроматографии состоит в переносе анализируемой смеси вдоль слоя неподвижной фазы и не оказывает влияния на процесс хроматографического разделения.

В жидкостной хроматографии, наоборот, эффективность и разделительная способность хроматографической колонки, в основном, определяются природой соединений, входящих в состав подвижной фазы [1].

Однако в последнее время взгляд на роль газа-носителя в процессах хроматографического разделения изменился. Работами [2, 3] показано, что в зависимости от природы газа-носителя в значительной мере может изменяться симметричность кривых разделения, время анализа, эффективность хроматографических колонок. Так, с увеличением молекулярного веса газов, используемых в качестве газа-носителя, пики на хроматограмме разделяемых компонентов становятся более симметричными, а также сокращается время анализа. Авторы работы считают, что в этом случае газ-носитель выполняет не только роль элюента, но и вытеснителя [4].

В научной литературе имеется ряд статей, описывающих применение паров летучих соединений в качестве подвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии. Это сводится к применению паров воды, а также различных органических растворителей, которыми насыщается газ-носитель. Установлено, что такая модификация газа-носителя положительно сказывается на процесс хроматографического разделения [5].

Наряду с ролью транспортирующего агента органические элюенты и добавки могут выполнять следующие "активные функции": 1) блокирование активных центров твердых носителей (полярные элюенты) с получением симметричных зон полярных сорбатов; 2) адсорбцию на поверхности адсорбента и образование жидкого слоя, изменяющего коэффициент распределения сорбата в системе подвижная фаза – сорбирующая среда, следовательно и величину удерживания (обычно в сторону уменьшения); 3) растворение в неподвижной жидкости и образование бинарной неподвижной фазы, состав которой определяет удерживание

сорбатов; 4) сдвиг фазового равновесия сорбата в системе подвижная фаза – сорбирующая среда вследствие неидеальной подвижной фазы (наиболее сильно это проявляется при повышении давления); 5) образование с нелетучими веществами (в частности с металлами) летучих производных, которые могут транспортироваться вдоль колонки; 6) повышение, в некоторых случаях чувствительности детекторов к анализируемым веществам [5].

Применение паров растворителей в качестве добавки к газу-носителю ускоряет хроматографический анализ. Однако, в каждой из этих работ причина ускорения анализа трактуется по-разному.

Так в работах [6-8] предполагается, что пары летучих растворителей образуют пленку жидкой фазы, слабо взаимодействующую с анализируемыми компонентами и поэтому ускоряющую их выход из колонки.

В другой работе [9] предполагается, что при определенных условиях пары растворителя (воды) не образуют жидкой пленки, а лишь временно модифицируют сорбент, что и ускоряет анализ.

Кроме этих предположений о влиянии паров летучих растворителей на хроматографические процессы в колонках, существует еще одно мнение, заключающееся в том, что уменьшение времени выхода некоторых анализируемых компонентов связано с увеличением растворимости их в подобной газовой фазе [8]. Отсутствие единого мнения по этому вопросу не дает возможности прийти к конкретному выводу о влиянии паров летучих растворителей на процессы, протекающие в колонке в газо-жидкостной хроматографии [10].

Применение пористых синтетических цеолитов взамен других известных адсорбентов (силикагеля, активной окиси алюминия) позволяет в ряде случаев существенно улучшить показатели процесса хроматографирования, а также осуществить адсорбционное разделение некоторых сложных смесей, которые не разделяются с достаточной эффективностью другими известными методами [11].

В данной работе изучено хроматографическое разделение смеси предельных углеводородов с использованием инертного газа-носителя (N_2) с добавкой паров органических соединений (этанол, пропанол) на поверхностно-слоистых адсорбентах синтетические цеолиты: NaX + целит-545; CaX + целит-545; NaY + целит-545; CaY + целит-545.

Хроматографические исследования осуществлялись на хроматографе марки ЛХМ 8МД, мод. 3, длина колонки – 1 м, диаметр – 3 мм. Температура колонки – $250^{\circ}C$, температура испарителя – $300^{\circ}C$. Детектор – катарометр, режим работы – изотермический.

Модельной системой служили C_5 - C_{12} предельные углеводороды. Указанные выше условия эксперимента были подобраны исходя из следующих обстоятельств:

Разделение тяжелых углеводородов на начальных колонках, заполненных цеолитами, затруднено даже при высоких температурах ввиду того, что адсорбция C_5 - C_{12} углеводородов на этих цеолитах высока и



характеризуется значительными временами удерживания. Использование цеолитов в варианте поверхностно-слоистых сорбентов способствует повышению эффективности колонки. Сорбционные процессы в таких сорбентах протекают не во всем объеме зерна, а в основном в поверхностном слое небольшой глубины. Однако и при высоких температурах времена удерживания элюируемых соединений высоки, и пики на хроматограммах получаются сильно размытыми. Поэтому нами в качестве активного газа-носителя был использован азот, насыщенный парами этанола и пропанола.

В таблицах 1-4 представлены времена удерживания (t_r), коэффициенты асимметрии (K_a) и число теоретических тарелок (N) для отдельных компонентов на колонках с поверхностно-слоистыми сорбентами (NaX, CaX, NaY и CaY, нанесенных на твердый носитель целит-545) при использовании газа-носителя азота с добавкой в одном случае паров этанола и паров пропанола – во втором случае. Эксперимент проводился как при расходе газа-носителя 50 мл/мин, так и при – 100 мл/мин, с целью выявления оптимального расхода газа-носителя. Установлено, что влияние скорости газа-носителя на процессы, рассматриваемые ниже, весьма существенно.

Вероятно при низкой скорости газа-носителя (N_2) концентрация органического соединения наиболее максимальна, и они, попадая в колонку с цеолитом, успевают осесть на его поверхность, образуя тонкую сорбционную пленку, на которой в последующем происходит разделение анализируемых веществ. При повышенной же скорости газа-носителя пары органических соединений в меньшей степени экранируют активные центры цеолита, и они вносят определенный вклад в процесс разделения анализируемых компонентов, что, по всей вероятности, приводит к повышению времен удерживания отдельных компонентов, так и к увеличению асимметрии хроматографических зон.

Следует отметить, что на всех исследуемых образцах додекан и ундекан элюируются ранее декана. По-видимому, это связано с удлинением цепочки углеводородов, которые лишены возможности прочно адсорбироваться на поверхности цеолитов и, в отличие от газ-жидкостной хроматографии, вымываются не в корреляции с температурами кипения.

На Ca-формах цеолита типа X и Y времена удерживания несколько занижены, чем на соответствующих натриевых формах. По-видимому пары этанола и пропанола на Ca-формах экранируют активные центры цеолита, лишая их возможности участвовать в процессе разделения. В этом случае разделение происходит по принципу близкому газ-жидкостной хроматографии. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что степень асимметрии хроматографических зон всех компонентов на этих образцах уменьшается (табл. 1-4).

Более симметричные пики разделения получаются при использовании в качестве добавки к газу-носителю паров пропилового спирта, что, по всей вероятности вызвано тем, что этот спирт выполняет не только роль элюента, но действует как вытеснитель.

Время удерживания (t_R , с), коэффициенты асимметрии (K_a), числа теоретических тарелок (N) для отдельных компонентов на сорбенте цеолит NaX (в поверхностно-слойном варианте). Газ-носитель азот с добавлением паров этанола и пропанола

Сорбат	N_2						$N_2 + C_2H_5OH$						$N_2 + C_3H_7OH$					
	t_R		K_a		N		t_R		K_a		N		t_R		K_a		N	
	Расход газа-носителя, мл/мин																	
	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
пентан	133	130	1,30	1,28	128	133	29	35	0,72	0,69	152	150	23	30	0,74	0,72	157	155
гексан	384	380	1,40	1,30	238	244	54	57	0,67	0,64	294	298	42	46	0,68	0,67	298	294
циклогексан	509	303	1,50	1,40	455	460	57	60	0,65	0,63	513	509	50	53	0,67	0,65	518	515
гептан	1410	1407	0,40	0,44	564	570	84	88	0,64	0,62	622	620	70	74	0,66	0,64	630	627
октан	3638	3625	0,36	0,40	673	676	153	157	0,60	0,58	725	723	150	155	0,64	0,60	733	731
н-но-октан	-	-	-	-	-	-	174	176	0,57	0,54	735	730	170	173	0,60	0,58	740	738
нонан	-	-	-	-	-	-	232	235	0,55	0,52	744	740	227	230	0,57	0,55	753	750
декан	-	-	-	-	-	-	240	243	0,53	0,50	820	815	238	240	0,55	0,52	830	828
додекан	-	-	-	-	-	-	239	241	0,50	0,48	855	853	237	239	0,52	0,50	873	870
ундекан	-	-	-	-	-	-	236	240	0,47	0,44	874	870	233	238	0,50	0,48	910	904

Время удерживания (t_R , с), коэффициенты асимметрии (K_a), числа теоретических тарелок (N) для основных компонентов на сорбенте цеолиз NaY (в порово-слоистом варианте). Газ-носитель азот с добавками пропана и этанола и пропанола

Сорбент	N_2						$N_2 + C_2H_5OH$						$N_2 + C_3H_7OH$					
	t_R		K_a		N		t_R		K_a		N		t_R		K_a		N	
	Расход газа-носителя, мл/мин																	
	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
бензол	130	127	1,40	1,25	122	128	26	33	0,70	0,67	147	144	21	27	0,73	0,70	150	148
толуол	347	344	1,50	1,40	233	239	49	52	0,66	0,63	286	283	38	40	0,68	0,65	290	287
циклогексан	202	198	1,60	1,50	447	450	52	56	0,64	0,60	488	485	44	48	0,66	0,64	510	504
гептан	1394	1390	0,37	1,40	555	558	81	85	0,60	0,57	614	609	61	65	0,63	0,60	620	618
октан	3640	3637	0,35	1,38	666	669	151	155	0,57	0,55	717	713	100	106	0,60	0,57	725	723
н-нонан	-	-	-	-	-	-	171	173	0,55	0,53	728	725	107	109	0,57	0,55	732	729
декан	-	-	-	-	-	-	229	233	0,53	0,50	733	727	139	142	0,55	0,53	744	740
додекан	-	-	-	-	-	-	237	240	0,50	0,48	814	804	173	177	0,53	0,50	823	817
тетрадекан	-	-	-	-	-	-	237	239	0,48	0,46	843	840	173	176	0,50	0,48	865	860
гексадекан	-	-	-	-	-	-	234	237	0,45	0,43	867	863	143	147	0,48	0,46	902	896

Время удерживания (t_R , с), коэффициенты асимметрии (K_a), числа теоретических тарелок (N) для отдельных компонентов на сорбенте цеолит CaX (в поверхностно-слойном варианте). Газ-носитель азот с добавлением паров этанола и пропанола

ЭНПБЭЭЭЭЭЭ
ЭЭЭЭЭЭЭЭЭЭ

Сорбат	N_2						$N_2 + C_2H_5OH$						$N_2 + C_3H_7OH$					
	t_R		K_a		N		t_R		K_a		N		t_R		K_a		N	
	Расход газ-носителя, мл/мин																	
	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
пентан	136	132	1,20	1,10	135	138	27	33	0,75	0,73	164	160	22	27	0,77	0,75	167	165
гексан	389	385	1,30	1,20	248	251	47	50	0,70	0,67	312	308	40	44	0,74	0,72	318	314
пентан-этан	312	306	1,40	1,30	465	468	51	55	0,67	0,64	523	520	46	50	0,71	0,70	535	530
гептан	1415	1410	0,50	0,55	570	575	79	83	0,65	0,63	628	625	67	70	0,70	0,68	643	640
октан	3642	3630	0,40	0,44	680	684	125	130	0,63	0,60	738	734	103	107	0,67	0,66	754	751
газ-октан	-	-	-	-	-	-	168	173	0,60	0,57	744	740	122	128	0,65	0,63	760	757
нонан	-	-	-	-	-	-	175	179	0,57	0,55	758	753	135	140	0,64	0,62	778	775
декан	-	-	-	-	-	-	237	240	0,55	0,53	824	820	235	238	0,60	0,57	838	830
додекан	-	-	-	-	-	-	236	250	0,52	0,50	873	870	192	195	0,57	0,55	906	903
тетрадекан	-	-	-	-	-	-	215	218	0,50	0,48	915	909	158	164	0,55	0,52	928	920

Время удерживания (t_R , с), коэффициенты асимметрии (K_a), число теоретических тарелок (N) для 10-компонентной смеси углеводородов на сорбенте цеолит СаУ (в поверхностно-слоистом варианте). Газ-носитель азот с добавлением (10%) этанола и пропанола

Сорбат	N_2						$N_2 + C_2H_5OH$						$N_2 + C_3H_7OH$					
	t_R		K_a		N		t_R		K_a		N		t_R		K_a		N	
	Расход газ-носителя, мл/мин																	
	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
пентан	125	120	1,30	1,20	125	130	25	30	0,73	0,70	150	148	19	25	0,75	0,73	155	152
гексан	343	338	1,40	1,30	235	244	30	34	0,67	0,65	289	285	25	32	0,70	0,67	294	290
циклогексан	195	190	1,50	1,40	450	453	34	39	0,65	0,63	490	487	28	35	0,67	0,65	513	507
гептан	1385	1380	0,44	0,47	558	560	51	64	0,63	0,60	615	612	46	59	0,63	0,63	625	623
октан	3635	3625	0,38	0,40	668	671	70	81	0,60	0,57	720	718	64	69	0,63	0,60	728	726
н-но-октан	-	-	-	-	-	-	74	87	0,57	0,55	732	727	68	74	0,60	0,57	735	730
нонан	-	-	-	-	-	-	100	145	0,55	0,53	738	730	93	125	0,57	0,55	747	743
декан	-	-	-	-	-	-	151	196	0,52	0,50	818	807	139	207	0,55	0,53	827	820
додекан	-	-	-	-	-	-	142	180	0,50	0,48	848	843	135	172	0,53	0,50	868	863
ундекан	-	-	-	-	-	-	135	157	0,48	0,46	871	868	130	151	0,50	0,48	905	900

Эффективность колонки при переходе от обычного газа-носителя (в нашем случае азота) повышается к использованию в хроматографических процессах "активных" газ-носителей (азота, насыщенного парами этилового и пропилового спиртов) (табл. 5). Причем это повышение более четко сказывается для системы $N_2 + C_3H_7OH$, чем для $N_2 + C_2H_5OH$.

При этом эффективность колонки, определенная по сравнительно легкому углеводороду (C_5H_{12}), значительно повышена (в среднем на 19-24%), чем эффективность колонки, определенная по более тяжелому углеводороду (C_8H_{18}) в среднем на 8-9%.

Таблица 5

Изменение (повышение) эффективности колонки (в %) при переходе от обычного газа-носителя (N_2) к активным газ-носителям (азота, насыщенного парами этилового и пропилового спирта)

Тип набивной колонки	Хроматографируемые соединения			
	пентан		октан	
	$N_2 + C_3H_7OH$	$N_2 + C_3H_7OH$	$N_2 + C_2H_5OH$	$N_2 + C_2H_5OH$
NaX + тв. носитель	19	22	8	9
NaY + тв. носитель	20	23	8	9
CaX + тв. носитель	21	24	9	11
CaY + тв. носитель	20	24	8	9

Эффективность практически мало зависит от типа набивки хроматографической колонки, хотя природа кагиона цеолита оказывает незначительное влияние на этот параметр.

Так, эффективность хроматографической колонки (N) возрастает на цеолите типа X при переходе от натриевой к кальциевой форме в случае добавки к газу-носителю паров этилового спирта в среднем всего на 2,7%, а пропилового спирта – на 3,3%. На цеолитах типа Y, в случае этилового спирта – на 0,7%, а пропилового спирта – на 0,9% соответственно. Эффективность же хроматографической колонки, заполненной CaX цеолитом, выше по сравнению с CaY цеолитом, соответственно, в среднем на 4%, и 4,5%.

В таблицах 6-7 приведены коэффициенты разделения (Kp) отдельных бинарных смесей и критерии равномерности разделения (Δ) для многокомпонентной модельной смеси на поверхностно-слоистых сорбентах: CaX, CaY (табл. 7) и NaX, NaY (табл. 6) при оптимальном расходе газа-носителя (50 мл/мин).

Для всех вариантов коэффициент разделения бинарных смесей предельных углеводородов возрастает при использовании в качестве добавки к газу-носителю паров пропилового спирта по сравнению с использованием паров этанола. С увеличением молекулярного веса компонентов разделяемых бинарных смесей коэффициенты разделения уменьшаются. Коэффициенты разделения одних и тех же пар соединений при переходе от этанола к пропанолу повышаются, максимальны для образца CaX и несколько понижены для образца CaY.



Коэффициент разделения (K_p) отдельных бинарных пар и критерии равномерности ($\bar{\Delta}$) разделения многокомпонентной модельной смеси на цеолитах NaX + целлит-545 и NaY + целлит-545 при использовании газа-носителя – азот с органическими элементами: этанол и пропанол ($V_{\text{газ}} = 50$ мл/мин)

Газ-носитель	Бинарная смесь	K_p		Модельная смесь	$\bar{\Delta}$	
		NaX + целлит-545	NaY + целлит-545		NaX + целлит-545	NaY + целлит-545
$N_2 + C_2H_5OH$	пентан + (гексан + циклогексан)	0,70	0,60	пентан + (гексан + циклогексан) + гептан + октан + н-но-октан + нонан + undecan + (додекан + декан)	0,19	0,15
	(гексан + циклогексан) + гептан	0,30	0,20			
	гептан + октан	0,50	0,37			
	октан + н-но-октан	0,44	0,27			
	н-но-октан + нонан	0,35	0,30			
	нонан + undecan	0,20	0,15			
$N_2 + C_3H_7OH$	undecan + (додекан + декан)	0,19	0,10	пентан + гексан + циклогексан + гептан + октан + н-но-октан + нонан + undecan + (додекан + декан)	0,23	0,17
	пентан + гексан	0,73	0,70			
	гексан + циклогексан	0,50	0,47			
	циклогексан + гептан	0,57	0,40			
	гептан + октан	0,60	0,55			
	октан + н-но-октан	0,50	0,44			
	н-но-октан + нонан	0,47	0,35			
	нонан + undecan	0,30	0,25			
undecan + (додекан + декан)	0,27	0,20				

Коэффициент разделения (K_p) отдельных бинарных пар и критерии равномерности (Δ) разделения для многокомпонентной модельной смеси на цеолитах CaX + цеолит-545 и CaY + цеолит-545 при использовании газа-носителя азот с органическими элюентами: этанол и пропанол ($V_{\text{гн}} = 50$ мл/мин)

06106320
303000000000

Газ-носитель	Бинарная смесь	K_p		Модельная смесь	Δ	
		CaX + цеолит-545	CaY + цеолит-545		CaX + цеолит-545	CaY + цеолит-545
$N_2 + C_2H_5OH$	пентан + гексан	0,80	0,73	пентан + гексан + циклогексан + гептан + октан + н-но-октан + нонан + ундекан + додекан + декан	0,22	0,17
	гексан + циклогексан	0,70	0,66			
	циклогексан + гептан	0,63	0,47			
	гептан + октан	0,50	0,40			
	октан + н-но-октан	0,47	0,30			
	н-но-октан + нонан	0,40	0,33			
	нонан + ундекан	0,37	0,27			
	ундекан + додекан	0,35	0,20			
додекан + декан	0,55	0,15				
$N_2 + C_3H_7OH$	пентан + гексан	0,85	0,75	пентан + гексан + циклогексан + гептан + октан + н-но-октан + нонан + ундекан + додекан + декан	0,26	0,19
	гексан + циклогексан	0,77	0,65			
	циклогексан + гептан	0,75	0,50			
	гептан + октан	0,67	0,44			
	октан + н-но-октан	0,50	0,37			
	н-но-октан + нонан	0,47	0,33			
	нонан + ундекан	0,43	0,30			
	ундекан + додекан	0,40	0,24			
додекан + декан	0,60	0,20				



На образцах NaX и NaY значения коэффициентов разделения бинарных смесей более низкие по сравнению с CaX и CaY. Объем для цеолита типа X ($V=0.50 \text{ см}^3/\text{см}^3$) несколько больше, чем у цеолита типа Y ($V=0.48 \text{ см}^3/\text{см}^3$), и в то же время катионная плотность в цеолите типа X выше, по сравнению с цеолитом типа Y.

Анализ данных табл. 6, 7, где также представлены критерии равномерности разделения (Δ) многокомпонентных систем, показал, что при использовании в качестве добавки паров пропилового спирта происходит разделение десятикомпонентной системы, в то время как при использовании этанольной добавки разделяются лишь девять компонентов. Следует также отметить, что на кальциевых формах цеолитов значения критериев разделения многокомпонентных систем (Δ) несколько выше, чем на соответствующих натриевых формах, причем в большей мере это проявляется в случае насыщения газа-носителя парами пропилового спирта. Наблюдается определенная коррелляция между величинами коэффициентов разделения (K_p) и критерием равномерности разделения (Δ).

Таким образом, следует предположить, что насыщение газа-носителя парами органических соединений при использовании их в качестве элюента в газо-адсорбционной хроматографии приводит к образованию на поверхности цеолитов тонкого слоя жидкости (некоторое подобие ГЖХ), а также действует как вытеснитель, что в конечном итоге повышает эффективность хроматографической колонки за счет повышения симметричности кривых разделения и сокращения времени анализа. При этом большое значение имеет скоростной режим проведения эксперимента.

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

Поступило 17.11.2003

ლ. ეპრიკაშვილი, ნ. შირცხალავა, მ. ძაბანია,
მ. ზაუტაშვილი, მ. თურმანიძე

ამტიური აირ-მატარებლების გამოყენებით აირ-აღსორბციული ჰრომატოგრაფიის ოპტიმიზაცია

რეზიუმე

შასწავლილია ნაგერი ნაწმირწყალბადების ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფის ინერტულ აირ-მატარებელზე (N_2) ორგანული ნაერთების (ეთანოლი, პროპანოლი) ორთქლის დანამატების გამოყენებით ზედაპირულ-ფენოვან აღსორბენტებზე: სინთეზური ცეოლითები: NaX + ცელიტი-545, CaX + ცელიტი-545, NaY + ცელიტი 545.

ნაპოვნია, რომ აირ-მატარებლის ორგანული ნაერთების ორთქლით გაჯერება და მათი აირ-აღსორბციულ ქრომატოგრაფიაში ელუენტებად გამოყენება, იწვევს ცეოლითების ზედაპირზე სითხის თხელი ფენის წარმოქმნას და მოქმედებს როგორც გამომძევეელი, რაც საბოლოო ჯამში ზრდის ქრომატოგრაფიული სეექტის ეფექტურობას. ამასთან დიდი მნიშვნელობა აქვს ექსპერიმენტის ჩატარების სიჩქარის რეჟიმს.

OPTIMIZATION OF GAS-ADSORPTION CHROMATOGRAPHY WITH USE ACTIVE CARRIER-GAS

Summary

The article deals with the fact that saturation of a carrier-gas with organic liquid vapours our case nitrogen saturated with ethyl or propyl alcohol vapours positively affects the character of chromatographic process. With proper optimal selection of the speed of such carrier-gas separation of hydrocarbons on the column filled up with synthetic zeolites X and Y types, in Na and Ca forms decreases the retention time of these compounds and asymmetry peak are observed on the chromatogram. However with comparatively high rates the increase in retention time individual compounds of and asymmetry of peaks is displayed instead of the decrease in these indices, as is observed in gas-liquid chromatography. According to the authors this is due to the fact that carrier-gas "activators" fail to bind firmly to the surface of the adsorbent and to screen the active centre that interacts with the components of the divisible mixture causing its slow elution from the chromatographic column. It was also found out that the type and cation forms of zeolites affect the character of separation. Determination of the separation coefficient of binary mixtures and the criteria for uniformity of separation of multi-component systems, show that when using propyl alcohol as and activator separation of the mixture saturated with hydrocarbons occurs better than when using ethyl alcohol. This is caused by the fact that the carrier-gas acts not only as an eluent but also as a displacer.

The efficiency of the chromatographic column defined according for pentane also increases with passing from nitrogen to the mixture of nitrogen-ethyl alcohol by 21% and from nitrogen to propyl alcohol by 24%.

საზოგადოებრივი ლიტერატურა - REFERENCES

1. *Стыскин Е. Л., Ицкисон Л. Б., Брауде Е. В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986, 287 с.
2. *Березкин В. Г., Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Надирадзе Н. А.* Известия АН ГССР, сер. хим., 1983, т. 9, 4, с. 285-288.
3. *Andronikashvili T. G., Berezkin V. G., Laperashvili L. Ya., Nadiradze N. A.* J. Chromatogr., 1984, v. 288, p. 95-103.
4. *Andronikashvili T. G., Eprikashvili L. G., Dzaganian M. A., Zautashvili M. G.* Chromatographia, 1999, v. 50, 1/2, July, p. 57-60.
5. *Гарусов А. В., Вигдергауз М. С.* Успехи химии, 1977, т. XLVI, вып. 5, с. 928-943.
6. *Karger B., Hartkopf A.* Anal. Chem., 1968, 40, 1, p. 215.
7. *Нонака Акира.* Бунсэки Karaky, Japan, Anal., 1971, 20, 4, p. 416.
8. *Нонака Акира.* Бунсэки Karaky, Japan, Anal., 1971, 20, 4, p. 422.
9. *Tsuda Takao, Tokoro Nobuo, Jshil Daido.* J. Chromatogr., 1970, 46, 3, p. 241.
10. *Березкин В. Г., Казимов Э. А., Агаева М. Н.* Азербайджанский химический журнал, 1973, 1, с. 69-73.



А. Ш. АЛИЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСИСТЕМЫ $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛЬНОГО ФОТО АНОДА В ПРОЦЕССЕ ФОТОЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Для преобразования солнечной энергии в химическую основной проблемой является подбор анодных материалов для процесса фотоэлектролиза воды. Требования к фотоанодным материалам полностью сформулированы Ю. В. Плесковым [1]. Однако до сих пор использованные полупроводниковые материалы в качестве фотоанодов для электролиза воды не отвечают всем требованиям, предъявляемым к фотоанодам и обсуждаются пути преодоления этих трудностей и их решения [2-4].

Поэтому в данной работе обсуждается возможность использования полупроводниковых гетеросистем в качестве фотоанода для фотоэлектролиза воды, как модельная система, в частности $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$.

В данной работе исследовались следующие электроды: 1) титановые пластинки марки ВТ1-0 размером $10 \times 5 \times 0,5$ мм с приваренными к ним титановыми токоподводами, поверхность которых была покрыта пленкой из диоксида титана; 2) такие же пластинки, покрытые триоксидом вольфрама; 3) гетероструктуры типа $\text{Ti}/n\text{WO}_3/n\text{-TiO}_2$. Токопровод и нерабочую часть электродов изолировали стеклянным капилляром и эпоксидной смолой марки Д-6.

Для нанесения пленок TiO_2 на подложку и синтеза гетероструктуры использовалась методика, разработанная в [5]. Для нанесения пленок WO_3 на титановую подложку и создания гетероструктуры использовалась методика, указанная в работе [6].

Термообработка электродов проводилась при температуре 400°C на воздухе. Исследовались пленки TiO_2 и WO_3 толщиной $750\text{-}1000\text{\AA}$. Толщину пленок определяли методом Оже спектроскопии.

Электролитом служил раствор $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, приготовленный растворением соли марки ос. ч. в бидистиллированной воде.

Все электрохимические и фотоэлектрохимические эксперименты проводились в кварцевой ячейке. В качестве источника света служила лампа ДРШ-500 М. Спектральная зависимость фототока определялось на установке [7], которая включает в себя двойной монохроматор МДР-4, входящий в спектральную систему КСВУ-2, ПИ-50-1.1. Значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Температура электролита 20°C .

Исследование темновых анодных реакций не является характерным для полупроводников n -типа, но тем не менее при этом сравнения стационарных

потенциалов, установленных на оксидных полупроводниках и гетеросистеме, созданной на их основе, дает возможность предполагать, что гетеросистемы $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ не являются суммой двух полупроводников. Поскольку $E_{\text{сг}}^T$ для $n\text{-WO}_3$ равно $-0,3$ В, $E_{\text{сг}}^T$ для $n\text{-TiO}_2$ $0,22$ В, а для $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ $0,15$ В соответственно (рис. 1).

На рис. 1 представлены световые и темновые потенциодинамические поляризационные кривые на электродах из $n\text{-TiO}_2$, $n\text{-WO}_3$ и полупроводниковой гетеросистемы $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$.

Как видно из рис. 1, во всех случаях анодные потенциодинамические поляризационные кривые (при освещении) имеют вид, характерный для полупроводников n -типа, анодный фототок растет с увеличением анодной поляризации, а затем достигает насыщения.

Зависимость фототока от потенциала хорошо линейризуется в координатах $\lg \frac{i_A}{i_{\Pi} - i_A} - E$ (рис.2). Эта закономерность свидетельствует о том, что скорость анодного фотоэлектрохимического процесса определяется диффузией неосновных носителей заряда, генерированных светом. Совпадение величины анодного фототока для $n\text{-TiO}_2$ электрода и гетеросистемы $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$, по-видимому, связано с тем, что величина плотности анодного фототока для $n\text{-TiO}_2$ примерно на 2 порядка больше, чем $n\text{-WO}_3$ при одном и том же потенциале.

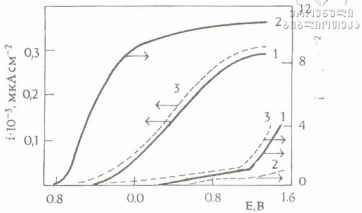


Рис. 1. Световые (1-3) и темновые (1'-3') потенциодинамические поляризационные кривые для электродов из $n\text{-TiO}_2$ (1, 1'), $n\text{-WO}_3$ (2, 2'), $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ (3, 3')

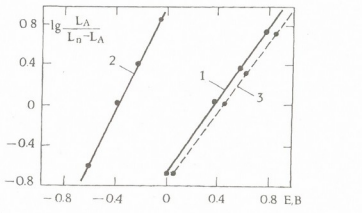


Рис. 2. Зависимость отношения $\lg \frac{i_A}{i_{\Pi} - i_A}$ от E для электродов $n\text{-TiO}_2$ (1), $n\text{-WO}_3$ (2), $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ (3)



Более отрицательный потенциал (-0,55 В) гетеросистем $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ относительно системы $n\text{-TiO}_2$ ($E_{\text{ст}} = -0,3$ В) объясняется тем, что при термической обработке гетеросистемы происходит взаимное легирование между компонентами.

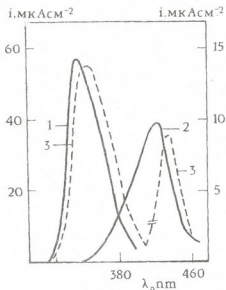


Рис. 3. Спектральная зависимость фототока (при одинаковом числе квантов) при потенциале $E=0,25$ В для электродов $n\text{-TiO}_2$ (1), $n\text{-WO}_3$ (2), $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ (3)

фотоанода эффективна для более длинноволновой области спектра и сохраняет коррозионную стойкость при электролизе водных растворов.

На рис. 3 показана спектральная зависимость фототока на электродах из $n\text{-TiO}_2$, $n\text{-WO}_3$ и гетеросистемы $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ при потенциале $E=0,25$ В. Как видно из рис. 3, $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ электрод поглощает свет с длиной волны меньше 400 нм, а $n\text{-WO}_3$ и $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ меньше 440 нм. Полученные 2 пика на спектрах $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ соответствуют максимумам $n\text{-WO}_3$ и $n\text{-TiO}_2$ и позволяют сделать вывод, что неосновные носители заряда, образованные в $n\text{-WO}_3$ при освещении гетеросистемы, достигают поверхности гетеросистемы через пленки $n\text{-TiO}_2$ и участвуют в фотоэлектрохимическом окислении молекулы воды на границе раздела фаз электрод-электролит.

В результате проведенных исследований можно утверждать, что по сравнению $n\text{-TiO}_2$, гетеросистема $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ в качестве фотоанода эффективна для более длинноволновой области спектра и сохраняет коррозионную стойкость при электролизе водных растворов.

Институт химических проблем
Национальной АН Азербайджана, г.Баку

Поступило 05.05.2004

Ճ. ԱԼՈՒՅՈՒ

ՄԵՏԱԼԱԿԱՆՏՐԱԿՏԱՆԻՍ ԿՐՈՇՆԻՏԱՏՅՈՒՆԻ ՄՈԴԵԼՆԵՐԻ ՄՈԹՈՏՆՈՒՄԻ ԵՎ ՄԻ ՖՈՏՈԿԱՏՈՒՄԻ ՆԱԽԵՐԱԴԵԳՄԵՏԱՐԱՍԻ Ն-ՎՕ₃/Ն-ՏԻՕ₂ ՄՍՏՎԱԾԼԱ

Ր. Ե. Մ. Մ. Մ.

Մեքսիկոյի Ն-ՎՕ₃, n-TiO₂ և n-WO₃/n-TiO₂-ի փոփոխականության լուծումը Na₂SO₄-ի 0,5 Ն խնամքում, քննարկվում է, որ 400°C-ზე տեղադրված լուծումների մեջ լուծված նախադեգմետարային ֆոտոքիմիական լուծումը n-WO₃/n-TiO₂ կոմպոզիցիայի լուծումը և փոփոխականության սպեկտրի տարբերությունները քննարկվում են, իսկ n-TiO₂

INVESTIGATION OF HETEROSYSTEM OF $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ AS A MODEL PHOTOANODE IN THE PROCESS OF WATER PHOTOELECTROLYSIS

Summary

Electrochemical and photoelectrochemical behaviour of $n\text{-WO}_3$, $n\text{-TiO}_2$ and $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ electrodes in the 0,5 n solution of Na_2SO_4 has been studied. It was established, that after thermal treatment the semiconductor heterosystem $n\text{-WO}_3/n\text{-TiO}_2$ was corrosion – resistant and efficient at 400°C for a longer wavelength spectral region than $n\text{-TiO}_2$.

ՆՈՇՈՂԵՐԵՐ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука. 1983, 312 с.
2. *Raul A. Kohl, Steven N. Frank, Allen J. Bard.* J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, pp. 225-229.
3. *Алиев А. Ш.* Азербайджанский химический журнал. 1999, 4, с. 43-45.
4. *Fu-Tai Lian, Chiang L. L., Levihe S. N.* J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, 2, pp. 342-345.
5. *Кулак А. И., Свиридов В. В., Щукин Г. Л.* Электрохимия, 1979. т. 15, 4, с. 538-540.
6. *Алиев Л. Ш., Гасанов К. С., Бабаев М. А.* -Защитные покрытия из оксида вольфрама для фотоанода при фотоэлектролизе воды. VI Всесоюзной совещание "Применение металлорганической соединений для получения неорганической покрытий". Горький., 1987, с. 138.
7. *Кориунов А. И., Золотовицкий Я. М., Бсндерский В. А.* Электрохимия. 1969. т. 6, с. 716-718.



УДК 541.183.66.093.6

Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, К. М. КВАРИАНИ, Т. Н. КОРДЗАХИЯ

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭРИОНИТА НА ЕГО АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Интерес к цеолитам как к селективным адсорбентам связан прежде всего с особенностями строения их каркаса и доступностью внутрикристаллического объема. Все природные цеолиты содержат молекулярную воду, которая существует в виде внутрикристаллической фазы. В природных цеолитах (шабазит, эрионит), имеющих промышленное значение, вода проявляет типичные свойства цеолитной воды. Кристаллографические параметры определены для цеолитов в гидратированном состоянии. Однако размеры и форма каналов при дегидратации могут изменяться вследствие искажения каркаса цеолитов и изменения структурных позиций компенсирующих катионов. Локализация катионов является важнейшим фактором, определяющим молекулярно-ситовые свойства цеолита. На сорбционные свойства цеолита сильное влияние оказывает ионный обмен, даже при небольших степенях обмена.

Большое внимание уделяется исследованию ионообменных свойств высококремнистых цеолитов: клиноптилолита и шабазита [1,2], в то время, как для эрионита эти показатели ограничены [3]. Большинство работ о ионообменных свойствах эрионита делают возможным рассмотреть этот цеолит как высокоэффективный природный сорбент для концентрирования и разделения крупных катионов, в особенности цезия [4].

Структура природного цеолита эрионита близка к структуре шабазита, но для эрионита характерен более широкий набор щелочных и щелочноземельных катионов:



Работая с образцом эрионита (шт. Орегон), Эберли [5] обнаружил, что на сорбционные свойства цеолита сильное влияние оказывает ионный обмен, даже при небольших степенях обмена. Исходный образец эрионита проявлял молекулярно-ситовые свойства; он адсорбировал нормальные парафины и практически не адсорбировал разветвленные, циклопарафиновые и ароматические углеводороды. Этот образец характеризовался значительной емкостью при сорбции $n\text{-C}_3$ и $n\text{-C}_6$, но при сорбции более тяжелых молекул $n\text{-C}_7$ емкость оказалась вдвое меньше. В этом отношении эрионит отличается от цеолитов с более широкими порами. Обмен катионов на ионы калия пренятствует адсорбции нормальных углеводородов и резко сокращает удельную поверхность, определенную по адсорбции азота.



Аналогичное уменьшение эффективных диаметров пор при обмене на ионы калия наблюдается для шабазита и синтетического цеолита А. Наблюдаемое уменьшение отчасти обусловлено тем, что ионный радиус калия (0,113 нм) больше, чем у натрия (0,095 нм). В то же время обмен на ионы кальция уменьшает общее число катионов, открывает каналы и увеличивает адсорбцию нормальных углеводородов. Эти результаты объясняют, почему образцы эрионита из разных месторождений имеют различные сорбционные свойства в зависимости от состава и локализации катионов в структуре. Ионы калия, расположенные в канкринитовых ячейках или гексагональных призмах, не должны оказывать заметного влияния на размеры окон в больших полостях.

В данной работе, по известной методике [6], путем ионного обмена были получены обогащенные ионами Na, K и Ca формы природного эрионита, которые использовались в качестве сорбентов-осушителей для обезвоживания системы: спирты C_2-C_5 – вода в динамических условиях. Исследования проводились на специально сконструированной установке проточного типа [1]. Из полученных изоплан рассчитывались следующие взаимосвязанные показатели: равновесная (a_p г/100г) и динамическая (a_d г/100г) адсорбционная активность насадки, длина зоны массообмена L_o (см) и $\tau_{пр}$ – время работы слоя сорбента до проскока (мин).

В таблицах 1 и 2 приведены экспериментальные данные динамики адсорбции воды на этих образцах, полученные при обезвоживании систем спирты C_2-C_5 нормального строения – вода и спирты C_3-C_5 изостроения – вода. Как видно из экспериментальных данных, использование образца природного эрионита для обезвоживании этилового спирта нецелесообразно.

Анализ полученных данных показывает, что при обезвоживании спиртов нормального строения наилучшей обезвоживающей способностью (по a_d и $\tau_{пр}$) отмечается кальциевая форма эрионита, затем следует калиевая и натриевая формы:

Са-Эрионит > К-Эрионит > Na-Эрионит > Эрионит.

Полученные экспериментальные данные возрастают с увеличением молекулярной массы спирта, но результаты несколько ниже, чем аналогичные показатели в случае шабазита. Вероятно, вместе с молекулярно-ситовым эффектом здесь имеет место и конкурентный механизм адсорбции.

При обезвоживании спиртов C_3-C_5 изостроения, как видно из таблицы 2, изучаемые образцы по обезвоживающей способности (по a_d и $\tau_{пр}$) располагаются в аналогичный ряд:

Са-Эрионит > К-Эрионит > Na-Эрионит > Эрионит.

Полученные адсорбционные показатели для изо-спиртов, в отличие от аналогичных показателей, полученных при обезвоживании нормальных спиртов на этих образцах, характеризуются более высокими значениями



Таблица 1

Адсорбционные показатели катионмодифицированных эрионитов по воде в системе спирт-вода (спирты C_2-C_3 нормального строения)

Температура регенерации адсорбционной колонки – 300 °С;
 длина слоя сорбента – 24 см;
 скорость потока жидкости – 1,5 см³/мин;
 температура адсорбционной колонки – 25 °С

Система	Этанол-вода (3,7%)				Пропанол-1-вода (3,5%)				Бутанол-1-вода (3,5%)				Пентанол-1-вода (3,1%)			
	a_2	a_p	I_{co}	τ_{mp}	a_3	a_p	I_{co}	τ_{mp}	a_4	a_p	I_{co}	τ_{mp}	a_5	a_p	I_{co}	τ_{mp}
Na-эрионит	-	-	-	-	2,5	3,9	18,0	11	2,6	4,7	34,3	12	2,1	4,2	11,2	13
Ca-эрионит	-	-	-	-	3,2	5,0	20,0	17	4,4	7,0	22,5	20	2,9	5,1	29,5	11
K-эрионит	-	-	-	-	2,4	3,8	18,5	11	3,5	6,0	20,1	16	2,9	4,2	12,3	15
Эрионит	-	-	-	-	2,3	3,7	19,4	10	2,4	4,4	37,1	12	2,5	4,6	32,0	11

Таблица 2

Адсорбционные показатели катионмодифицированных эрионитов по воде в системе спирт-вода (спирты C_2-C_3 изостроения)

Температура регенерации адсорбционной колонки – 300 °С;
 длина слоя сорбента – 24 см;
 скорость потока жидкости – 1,5 см³/мин;
 температура адсорбционной колонки – 25 °С

Система	Пропанол-2-вода (4,0%)				Бутанол-2-вода (4,3%)				Пентанол-2-вода (4,5%)			
	a_2	a_p	I_{co}	τ_{mp}	a_3	a_p	I_{co}	τ_{mp}	a_4	a_p	I_{co}	τ_{mp}
Na-эрионит	6,3	8,4	9,7	25	12,1	13,9	8,9	44	17,0	19,6	9,6	76
Ca-эрионит	8,7	10,8	10,8	32	21,2	22,2	11,1	79	20,7	22,5	6,2	96
K-эрионит	7,2	9,5	10,0	30	14,7	20,8	9,3	62	19,8	20,9	15,6	88
Эрионит	5,3	7,4	14,7	21	10,8	13,8	9,8	40	12,1	15,4	7,9	68



(в среднем, для изо-пропанола в 2-раза, бутанола-2 – 4,6, а для пентанола-2 – 6,8-раза). Как видно из экспериментальных данных, адсорбционные показатели возрастают с ростом молекулярной массы спирта; это подтверждает, что в процессе адсорбции превалирует молекулярно-ситовой эффект.

На основе проведенных экспериментов и полученных данных можно сделать следующие выводы:

- модифицированный катионами кальция эрионит отличается наилучшими показателями как для обезвоживания нормальных, так и для обезвоживания изо-спиртов.
- сорбенты по убыванию их осушающей способности можно расположить в следующей последовательности:

Ca-Эрионит > K-Эрионит > Na-Эрионит > Эрионит.

Исходя из представленных данных целесообразно использовать модифицированный природный эрионит для обезвоживания некоторых органических растворителей.

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

Поступило 25.09.2003

ლ. ეპრიკაშვილი, ჯ. კვარიანი, თ. კორძახია

**ერიონიტის კათიონური მოდიფიკაციის გავლენა მის
აღსორბციულ უნარზე**
რ ე ზ ი უ მ ე

გამოკვლეულია კათიონური მოდიფიკაციების გავლენა ბუნებრივი ერიონიტით C_2-C_5 ნორმალური და C_3-C_5 იზოაგებულების სპირტების გაუწყლოების პროცესის დინამიკაზე.

ნაჩვენებია, რომ კალციუმის იონებით მოდიფიკირებული ერიონიტი გამოირჩევა საუკეთესო მაჩვენებლებით როგორც ნორმალური, ასევე იზოაგებულების სპირტების გაუწყლოების შემთხვევაში.

დადგენილია, რომ განხილულ სისტემებში ეს ცელოთები ამჟღავნებენ განსხვავებული გამრობის უნარს, რომელიც დაკავშირებულია უშუალოდ ცელოთის მოლეკულურ-საბრუნვულ თვისებებთან, მათ სტრუქტურულ თვისებებებთან, აგრეთვე თვით გამსხნელის თვისებებთან.

L. EPRIKASHVILI, K. KVARIANI, T. KORDZAKHIA

**INFLUENCE OF CATION MODIFICATION OF ERIONITE
ON ITS ADSORPTION PROPERTIES**

S u m m a r y

The effect of cation modification of natural erionite on the dehydration process dynamics of normal (C_2-C_5) and iso- (C_3-C_5) alcohols is studied.

It is shown that erionite modified by Ca ions is distinguished by best indices for dehydration of normal and iso-alcohols.

It is established that in the considered systems these zeolites exhibit different drying ability, which is due to molecular-sieve properties of zeolites, their structural peculiarities as well as to solvent properties.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Андроникашвили Т. Г., Кордзахия Т. Н., Кахидзе Н. А., Гамкrelidze E. A., Эприкашвили Л. Г.* Азербайджанский нефтяной журнал, №3, 1998, с. 12.
2. *Эприкашвили Л. Г., Кахидзе Н. А., Кордзахия Т. Н., Андроникашвили Т. Г.* Материалы конференции “Производство и применение природных цеолитов”, 28-30 октября, 1999, Баку, с. 106-111.
3. *Gualtier A., Artioli G., Passaglia E., Bigi S., Viani A., and Hanson J. C.* Crystal Structure-crystal Chemistry Relationships in the Zeolites Erionite and Offretite. *Am. Miner.* 1998, v. 83, p. 590-606.
4. *Челищев Н. Ф., Володин В. Ф.* ДАН. СССР, т. 237, №1. 1977, с. 122.
5. *Eberly P. E.* *Amer. Miner.*, 1964, v. 49, p. 30-40.
6. *თ. კორძაძია.* სადოქტორო დისერტაცია, საქ. მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმის ინსტიტუტი, თბილისი, 2003.



УДК 543.544

Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, М. А. ДЗАГАНИЯ,
Н. В. ПИРЦХАЛАВА, М. Г. ЗАУТАШВИЛИ**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ
НА СИЛИКАЛИТЕ-1, МОДИФИЦИРОВАННОМ СОЛЯМИ
КАДМИЯ, ТАЛЛИЯ И СЕРЕБРА**

Одной из основных задач хроматографического исследования, как известно, является разделение соединений с близкими свойствами, которое определяется, главным образом, коэффициентом разделения. Коэффициент разделения предусматривает не только селективность колонки, которая определяется расстоянием между максимумами двух пиков, но и ее эффективностью, которая определяет ширину пика. Даже небольшое увеличение коэффициента селективности адсорбента, приводит к резкому уменьшению числа необходимых для данного разделения теоретических тарелок [1]. Ввиду того, что требуемое число теоретических тарелок примерно пропорционально времени разделения, то увеличение коэффициента селективности приводит к резкому уменьшению продолжительности анализа. Поэтому поиск и разработка селективных неподвижных фаз и адсорбентов привлекают внимание многих исследователей.

В этом аспекте является эффективным использование поверхностно-слойных сорбентов в газо-адсорбционной хроматографии. Этот метод позволяет разделить такие изомеры, разделение которых на объемных сорбентах не осуществимо.

Наиболее селективными неподвижными фазами являются фазы, действие которых основано на реакции комплексообразования разделяемых летучих соединений с нелетучими активным компонентом неподвижной фазы [2]. Комплексообразование является частным случаем химического взаимодействия, и поэтому использование комплексообразующих фаз является одним из примеров эффективного использования химических методов в газовой хроматографии. Селективность фаз этого типа является в отдельных случаях столь высокой, что она достаточна для разделения изомеров органических соединений и даже ядерных изомеров органических соединений [3,4].

Уникальными являются свойства цеолитов типа X, Y, L, оффретита, эрионита, модифицированных солями металлов. Использование таких адсорбентов в качестве суперселективных неподвижных фаз в газо-адсорбционной хроматографии, в значительной мере увеличивает разрешающую способность колонок [5,6]. Использование такого приема модифицирования неподвижных фаз для усиления их селективных свойств

можно разделить условно на две части: хроматография с использованием ионов серебра и хроматография с участием других металлов.

В связи с этим были предприняты попытки использовать соли кадмия, таллия и серебра для модифицирования силикалита-1 [7,8].

Результаты изучения разделительных свойств адсорбента – силикалита-1 как в исходной, так и в катионмодифицированных формах (Cd, Tl, Ag), представлены в данной работе. Как известно, силикалит-1 проявляет молекулярно-ситовые свойства к пара-изомерам и не адсорбирует о- и м-изомеры, которые с успехом разделяются на колонке НЖФ [9].

Силикалит использовался в варианте поверхностно-слоистого адсорбента, т. е. наносился в виде пудры на поверхность твердого носителя – хроматон N-AW [10].

Хроматографические исследования осуществлялись в изотермическом режиме на хроматографе марки ЛХМ 8МД, мод. 3, длина колонки – 0,5 м, диаметр 3 мм. Температура колонки менялась в диапазоне 200-250°С; соответственно менялась и температура испарителя. Детектор – пламенно-ионизаторный, в качестве газа-носителя использовался азот (расход 50 мл/мин).

В таблице 1 приведены параметры удерживания и коэффициенты асимметрии отдельных компонентов на исследованных образцах при оптимальной температуре хроматографической колонки.

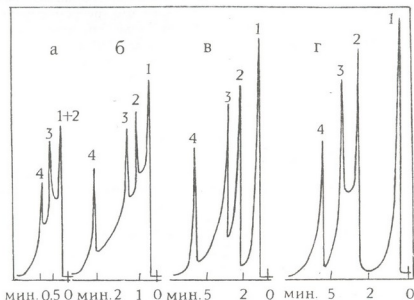


Рис. 1. Хроматограммы разделения п-изомеров. Наполнитель поверхностно-слоистый сорбент (силикалит-1 + хроматон N-AW) – исходная форма: а – исходная форма; б – Cd + исходная форма; в – Tl + исходная форма; г – Ag + исходная форма; 1 – п-кейлол; 2 – п-хлортолуол; 3 – п-дихлорбензол; 4 – п-нитротолуол

Время удерживания (t_R , с) и коэффициенты асимметричности (K_a) отдельных компонентов на исследованных образцах силикалита-1 ($T_K = 230^\circ\text{C}$)

Сорбат	Силикалит-1 + хроматон N-AW (исх. форма)		(Силикалит-1 + Cd) - хроматон N-AW		(Силикалит-1 + Tl) - хроматон N-AW		(Силикалит-1 + Ag) - хроматон N-AW	
	t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a	t_R	K_a
Бензол	35	0,77	44	0,72	75	0,67	82	0,64
Толуол	38	0,73	44	0,67	80	0,63	85	0,61
Этилбензол	50	0,70	52	0,64	120	0,60	128	0,57
О-ксилол	13	0,77	15	0,75	17	0,73	20	0,70
М-ксилол	15	0,75	17	0,70	19	0,67	22	0,65
П-ксилол	31	0,70	50	0,67	67	0,65	72	0,63
О-хлортолуол	15	0,75	17	0,73	22	0,70	25	0,67
М-хлортолуол	17	0,73	18	0,70	26	0,67	28	0,64
П-хлортолуол	46	0,67	65	0,65	129	0,64	141	0,60
О-дихлорбензол	19	0,70	28	0,67	30	0,63	35	0,61
М-дихлорбензол	17	0,67	26	0,65	28	0,60	31	0,57
П-дихлорбензол	68	0,65	75	0,63	197	0,57	209	0,55
О-нитротолуол	17	0,65	25	0,63	37	0,57	47	0,53
М-нитротолуол	17	0,65	26	0,63	39	0,57	50	0,54
П-нитротолуол	98	0,63	120	0,60	321	0,55	338	0,50

Как следует из табличных данных, время элюирования отдельных компонентов на катиономодифицированных образцах возрастают по сравнению с исходной формой, а асимметричность пиков на хроматограмме также возрастает в следующей последовательности.

Исх. ф. < Cd – исх. ф. < Tl – исх. ф. < Ag – исх. ф.

Увеличение параметров удерживания ароматических углеводородов на образцах силикалита-1, содержащих катионы кадмия, таллия и серебра, вероятно, следует связать с увеличением энергии дисперсионного и поляризационного взаимодействия этих катионов с молекулами ароматических углеводородов, тоже самое можно сказать об асимметричности кривых разделения.

Как видно из табличных данных, о- и м-изомеры исследуемых соединений элюируются одним пиком по сравнению с п-изомерами, для которых характерны более высокие времена удерживания на исследуемых образцах.

Если учесть размеры модифицирующих катионов Tl и Ag и распределение плотности заряда в этих ионах, то полученный ряд воздействия этих катионов на представленные в таблице 1 хроматографические характеристики вполне закономерен.



Что же касается катионов кадмия, то, вероятно, ввиду своего малого размера, он свободно проникает в глубь каналов силикалита и в меньшей степени взаимодействует с молекулами разделяемых веществ.

В таблице 2 приведены значения коэффициентов селективности и критериев разделения для отдельных пар компонентов, полученных при оптимальной температуре на колонках с исследуемыми адсорбентами. Критерий разделения и коэффициент селективности для каждой отдельной разделяемой пары компонентов возрастают при переходе от исходной формы изучаемого адсорбента к модифицированной.

Таблица 2

Коэффициенты разделения бинарных смесей (K_p) и коэффициенты селективности (K_s) на исследованных образцах

Бинарная смесь	Силикалит-1 + хроматон N-AW (исх. форма)		(Силикалит-1 + Cd) - хроматон N-AW		(Силикалит-1 + Tl) - хроматон N-AW		(Силикалит-1 + Ag) - хроматон N-AW	
	K_p	K_s	K_p	K_s	K_p	K_s	K_p	K_s
бензол-этилбензол	0,35	0,16	0,45	0,35	0,52	0,44	0,59	0,46
м-п-ксилолы	0,72	0,69	0,78	0,73	0,80	1,06	0,87	1,12
м-п-хлортолуолы	0,80	0,82	0,84	1,16	0,87	1,31	0,90	1,34
м-п-дихлорбензолы	0,78	0,70	0,80	1,18	0,84	1,38	0,87	1,48
м-п-нитротолуолы	0,85	1,28	0,87	1,39	0,90	1,48	0,92	1,57
п-ксилол-п-хлортолуол	0,00	0,09	0,26	0,20	0,83	0,62	0,87	0,65
п-хлортолуол-п-дихлорбензол	0,32	0,14	0,35	0,31	0,40	0,36	0,44	0,42
п-дихлорбензол-п-нитротолуол	0,50	0,36	0,62	0,42	0,75	0,46	0,80	0,48

Как показывают представленные в таблице 3 данные о приросте коэффициентов селективности и критериев разделения для отдельных пар компонентов при переходе от исходной формы образца к модифицированным (Cd, Tl, Ag), прирост коэффициента селективности происходит в значительно большей степени, чем прирост критерия разделения.

Таким образом, можно предположить, что улучшение разделительной способности хроматографических колонок с исследуемыми модифицированными адсорбентами в ряду: Исх. ф. < Cd - исх. ф. < Tl - исх. ф. < Ag - исх. ф. происходит, в основном, за счет повышения селективности адсорбентов.

Для оценки разделения смеси п-изомеров соединений в работе использовался критерий равномерности разделения (Δ). Величина Δ , характеризующая распределение пиков на хроматограмме, является для случая разделения многокомпонентной смеси аналогом коэффициента селективности [11].

Приrost коэффициента разделения бинарных смесей (K_p) и коэффициента селективности (K_c) на исследованных образцах

Бинарная смесь	Приrost в % на					
	Cd - исх. форма		Ti - исх. форма		Ag - исх. форма	
	K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c
бензол - этилбензол	22,3	54,3	32,7	63,6	40,6	65,2
m-ксилол - п-ксилол	4,8	5,5	10,0	34,9	17,3	38,4
m-хлортолуол - п-хлортолуол	4,7	29,3	8,1	37,4	11,2	38,8
m-дихлорбензол - п-дихлорбензол	2,5	40,6	7,2	49,3	10,3	52,7
m-нитротолуол - п-нитротолуол	2,3	7,9	5,6	15,6	7,6	18,5
среднее	7,3	27,5	12,7	40,2	17,4	42,7
p-ксилол - п-хлортолуол	-	55,0	68,6	85,5	70,2	86,2
p-хлортолуол - п-дихлорбензол	8,6	54,8	33,4	62,2	27,3	66,7
p-дихлорбензол - п-нитротолуол	19,3	14,3	20,0	21,7	37,5	25,0
среднее	13,9	41,4	40,7	56,5	45,0	59,3

В таблице 4 представлены значения критериев равномерности разделения п-изомеров при оптимальной температуре эксперимента на изученных образцах.

Таблица 4

Критерий равномерности разделения (Δ) многокомпонентных смесей п-изомеров производных бензола на исследованных образцах ($T_K=230^\circ\text{C}$)

Адсорбент	Модельная смесь	Критерий равномерности (Δ) разделения
Силикалит-1 + хроматон N-AW (исх. форма)	p-ксилол-(п-хлортолуол + п-дихлорбензол)-п-нитротолуол 3 комп.	0,24
(Силикалит-1 + Cd) - хроматон N-AW	p-ксилол - п-хлортолуол - п-дихлорбензол - п-нитротолуол 4 комп.	0,37
(Силикалит-1 + Ti) - хроматон N-AW	p-ксилол - п-хлортолуол - п-дихлорбензол - п-нитротолуол 4 комп.	0,44
(Силикалит-1 + Ag) - хроматон N-AW	p-ксилол - п-хлортолуол - п-дихлорбензол - п-нитротолуол 4 комп.	0,56

Как видно из представленных данных, модифицирование исходного силикалита-1 солями Cd, Ti и Ag значительно улучшает разделительную



способность и увеличивает молекулярно-ситовые свойства по отношению к п-изомерам.

Исследования показали, что силикалит-1, будучи селективным к пара-изомерам производных бензола, способен также разделять их, но лучше всего они разделяются на модифицированных образцах.

Таким образом, показано влияние модификации силикалита-1 катионами металлов, способных к специфическим взаимодействиям, на разрешающую способность хроматографической колонки. Установлено, что разрешающая способность хроматографических колонок, заполненных этими сорбентами, увеличивается в зависимости от природы модифицирующего катиона в следующей последовательности:

Силикалит-1 < Cd + силикалит-1 < Tl + силикалит-1 < Ag + силикалит-1.

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

Поступило 25.11.2003

ლ. ეპრიკაშვილი, მ. ძაგანია, ნ. ფირცხალავა, მ. ჯაუტაშვილი

**ზოგიერთი მოდელური სისტემის ქრომატოგრაფიული დაყოფა
კადმიუმის, თალიუმის და ვერცხლის გარიღებით
მოდიფიცირებულ სილიკალიტ-1-ზე**

რეზიუმე

შესწავლილია სილიკალიტი-1-ის დაყოფითი თვისებები, როგორც საწყის ასევე მის კათიონმოდირებული (Ca, Tl, Ag) ფორმებზე.

სილიკალიტი გამოყენებული იყო ზედაპირულ-ფენოვანი ადსორბენტის ვარიანტში.

ნაჩვენებია, რომ ადსორბენტი სილიკალიტი-1 სელექტურია ბენზოლის წარმოებულ პარა-იზომერების მიმართ და ამქვეყნებს დაყოფით თვისებებს, მაგრამ აღნიშნული ნაერთები უკეთესად იყოფა მოდიფიცირებულ ნიმუშებზე.

L. EPRIKASHVILI, M. DZAGANIA,
N. PIRTSKHALAVA, M. ZAUTASHVILI

**CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF SOME MODEL
SYSTEMS ON SALT CADMIUM, THALLIUM AND
SILVER-MODIFIED SILICALITE-1**

Summary

Separation properties of silicalite-1 both in the initial and cation-modified form (Cd, Tl, Ag) are studied.

Silicalite was used as a surface-layer adsorbent.

It is shown that the silicalite-1 adsorbent is selective in relation to para-isomers of benzene-derived and exhibits separation properties, but the above compounds are separated better on the modified samples.

ლიტერატურა – LITERATURA – REFERENCES

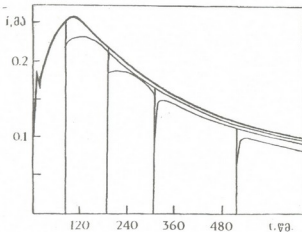
1. Гуха О. К., Янак Я. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1708-1727.
2. Андроникашвили Т. Г., Какриашвили Н. Д., Гогитидзе Н. М. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1989, т. 15, 1, с. 37-43.
3. Андроникашвили Т. Г., Цицишвили В. Г., Эприкашвили Л. Г., Долаберидзе Н. М., Зауташвили М. Г. Тезисы докладов II Западноукраинского симпозиума по адсорбции и хроматографии, Львов, 2000, с. 18-22.
4. Зауташвили М. Г., Эприкашвили Л. Г., Цицадзе Г. В., Куцава Н. А. Журнал хроматографического товариства, 2002, т. II, 4, с. 15-21.
5. Цицишвили В. Г., Андроникашвили Т. Г., Банас О. С., Стрильчук В. В. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1977, т. 3, 1, с. 22-28.
6. Цицишвили В. Г., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Осипова Н. А., Николина В. Н. Доклады АН СССР, 1973, т. 213, 6, с. 1371-1373.
7. Андроникашвили Т. Г., Градил Н. М., Гогитидзе Н. М., Швец Ф. Сообщ. АН ГССР, 1984, т. 115, 1, с. 97-100.
8. Wasik S. P., Tsang W. Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 1648.
9. Андроникашвили Т. Г., Эприкашвили Л. Г., Пирцхалава Н. В. Тезисы докладов IX Меж. конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбированной хроматографии, М., 2001, с. 158.
10. Andronikashvili T. G., Eprikashvili L. G., Eprikashvili Z. G. Chromatographia, 1997, v. 46, 3-4, Aug., p. 156-160.
11. Вигдергауз М. С. М.: Химия, 1978, 245 с.

ბ. ცაბარელი, შ. მახათაძე, ლ. ბაცანაძე

მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროდალექვის საწარმოების სტადიის კანონზომიერებანი

მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროქიმიური ზერხით მიღების პროცესისადმი დღემდე არსებული ინტერესი ერთის მხრივ აიხსნება ამ პროდუქციის გადამწვეტი მნიშვნელობით მანგანუმ-თუთიის სისტემის გაღებულ ელემენტების წარმოებისათვის, ხოლო მეორე მხრივ MnO_2 -ის ანოდური მიღების რეაქციის სირთულთ და წინააღმდეგობრივი მონაცემებით მისი მექანიზმის შესახებ.

ერთ-ერთ სადავო საკითხს, ჩვენი აზრით, წარმოადგენს პოტენციოსტატურ პირობებში Mn^{2+} იონთა შემცველ ხსნარებში გადაღებული i, t -მრუდების ფორმის ახსნა. ამ პირობებში მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროდზე გამოლექვის სიჩქარე პროცესის საწყის სტადიაზე თანდათანობით იზრდება, აღწევს მაქსიმუმს და შემდეგ მცირდება (ნახ. 1). პროცესის სიჩქარის დამუხრუჭებას სხვადასხვა ავტორები ხსნიან ცუდადგამტარი შუალედური პროდუქტის მყარფაზური დაქანგვით, რასაც ახლავს დადებითი ნაწილაკის დიფუზია მყარ ფაზაში ხსნარის მიმართულებით [1-4]. ყველაზე საფუძვლიანად ეს საკითხი განიხილება [3,4] ნაშრომებში. ავტორები თვლიან, რომ პირველად პროდუქტს წარმოადგენენ მანგანუმის (III) შუალედური ნაერთები, რომლებიც მიიღება Mn^{2+} იონების დაქანგვისას. ფენას, რომელიც წარმოიქმნება დიოქსიდის ზედაპირზე, ახასიათებს ფორიანობა და ცუდი გამტარობა. Mn^{2+} იონები დიფუზიას განიცდიან ამ ფენაში დიოქსიდის (რომელსაც გააჩნია კარგი გამტარობა) ზედაპირის საზღვრებისაკენ და ამ ზედაპირზე



ნახ. 1. $i-t$ დამოკიდებულება მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროგამოლექვისას ხსნარებიდან $2 \cdot 10^{-2}$ მოლ/ლ $MnSO_4 + 0.4$ მოლ/ლ H_2SO_4 , 0,8 ვ

ელექტროქიმიურად იქანგებიან შუალედურ პროდუქტამდე. შუალედური ნაერთი ელექტროქიმიურად (ან ქიმიურად) გარდაიქმნება დიოქსიდად. თუ შუალედური ნაერთის წარმოქმნის სიჩქარე აღემატება მისი დიოქსიდად გარდაქმნის რეაქციის სიჩქარეს, მაშინ მანგანუმის დიოქსიდის ზედაპირზე ცუდადგამტარი ფენის სისქე გაიზრდება. Mn^{2+} იონების დიფუზია გაძნელებულია, რაც გამოიწვევს გამტარუნარიან რეაქციის დამუხრუჭებას. იმ მომენტში,

როდესაც ცუდადგამტარი ფენის ფორმირებისა და მისი დიოქსიდად გარდაქმნის სიჩქარეები ერთმანეთს გაუტოლდება, ჯამური სიჩქარის შემცირება შეწყდება და დენი მაღლწევის სტაციონარულ სიდიდეს [3,4].

ზემოთ მოყვანილი მოდელიდან გამომდინარე ავტორებმა დენისა და დროს შორის ანალიტიკური თანაფარდობა გამოიყვანეს. მათი მონაცემებით გამოყვანილი გამოსახულება კარგად ეთანხმება ექსპერიმენტულ მონაცემებს. თუმცა თვითონვე აღნიშნავენ, რომ სტაციონარული დენის პოტენციალისაგან დამოუკიდებლობა არ თავსდება შემოთავაზებული თეორიის ჩარჩოებში.

მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროქიმიური გამოლევის რეაქციის დენის ვარდნის მიზეზის დაზუსტების მიზნით ჩვენს მიერ იყო ჩატარებული შემდეგი ექსპერიმენტი. პოტენციოსტატურ პირობებში ელექტროლიზის მსვლელობისას პერიოდულად ხდებოდა ელექტრული წრედის გაწყვეტა. სამუშაო ელექტროლიტი იცვლებოდა ფონის ხსნარით. შემდეგ იგივე პოტენციალზე ანოდის პოლარიზაციის განახლება ხდებოდა. ცხადია ამ პირობებში შუალედური პროდუქტის დიოქსიდამდე დაქანგვა უნდა მომხდარიყო. დროის გარკვეული მონაკვეთის (რომელიც საკმარისი იყო შუალედური პროდუქტის დასაქანგად) შემდეგ ფონის ხსნარს ემატებოდა Mn^{2+} იონების ($MnSO_4$ -ის კონცენტრირებული ხსნარის სახით) ისეთი რაოდენობა, რომელიც უზრუნველყოფდა საწყის კონცენტრაციას (ამ დროს წრედის გაწყვეტა არ ხდებოდა), ნახ. 1. ბუნებრივია, ასეთი რეჟიმის შედეგად დენი უნდა გაზრდილიყო მაქსიმალურ მნიშვნელობამდე, ყოველ შემთხვევაში წრედის გამართვის მომენტში დენის სიდიდის მნიშვნელობაზე მეტი უნდა ყოფილიყო მანგანუმის ზედაპირზე ცუდადგამტარი ფენის არარსებობის გამო. მაგრამ ყოველთვის დენის მნიშვნელობა პრაქტიკულად უზრუნველბოდა i_t -მრუდის წერტილს, რომელიც შეესაბამებოდა წრედის ბოლო გამართვას.

ამ ცდებიდან გამომდინარეობს, რომ მზარდი მანგანუმის დიოქსიდის ზედაპირზე არ წარმოიქმნება პროცესის სიჩქარის შემამცირებელი ცუდადგამტარი ფენა.

ჩვენი აზრით, i_t -მრუდის გადღებისას პოლარიზაციის ჩართვის შემდეგ პლატინის ზედაპირზე ხდება მანგანუმის დიოქსიდის კრისტალების ჩანასახების წარმოქმნა, რის გამოც i_t -მრუდის დასაწყისში დენის მკვეთრი პიკი შეინიშნება. შემდეგ უპირატესად მიმდინარეობს ჩანასახების ორგანოზომილებიანი ზრდა პლატინის ზედაპირსა და მანგანუმის დიოქსიდის საზღვარზე. მარცვლების გადიდებასთან ერთად დიოქსიდისა და პლატინის სუფთა ზედაპირის საზღვრის სიგრძე მატულობს, რაც იწვევს დენის თანდათანობით ზრდას. მარცვლების შემდგომი გადაფარვა კრისტალების ორგანოზომილებიან ზრდის სიჩქარეს ამცირებს, ამიტომ ამ პროცესის სიჩქარე დასაწყისში იზრდება აღწევს მაქსიმუმს და საბოლოო ექვმა ნულამდე, როდესაც პლატინის ზედაპირი მთლიანად დაიფარება დიოქსიდით.

ამ პროცესის პარალელურად კრისტალების ჩანასახების გაჩენის მომენტიდან მათ ზედაპირზე ხდება Mn^{2+} იონების დაქანგვა და მანგანუმის დიოქსიდის ზრდა ხსნარის მიმართულებით. უნდა აღინიშნოს რომ სუფთა პლატინაზე და მანგანუმის დიოქსიდის ზედაპირზე MnO_2 -ის წარმოქმნის მექანიზმი და კინეტიკა მკვეთრად განსხვავებიან ერთმანეთისაგან [5]. მანგანუმის ზედაპირზე პროცესი გაცილებით უფრო ნელა მიმდინარეობს. მეორე პროცესის სიჩქარე იზრდება მანგანუმის დიოქსიდით დაფარული ზედაპირის წილის ზრდის მიხედვით და აღწევს მუდმივ სიდიდეს, როდესაც პლატინის ელექტროდის ზედაპირი სრულად დაიფარება დიოქსიდით.

Г. А. ЦАГАРЕЛИ, Ш. М. МАХАТАДЗЕ, Л. И. БАЦАНАДЗЕ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Р е з ю м е

На i, t -кривых электрохимического осаждения диоксида марганца, снятых в потенциостатических условиях, наблюдают подъем тока, а после достижения максимума постепенный спад до стационарной величины. Такую форму кривой многие исследователи объясняют образованием на первой стадии промежуточного плохопроводящего соединения марганца, которое затем окисляется до диоксида марганца. Нами экспериментально доказана неверность этого объяснения.

По всей видимости, такая форма кривых объясняется сочетанием процессов электроосаждения диоксида марганца, протекающих на поверхностях чистой платины и диоксида марганца.

G. TSAGARELI, SH. MAKHATADZE, L. BATSANADZE

BEHAVIOR OF THE MANGANESE DIOXIDE ELECTRODEPOSITION AT THE INITIAL STAGE

S u m m a r y

A rise of current and its gradual decrease to the stationary value after passing its maximum was observed on the i, t -curves of the electrochemical deposition of manganese dioxide under potentiostatic conditions. Many researchers explain this shape of the curve by formation (at the first stage) of poorly conductive intermediate manganese compound, which then oxidizes to manganese dioxide. We proved incorrectness of this explanation experimentally.

Apparently, the shape of the curves results from the combination of the electrodeposition of manganese dioxide proceeding on the surfaces of both pure Pt and manganese dioxide.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Слайдинь Г. Я. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1980, 5, с. 515-530.
2. Sato M., Macuki K., Sugawara M. Kagaky Zasshi, 1970, v. 73, 5, 1073-1076.
3. Paul R. L., Cartwright A. J. Elektroanal. Chem., 1986, v. 201, pp. 113-122.
4. Paul R. L., Cartwright A. J. Elektroanal. Chem., 1986, v. 201, pp. 123-131.
5. Ш. Махатадзе. Канд. Дисс. Тбилиси, 1990.



ორი ხსნარის შემავის სითბოს ბასზოში ახალი სარეაქციო უჯრედის კალვს ტიპის მიკროკალორიმეტრისათვის და სამედიცინო კვებარების ტრანსფორმაციის თერმოდინამიკური კვლევა

განსხვავებით ყველა არსებული კალორიმეტრისაგან კალვს ტიპის კალორიმეტრში (SETARAM) თბური ეფექტი იზომება არა საწყისი და საბოლოო ტემპერატურების სხვაობით, არამედ მის ერთ-ერთ უჯრედში აღძრული სითბური ნაკადის უშუალო ინტეგრალური გაზომვით; ეს ნაკადი იქმნება Pt-Pt/Rh თერმობატარის (396 ნარჩილი) მაღალი თბოგამტარობის ხარჯზე. ამრიგად, იზომება ტოტალური თბური ეფექტი. რეაქცია მიმდინარეობს მკაცრ იზოთერმულ პირობებში. ამის გამო შესაძლებელია შესწავლილ იქნას, როგორც სწრაფი, ისე ძალზე ნელი (მაგ. ბიოლოგიური) პროცესები, რაც შეუძლებელია ადიაბატურ კალორიმეტრებში, სადაც, როგორც წესი, იზომება სწრაფი პროცესების თბური ეფექტი.

განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს, რომ კალვს მიკროკალორიმეტრზე შესაძლებელია ექსპერიმენტის ჩატარებისას გამოყოფილი (ან შთანთქმული) სითბოს შედეგად გამოწვეული ტემპერატურული გადახრა (გამოსახული მილივოლტებში), განსხვავებით სხვა კალორიმეტრებისაგან, როგორც წესი, ექსპერიმენტის მთავარი პერიოდის დამთავრებისთანავე უბრუნდება საწყის ბაზისურ ხაზს. მამასადავს, აქ არ გვიკრძალება სპეციალური მანიპულაციების ჩატარება რეაქციის შედეგად გამოყოფილი (ან შთანთქმული) სითბოს კომპენსაციისათვის. ეს არის ნაკადური კალორიმეტრის უმნიშვნელოვანესი უპირატესობა, რაც საგრძნობლად ამარტივებს ექსპერიმენტის ჩატარების პროცესს.

აღრეჩენს მიერ ეს კალორიმეტრი გამოყენებული იყო მყარი კრისტალური ნაერთების თბომეტროლოგიის გაზომვის მიზნით ე. წ. ჩაგდების მეთოდით (ცივიდან ცხელში).

ორი ხსნარის შერევის სითბოს (ან მყარი ნაერთის წყალში გახსნის სითბოს) გასაზომად ჩვენს მიერ კონსტრუირებული და დამზადებულია სპეციალური კალორიმეტრული უჯრედი, რომელიც უზრუნველყოფს წარმოქმნილი სითბური ეფექტის განსაზღვრას ექსპერიმენტის მთავარი პირობების დაცვით: გარანტირებულ იქნას სარეაქციო სითბის ტემპერატურათა ექსპერიმენტის საწყის პერიოდში (სურ. 1).

სპეციალური ბიურეტი (სიმაღლით 1 მეტრი) სარეაქციო ხსნარით, რომლის გაფართოებული ბურთულიანი ბოლო თავსდება პლატინისაგან დამზადებული სარეაქციო ჭიქაში ისე, რომ იგი თავისი წვეტით არ ეხება სარეაქციო სითბის ზედაპირს, ჰერმეტიკულად დამაგრებულია დაგრაღულირებულ დღუშთან ცილინდრთან, რომლის საშუალებითაც შეგვყავს უჯრედში საქირო რაოდენობის ხსნარი. ის ფართი, რომელსაც შემოხზავს თვითმწერის ისარი ბაზისური ხაზის მიმართ, შეესაბამება სითბოს, რომელიც გამოიყოფა (ან შთანთქმდება) რეაქციის შედეგად.

ფლადისაგან დამზადებულ ფილში (1) მოთავსებულია პლატინის სარეაქციო ჭიქა (2), რომელიც უზრუნველყოფს მაქსიმალურ თბოგადაცემას პლატინის ჭიქის

შიდა სივრცესა და იმ თერმობატარეას შორის, რომლის ნარჩილებიც მჭიდროდ არიან განლაგებული კალორიმეტრული უჯრედის შიდა ზედაპირზე მაქსიმალური თბოგადაცემა ხორციელდება სარეაქციო ქიქისა და გილზის შიდა ზედაპირს შორის უმჭიდროვესი კონტაქტით.

ექსპერიმენტის მთავარი პერიოდის განმავლობაში გამოიყენება სარეველა, რომლის როლს ასრულებს კორუნდის ან მინის წვირი, ჩამეხებული სარეაქციო ხსნარში.

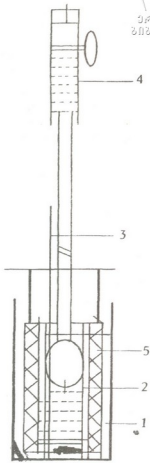
კალორიმეტრი, რომელიც მიზნად ისახავს ორი სითხის ურთიერთქმედების შედეგად წარმოქმნილი სითბოს შესწავლას, გრადუირდება, როგორც წესი, ნეიტრალიზაციის რეაქციის გამოყენებით:



განზავებული ტუტისა და მჟავის ხსნარების ნეიტრალიზაციის რეაქციის ანუ მისი შეზღუდული იონიზაციის რეაქციების ერთალბია ძალზე მნიშვნელოვანი სტანდარტული სიდიდეა ხსნარების თერმოქიმიამში. ამ რეაქციის კალორიმეტრში განხორციელების ტექნიკა შედარებით მარტივია და სხვადასხვა აუტორების, სხვადასხვა ლაბორატორიაში მიღებული შედეგები საკმაოდ ზუსტად ეთანხმება ერთმანეთს (55,8 კჯოული/მოლი). სწორედ ამიტომ ის აღიარებულია, როგორც სტანდარტული სიდიდე ამ მიზნით გამოყენებული კალორიმეტრული დანადგარების დასაგრადუირებლად.

კალვს მკეროკალორიმეტრის დასაგრადუირებლად გამოყენებულია ფიქსანლისაგან დამზადებული ნატრიუმის ტუტის 0, 1 და მარილმჟავას 2 მოლური ხსნარები.

მკეროკალორიმეტრის უჯრედში (სარეაქციო ქიქამში) მოთავსებულია NaOH-ის 10 მილილიტრი, ხოლო ბიურეტში HCl-ის ხსნარი. გრადუირება ტარდება 298 K ტემპერატურაზე. კალორიმეტრის ბლოკის თერმოსტატირებას უზრუნველყოფდა თერმოარეგულატორი PRT-3000RA "Setaram".



სურ. 1. მკეროკალორიმეტრის სპეციალური სარეაქციო უჯრედი: 1 - ფოლადის გილზა; 2 - პლატინის შიდა ქიქა (სარეაქციო ხსნარით); 3 - მინის სარეველა; 4 - დაგრადუირებული ბიურეტი სარეაქციო ხსნარით; 5 - დიფერენციალური Pt-Pt/Rh თერმობატარეა



იმ მომენტისათვის, როდესაც თვითმწერი დააფიქსირებს სტაბილურ ბაზისურ ხაზს, რაც ნიშნავს იმას, რომ კალორიმეტრის თერმოსტატირების ხარისხი ექსპერიმენტის სრულ საიმედოობას, ვიწყებთ ბიურეტიდან სარეაქციო 2 მოლური მარილმჟავას ხსნარის 0,5 მილილიტრის ტოლი ულუფის შეყვანას, რომელიც უჭრედში მყოფი ტუტის (0, 1 M, 10 მილილიტრი) ექვიმოლურ მჟავის რაოდენობას შეიცავს.

ნეიტრალიზაციის რეაქციის თბური ეფექტი გამოისახება ბაზისური ხაზიდან გადახრით და საბოლოოდ, რეაქციის მსვლელობის შესაბამისად, თვითმწერზე შემოიწერება ლამბდასებური მრუდი, რომლის მიერ შემოფარგლული ფართი პროპორციულია რეაქციის შედეგად გამოყოფილი სითბოს.

ნეიტრალიზაციის სითბოსთან, რომელიც მჟავას ხსნარის ჩასხმისას ტუტის ხსნარში, სითბურ ეფექტში შედის განზავების სითბო ტუტისა მჟავით და მჟავისა ტუტით.

რადგან ტუტის მოცულობა დიდია და ნაკლებად იცვლება მჟავის დამატებისას, განზავების სითბო მცირეა და მხედველობაში არ მიიღება. ეს დასკვნა ჩვენს მიერ ექსპერიმენტულად დადასტურებულია გამომხდელი წყლით დატვირთულ უჭრედში (10 მლ) 0,5 მლ 2 მოლური მარილმჟავას შეყვანით. ბაზისური ხაზიდან გადახრა არ შეიმჩნევა.

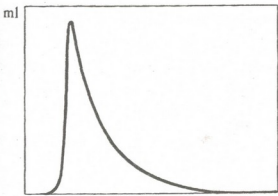
კალორიმეტრის მუდმივას დასადგენად, ვსარგებლობთ შემდეგი ფორმულით:

$$K = \Delta H / A \cdot G / M,$$

სადაც ΔH – ნეიტრალიზაციის ენთალპია (55,8 კჯოული/მოლი), G/M – დახარჯული მჟავის მოლების რაოდენობა, A – თვითმწერის მიერ შემოხაზული მაღალხარისხოვანი ქაღალდის (IV 250 PS6 Sefram. Paris) მასა, რომელიც შეესაბამება შემოწერილი პიკის ფართს, ათვლილს ბაზისური ხაზიდან.

დახარჯული მჟავის რაოდენობას ვანგარიშობთ დახარჯული ხსნარის მოცულობის მიხედვით ფორმულიდან:

$$G/M = \text{ხსნ. მოცულობა} \cdot V / 1000 = 0,001 \text{ მოლი.}$$



დრო, t

კალორიმეტრის მუდმივას სტანდარტული გადახრის დადგენის მიზნით, რაც აუცილებელია ექსპერიმენტის კვალიწარმოების შესატყვისებად, ჩატარებულ იქნა ნეიტრალიზაციის რეაქციის 9 ექსპერიმენტი. შესაბამისი მონაცემები და საჭირო სტატისტიკური გაანგარიშებანი წარმოდგენილია ცხრილში; აგრეთვე, ბაზისური ხაზიდან გადახრის ლამბდასებური მრუდი (კოორდინატებში mV-time), რომელიც შეესაბამება ნეიტრალიზაციის რეაქციის ემპირიკულ თბურ ეფექტს წარმოდგენილია სურ. 2-ზე. უჭრედის გრადულირების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში.

სურ. 2. ნეიტრალიზაციის რეაქციის შედეგად მიღებული შესაბამისი გადახრა ბაზისური ხაზიდან



$$S (\text{სტანდარტული გადახრა}) = \pm \sqrt{\frac{\sum(K_i - K_1)^2}{N(N-1)}} = 0,00109/72$$

$$2S = \pm 0,008$$

ცხრილი 1

ნეიტრალიზაციის რეაქციის ენთალპიის მიხედვით კალორიმეტრის გრადუირება

N	V ml დაზრგ. 2 მოლური HCl	G/M, HCl-ის რაოდენობა	A ქაღალდის მასა (g)	K _i	(K _i - K ₁) ²	K _i ± 2S
1	0,5	0,001	0,1261	0,4420	0,000016	0,438 ±0,008
2	0,5	0,001	0,1300	0,4290	0,000100	
3	0,5	0,001	0,1240	0,4500	0,000144	
4	0,5	0,001	0,1245	0,4488	0,000100	
5	0,5	0,001	0,1260	0,4430	0,000025	
6	0,5	0,001	0,1283	0,4352	0,000025	
7	0,5	0,001	0,1229	0,4543	0,00026	
8	0,5	0,001	0,1245	0,4486	0,00010	
9	0,5	0,001	0,1328	0,4206	0,00032	

გაზომვის ცდომილება შეადგენს 1,8%. ცდომილების წყაროს წარმოადგენს სუბიექტური ფაქტორის – ამოჭრილი ქაღალდის მასის განსაზღვრისა და დაზარალებული რეაქტივის მოცულობის განსაზღვრის ცდომილებათა გაზომ.

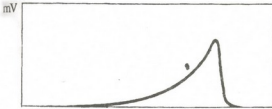
ახალი უჯრედი პირველად იყო გამოყენებული ფარმაკოლოგიური პრეპარატის ტრამადოლის თერმოქიმიურ კვლევის პროცესში.

ტრამადოლი არის ცენტრალურ ნერვული მოქმედების სინთეზური ოპიოიდური ანალგეტიკური პრეპარატი. მოქმედებს ცენტრალური ნერვული სისტემის ოპიოიდურ რეცეპტორებზე და ამცირებს ტკივილის შეგრძნებას, იწვევს სუსტი ოპიოიდებისათვის დამახასიათებელ კლინიკურ მოვლენებს.

ქიმიური სტრუქტურის მიხედვით ტრამადოლი წარმოადგენს ციკლოპექსანოლის ბენზოწარმოებულს და შეუძლია არსებობდეს ორი განსხვავებული ანალგეტიკური მოქმედების სტერიოიზომერის სახით. სამყურნალო საშუალება ტრამადოლი თავის მხრივ წარმოადგენს მარილ-ტრამადოლოქლორიდს UPAC-ის ნომენკლატურით მისი დასახელებაა: 2-დიმეტილაამინო-1-მეთოქსიფენილ-ციკლოპექსანოლ-1 ქლორიდი ცის იზომერი.

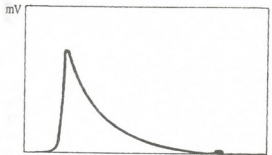
გრუნენტალის ფირმის მიერ წარმოებული ტრამადოლის სტრუქტურაში, სადაც ციკლოპექსანოლის რგოლს გააჩნია ე. წ. “სავარძლისებური” ფორმა, ჩამნაცვლებელი (ქლორიანი) იკავებს ეკვატორულ მდგომარეობას. აქსიალურ მდგომარეობაში ჩამნაცვლების რაოდენობა არ აღემატება 1-2%. M_r = 252,65 გაანგარიშებულია იქედან, რომ ჩამნაცვლების რაოდენობა შეადგენს 1,5%, რაც შეესაბამება 0,1 მოლ მარილმკვავს.

0,5 გ სუფთა პრეპარატი, რომელიც შერეულია ინერტულ, წყალში უხსნად შემავსებელთან, მოთავსებულ იქნა სარეაქციო ჭიქის ფსკერზე. გამოხდელი წყლით დატვირთული, დაგრადუირებული ბიურეტი დამაგრებულია სარეაქციო უჯრედის ზედა ნაწილში, ისე, რომ ბიურეტის გაფართოებული ბურთულა აღმოჩნდეს კალორიმეტრული უჯრედის დიფერენციალური თერმოზატარის მიერ კონტროლირებად სივრცეში. გარკვეულ დროში (დაახლოებით 15-20 წუთში), როდესაც მიიღწევა ნიშნისა და წყლის ტემპერატურათა ტოლობა, ბიურეტიდან



დრო, t

სურ. 3. ტრამადოლის წყალში გახსნის თბური ეფექტის გამოხატულება თერმობატარეაში აღძრულ ე. მ. დ.-ის დამოკიდებულებით დროში



დრო, t

სურ. 4. ტრამადოლის მარილმჟავაში გახსნის ინტეგრალური თბური ეფექტის გამოხატულება თერმობატარეაში აღძრულ ე. მ. დ.-ის დამოკიდებულებით დროში

10 მილილიტრი ხსნარი ბიურეტიდან შეიცავს 0,001 მოლ მარილმჟავას.

ტრამადოლისა და მჟავის (მოლური შეფარდებით 2:1) ურთიერთქმედებით მიღებული ემბოთერმული თბური ეფექტის (სურ. 4) შედეგად (თვითმწერის ისარი გადაიხარა მარცხნივ) ნაანგარიშები ენთალპია შეადგენს:

$$\Delta H = K \cdot MG \cdot A = -0,438 \cdot 535,4(0,0837) = -19,7 \text{ კჯოულ/მოლს.}$$

მარილმჟავას შემდგომი დამატება არ იწვევს სითბურ ეფექტს, რაც გვაძლევს საფუძველს ჩავთვალოთ რომ ნახევრად განეიტრალეზულ ნივთიერებას დასჭირდა ერთი იმდენი დამატება სრულ ნეიტრალიზაციამდე.

ექსპერიმენტული მონაცემებიდან შეგვიძლია ვინაგარიშოთ ნეიტრალიზაციის სითბო, როგორც ტრამადოლის წყალში გახსნისა ($\Delta H = 7,07$ კჯ/მოლი) და მისი მარილმჟავას ხსნართან ურთიერთქმედების ($\Delta H = -19,7$ კჯ/მოლი) თბური ეფექტების ალგებრული ჯამი: $-12,63$ კჯ/მოლი.

ჩატარებული თერმოქიმიური კვლევის შედეგების მიხედვით შეგვიძლია გავაცეთოთ დასკვნა რომ გრუნენტალის ფირმის მიერ დაშვადებული სამედიცინო პრეპარატის ადამიანის ორგანიზმში მოხვედრისას (კუჭში არსებული მარილმჟავას არეში) გამოიყოფა სითბო, რომელიც რაოდენობრივად შეფასებულია

უზრედში შეგვიყავს 10 მლ გამოხადილი წყალი. გახსნის პროცესის დასაქარებლად გამოყენებულია მინის სარეველა. კალორიმეტრის თვითმწერის ისარი გადაიხარა მარჯვნივ, რაც შეესაბამება ენდოთერმულ ეფექტს. გახსნის პროცესში წარმოქმნილი თბური ეფექტის სრულ აღწერასა და თვითმწერის ისრის ბაზისურ ხაზზე დაბრუნებას დასჭირდა 50 წუთზე მეტი (სურ. 3)

ჩატარებული ექსპერიმენტის მონაცემებისა ($K = 0,438$, $M/G = 505,3$, $A = 0,0319$) და სანგარიშო ფორმულის

$$\Delta H = K \cdot M/G \cdot A$$

გამოყენებით ნაანგარიშები ტრამადოლის წყალში გახსნის ენთალპია შეადგენს

$$\Delta H = 7,07 \text{ კჯოულ/მოლს.}$$

ამ მარილის ნეიტრალიზაციის თბური ეფექტის გასაზომად ბიურეტი იტირთება HCl 0,1 M ხსნარით. 0,5 გრამი ტრამადოლი (კაპსულის შიგთავსი) შეადგენს 0,002 მოლს,



როგორც $\Delta H = -19,7$ კჯ/მოლი. მარილის სრული ნეიტრალიზაციის რეაქციის ენთალპია შეადგენს $\Delta H = -12,63$ კჯ/მოლს.

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

შემოსულია 21.03.2004

Н. Г. ЛЕЖАВА

**НОВАЯ РЕАКЦИОННАЯ ЯЧЕЙКА МИКРОКАЛОРИМЕТРА
ТИПА КАЛЬВЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА СМЕШЕНИЯ ДВУХ РАСТВОРОВ.
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДИЦИНСКОГО
ПРЕПАРАТА – ТРАМАДОЛА**

Резюме

Представлена схема новой реакционной ячейки микрокалориметра Кальве. Проведена градуировка микрокалориметра при 298 К с использованием стандартной величины энтальпии реакции нейтрализации. Установлена точность воспроизведения данных по стандартному отклонению измерений. Представлены данные энтальпии растворения трамадола в воде и в разбавленном растворе соляной кислоты ($\Delta H = 7,07$ кДж/моль и $-19,7$ кДж/моль соответственно).

N. LEZHAVA

**A NEW REACTION CELL OF KALVE MICROCALORIMETER
FOR MEASURING HEAT EFFECTS
OF MIXING TWO SOLUTIONS.
THERMOCHEMICAL INVESTIGATION OF A MEDICAL
PREPARATION – TRAMADOL**

Summary

The scheme of a new reaction cell of the Kalve microcalorimeter is presented. Calibration of microcalorimeter at 298K using the standard value of enthalpy of the neutralization reaction have been carried out. The experimental accuracy according to a standard deviation of the measured data is established. Enthalpies of tramadol dissolution in water and in the diluted solution of hydrochloric acid ($\Delta H = 7,07$ kJ/mol and $-19,7$ kJ/mol, respectively) are presented.

ტექნოლოგია

რ. ლუნდუა, რ. გობაძია, ნ. გუთლიაშვილი, ძ. შხრაიძე

ზოგირდმეშავას ბანზავიშულ წყალხსნარებში Fe(III)-იონებით თუჯის დაქანვის კინეტიკის შესწავლა

Fe(III)-იონების შემცველ გოგირდმეშავა ხსნარებში რკინის (0) დაქანვის კინეტიკა დიდი ხანია ცნობილია. შესწავლილია სხვადასხვა მარკის ფოლადების [1,2], რკინა-მანგანუმის შენადნობის [2] გახსნის პროცესები. თუჯის, კერძოდ კი, რუხი თუჯის Fe(III)-იონებით დაქანვის შესახებ ცნობები ლიტერატურაში არ გვხვდება. მითუმეტეს არ მოიპოვება მონაცემები პროცესის სამრეწველო მასშტაბში მოდელირების მიზნით შესაბამისი გათვლებისათვის. ამ ხარვეზების ნაწილობრივ შესასვლად კვლევები ჩავატარეთ გოგირდმეშავას განზავებულ წყალხსნარებში Fe(III)-იონებით თუჯის დაქანვის რეაქციის დიფერენციალური კინეტიკური განტოლების შედგენის მიზნით, ხოლო მიღებული შედეგები დავამუშავეთ მსგავსების თეორიის გამოყენებით.

პროცესის შესასწავლად გამოვიყენეთ მბრუნავი დისკის მეთოდი [4]. დაკვირვებათა შედეგები დავამუშავეთ მსგავსების თეორიის ტერმინებითა და კატეგორიებით. შესასწავლად გამოვიყენეთ სამსხმელი (რუხი) თუჯი. დისკებს ვამზადებდით თუჯის ჭართის ნიმუშებისაგან. კერძოდ, თუჯის რადიატორის ნატეხებისაგან, რომელიც შეიცავდა (%): Fe – 93,30, Mn – 1,30, C – 2,65, დანარჩენი (Si+P+S) – 2,75. თუჯის ნიმუშებს ვამაგრებდით უქანგავი ფოლადის ან ტიტანის გარსაკრებში ეპოქსიდური ფისის საშუალებით. გარსაკრში ჩამაგრებული თუჯის ნიმუშის ზედაპირს ჭერ უხეშად ვხარხავდით, ხოლო შემდეგ ვაპრიალბოდით ზუმიფარით სარკისებურ ზინივარებამდე. თუჯის დაქანვის პროცესში დისკის ზედაპირზე რჩებოდა წერილურისტალური ნაწილობადის თხელი ფენა, რომელიც რუხი თუჯის სტრუქტურებში გაბნეულია გრაფიტის რბილი ქერცლის სახით [5].

დისკის ბრუნვის სიხშირეს ვაკონტროლებდით სტრობოსკოპული ტაქომეტრით, ხოლო გახსნისთვის შერჩეული ჰიდროდინამიკური რეჟიმის შეფასებას ვახდენდით

რეინოლდსის (Re) კრიტერიუმით, $Re = \frac{nd^2}{\nu}$, სადაც n არის დისკის ბრუნვის სიხ-

შირე, ν – თუჯის ნიმუშის გაპრიალბული ზედაპირის მოდიფიცირებული დიამეტრი, d – სითხის დინამიკური სიბლანტი, რომელიც მუდმივად იყო მიღებული ყველა შემთხვევაში; $\gamma = 1 \cdot 10^{-4} \text{მ}^2 \cdot \text{წმ}^{-1}$ (წყალი 20°C-ზე). დისკები ბრუნავდა ორბიტონა განაკვეთის ღია აბზანაში სითხის დაგრების თავიდან აცილების მიზნით. ცდის შედეგობისას ვინარჩუნებდით ხსნარის მოცულობის მუდმივობას, რისთვისაც ხსნარს ვუმატებდით საანალიზოდ აღებული ალიკვოტების ტოლი მოცულობის მკვებაჟ ხსნარებს. მუშა ხსნარის მოცულობის სიდიდე იძლეოდა საშუალებას უფლებებელგვეყო მასის დანაკარგები სინჯის აღებისას. ყოველი ახალი სინჯის აღების დროს დისკის ბრუნვას ვწყვეტდით და თუჯის სარეაქციო ზედაპირს ვასუფთავებდით ნაწილობადის ფიფქისაგან ფაფუკებწვიანი ჯაგრისით გამდინარე წყლის ნაკადის ქვეშ. თითოეულ ცდაში იხსნებოდა დისკის $15-70 \cdot 10^{-6}$ მ სისქის ფენა. ეს გამორიცხავდა საწყისი

წრტილების გაბნევის ცდების შედეგების დამუშავებისას, რასაც იწვევს ნიბუმიუმის ზედაპირის გაპრიალებისას წარმოქმნილი დეფექტები.

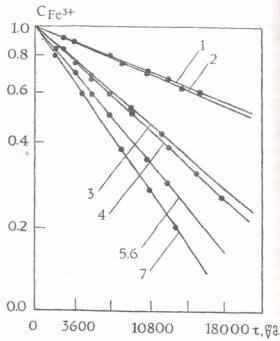
რკინის (III) სულფატი თუჯის - Fe(0) - დაქანვის სიჩქარეს ვაკონტროლებდით Fe(III)-იონების კონცენტრაციის ცვლილების მიხედვით. საორიენტაციო ცდებით დავადგინეთ, რომ რეაქციის სიჩქარე ფორმალურად აღიწერება პირველი რიგის კინეტიკური განტოლებით $\lg(C_0/C_t) = K_{\text{ფ.დ.}} \tau$, სადაც C_0 და C_t არის Fe(III)-იონების საწყისი და საბოლოო კონცენტრაციები, კგ·მ⁻³; $K_{\text{ფ.დ.}}$ - სიჩქარის ექსპერიმენტული, უშუალოდ ცდისმიერი მუდმივა, წმ⁻¹. ცდებში დისკების ზედაპირის ფართი (S , მ²) და მუშა ხსნარების მოცულობა (V , მ³) იცვლებოდა. დიფერენციალური განტოლების გამოყენებით პროცესის აღწერის მიზნით სიჩქარის ექსპერიმენტული მუდმივები გადავივალეთ შედარების მუდმივებში ($K_{\text{ფ.დ.}}$), რომლებიც შეესაბამება ცალსახობის პირობებს - $S = 1\text{ მ}^2$ და $V = 1\text{ მ}^3$ კ. გადათვლა მოვახდინეთ შემდეგი გამოსახულების მიხედვით - $K_{\text{ფ.დ.}} = K_{\text{ფ.დ.}} \frac{V}{S}$ (ნახ. 1).

გამომდინარე იქედან, რომ პირველი რიგის რეაქციის კინეტიკურ განტოლებას დიფერენციალურ ფორმაში აქვს სახე - $dC_t/d\tau = K_{\text{ფ.დ.}} C_t = K_{\text{ფ.დ.}} \frac{S}{V} C_t$, მისი გარდაქმნით მივიღებთ: $V dC_t / S d\tau = dq / S d\tau = K_{\text{ფ.დ.}} C_t$, სადაც $V dC_t = dq$ და არის რეაქციაში შესული რკინის(III) რაოდენობა, კგ. საბოლოოდ, რკინის(III) სულფატი თუჯის აღდგენის ხვედრითი სიჩქარე გამოისახება განზომილებით - კგ·მ⁻²·წმ⁻¹.

გოგირდმჟავას განზავებულ წყალხსნარებში თუჯის დაქანვა ხდება აგრეთვე H(1)-იონებით.

გამოყოფილი H(0), სავარაუდოდ, ალდგენს Fe(III)-იონებს. ამდენად, გოგირდმჟავა არეში Fe(III)-იონების კონცენტრაციის ცვლილება უნდა ხდებოდეს პარალელურად მიმდინარე, Fe(III)-იონების Fe(0)-ით და H(0)-ით აღდგენის რეაქციების შედეგად, რაც დადასტურდა ექსპერიმენტითაც. შესაბამისად, პროცესის კინეტიკურ განტოლებებში K წარმოადგენს ორივე რეაქციის სიჩქარეთა მუდმივების ჯამს.

შევისწავლეთ Fe(III)-იონებით გოგირდმჟავას განზავებულ წყალხსნარებში თუჯის დაქანვის სიჩქარის მორევის ინტენსივობის, ტემპერატურის და გოგირდმჟავას კონცენტრაციის გავლენა.



ნახ. 1. ხსნარის მორევის ინტენსივობის გავლენა თუჯის დაქანვისას Fe(III)-იონების კონცენტრაციის ცვლილებაზე. $T = 298\text{ K}$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,04-0,12$ კმოლი·მ⁻³; $C_{\text{Fe}^{3+}} = 1$ კმოლი·მ⁻³; Re: 1 - 8710; 2 - 8910; 3 - 20410; 4 - 28840; 5 - 35410; 6 - 37500; 7 - 48020



პოლიმერის განხილვულ წყალხსნარებში Fe(III)-იონების თერმის დადგენის პარამეტრები და სიჩქარის მუდმივების მნიშვნელობები

C _{ნაღვ.} გ·დმ ⁻³	C _{ნაღვ.} გ·დმ ⁻³	Re	t, °C	S·10 ⁴ , მ ²	V·10 ³ , მ ³	რეაქციის სიჩქარის მუდმივები		
						K ₁ ·10 ⁴ , წმ ⁻¹	K ₂ ·10 ⁷ , მ ³ ·წმ ⁻¹	K·10 ⁴ , მ ³ ·წმ ⁻¹ ·გ ⁻¹
11,78	7,00	8910	21,0	5,64	3,19	2,60	3,38	1,618
4,21	4,48	34880	25,5	3,64	3,44	7,20	15,80	2,960
4,62	5,43	24840	26,0	4,06	3,44	3,71	7,24	1,726
4,01	3,63	6163	24,5	2,35	3,15	0,88	1,70	1,290
9,55	6,3	54410	22,5	4,46	3,50	5,50	9,94	1,696
9,34	5,15	8710	21,0	4,20	2,37	2,60	3,38	1,704
10,25	4,46	21790	23,0	4,30	3,47	4,10	7,84	1,876
8,35	5,88	28840	22,0	4,30	3,57	4,08	7,81	1,622
10,69	6,46	14005	15,5	5,64	3,44	2,90	4,07	1,649
8,88	5,77	13260	32,0	5,98	3,11	4,50	5,38	1,521
26,74	6,54	13260	45,0	5,98	3,42	6,20	8,16	1,344
23,52	5,88	12530	50,0	6,05	3,32	6,60	7,92	1,191
23,23	4,61	12530	60,0	5,00	3,50	5,60	9,02	1,159
5,13	5,43	11825	77,0	4,48	3,32	6,20	10,58	1,001
21,68	9,55	14670	22,5	2,50	3,00	1,10	3,03	1,159
46,70	7,25	7600	25,5	0,82	2,93	0,50	4,11	1,514
14,44	8,08	18560	21,5	4,65	3,37	2,70	4,50	0,940
6,44	8,81	18560	22,0	4,34	3,50	1,90	3,55	0,914
6,24	6,94	37500	21,5	9,49	3,32	12,20	9,92	1,825
6,11	4,691	48020	22,0	9,13	3,06	15,50	15,0	1,815
								საშ-1,520

საქართველოს
ეროვნული მეცნიერების
ცენტრი

ედის პირობები და მიღებული შედეგები სისტემატიზირებულია ცხრილში.

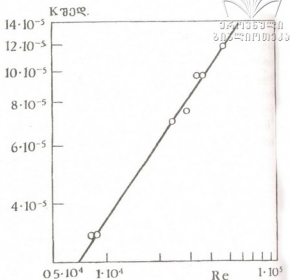
ხსნარის მორევის ინტენსივობის გავლენა შესწავლილ იქნა სითხის მოძრაობის რეჟიმში, რომელიც ხასიათდება ჰიდროდინამიკური მსგავსების კრიტერიუმის — რეინოლდსის რიცხვის მნიშვნელობებით $Re = 8700-48000$ ანუ გარდამავალიდან ზომიერად ტურბულენტურ ნაკადამდე ინტერვალში (ნახ. 2). მორევის ინტენსივობაზე რეაქციის სიჩქარის მუდმივას დამოკიდებულებას აქვს ხარისხის მაჩვენებლიანი განტოლების სახე $K = A_1 Re^m$ და აღიწერება გამოსახულებით: $K_{ფე} = 1,33 \cdot 10^{-7} Re^{0,75}$. ექსპონენტის სიდიდე $m = 0,75$ დამახასიათებელია იმ რეაქციებისათვის, როდემელთა სიჩქარეს განსაზღვრავს დიფუზური მასაცვლა [6].

თუჯის დაჟანგვის სიჩქარეზე ტემპერატურის გავლენა შესწავლილ იქნა 16-77°C ინტერვალში (ნახ. 3). ემპირიულ განტოლებას, რომელიც აღწერს ამ გავლენას, აქვს სახე:

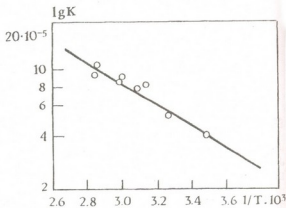
$$K_{ფე} = A_2 \exp(19400/RT) = A_2 \exp(-2335/T),$$

სადაც $A_2 = 7,2 \cdot 10^{-2}$, ხოლო 19400 არის დამზერილი აქტივაციის ენერგია, ჯოული მოლი⁻¹. აქტივაციის ენერგიის სიდიდეც ასევე შეესაბამება დიფუზური პროცესების კინეტიკურ მახასიათებლებს და მიუთითებს რეაქციის მიმდინარეობაზე დიფუზურ არეში.

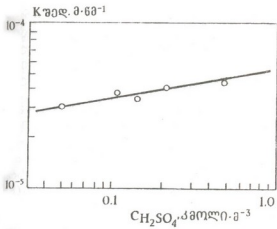
გოგირდმჟავას კონცენტრაციის გავლენა Fe(III)-იონებით თუჯის დაჟანგვის კინეტიკაზე შესწავლილ იქნა ინტერვალში $C_{H_2SO_4} = 0,05-0,477$ კმოლი მ⁻³ (ნახ. 4). გოგირდმჟავას კონცენტრაციაზე დამზერილი სიჩქარის მუდმივას ფუნქციონალური დამოკიდებულება შესაძლებელია აპროქსიმირებულ იქნას ხარისხის მაჩვენებლიანი



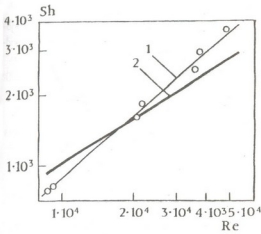
ნახ. 2. Fe(III)-იონებით თუჯის დაჟანგვის სიჩქარის მუდმივას (K , მ³·წმ⁻¹) დამოკიდებულება ხსნარის მორევის ინტენსივობაზე (Re). $T = 298$ K; $C_{H_2SO_4} = 0,04-0,10$ M; $Re = 8700-48000$



ნახ. 3. გოგირდმჟავა ხსნარებში Fe(III)-იონებით თუჯის დაჟანგვის სიჩქარის მუდმივას $K_{ფე}$ (მ³·წმ⁻¹) დამოკიდებულება ტემპერატურაზე T (K). $C_{H_2SO_4} = 0,04-0,30$ M; $Re = 9000-14000$



ნახ. 4. Fe(III)-იონებით თუჯის დაქანგვის სიქარის მუდმივას დამოკიდებულება გოგირდმჟავას კონცენტრაციაზე. $T = 295 \text{ K}$; $Re = 7600-18560$; $C_{H_2SO_4} = 0,05-0,50 \text{ კმოლი·მ}^{-3}$



ნახ. 5. ხსნარის მორევის ინტენსივობის გავლენა დიფუზური მასაცვლის ინტენსივობაზე Fe(III)-იონებით თუჯის დაქანგვისას გოგირდმჟავა ხსნარში. $Re = 8700-48000$; $T = 298 \text{ K}$; $C_{H_2SO_4} = 0,04-0,10 \text{ M}$. 1 - ექსპერიმენტული მონაცემები; 2 - $Sh = 25 + 25Re^{0,55}$

განტოლების სახით: $K_{შედ. მ. მმ^{-1}} = A_3 C_{H_2SO_4}^n$. ამ გამოსახულებაში ემპირიული კოეფიციენტების მნიშვნელობებია: $n = 0,21$ და $A_3 = 5,65 \cdot 10^{-5} \text{ მ.წმ}^{-1}$.

როგორც ექსპერიმენტული მონაცემები გვიჩვენებს, თუჯის დაქანგვა Fe(III)-იონებით ხსნარის მორევის ინტენსივობის გაზრდისას მიმდინარეობს უფრო მაღალი სიქარებით, ვიდრე ტიპური დიფუზური პროცესებისათვისაა დამახასიათებელი [6]. რეაქციის წილადი რიგი H_2SO_4 -ის მიხედვით გვაძლევს საშუალებას ერთმნიშვნელოვნად მოვახდინოთ კინეტიკური რეჟიმის იდენტიფიცირება, თუჯის Fe(III)-იონებით დაქანგვის რეაქციის მიმდინარეობის დიფუზური არეკენ მკვეთრ გადანაცვლებას ძლიერ ტურბულენტურ ნაკადებში ადასტურებს აგრეთვე ხსნარის მორევის ინტენსივობის გავლენა დიფუზური მასაცვლის ინტენსივობაზე, რომელიც გამოიხატება შერვულის კრიტერიალური განტოლებით [7] -

$$Sh = \frac{K_{შედ. მ. მმ^{-1}} \cdot d_p}{D} \cdot \text{გავლენა}$$

Fe(III)-იონებით თუჯის დაქანგვის რეაქციაზე წარმოდგენილია მე-5 ნახაზზე (მრუდი 1). განტოლებაში d_p არის მბრუნავი დისკის მოდიფიცირებული დიამეტრი, D - დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც გოგირდმჟავას $0,2 \text{ M}$ წყალხსნარებში ტოლია [8]: $1,59 \cdot 10^{-9} \text{ მ}^2 \cdot \text{წმ}^{-1}$. [7]-ის თანახმად, ფიზიკური თვისებების და გეომეტრიული ზომების მსგავსების სიმძლევების კალსახობის პირობებში რეინოლდის კრიტერიუმის $0,1 + 1 \cdot 10^4$ მნიშვნელობების დიაპაზონში დიფუზური პროცესების კინეტიკა აპროქსიმირდება მსგავსების კრიტერიალური განტოლებით, რომელსაც აქვს სახე $Sh = 25 + 2,5Re^{0,65}$. ეს ფუნქციური დამოკიდებულება დიფუზურ მასაცვლასა და მორევის ინტენსივობებს შორის $Re = 8700-48000$ ინტერვალისათვის გამო-

რებში ტოლია [8]: $1,59 \cdot 10^{-9} \text{ მ}^2 \cdot \text{წმ}^{-1}$. [7]-ის თანახმად, ფიზიკური თვისებების და გეომეტრიული ზომების მსგავსების სიმძლევების კალსახობის პირობებში რეინოლდის კრიტერიუმის $0,1 + 1 \cdot 10^4$ მნიშვნელობების დიაპაზონში დიფუზური პროცესების კინეტიკა აპროქსიმირდება მსგავსების კრიტერიალური განტოლებით, რომელსაც აქვს სახე $Sh = 25 + 2,5Re^{0,65}$. ეს ფუნქციური დამოკიდებულება დიფუზურ მასაცვლასა და მორევის ინტენსივობებს შორის $Re = 8700-48000$ ინტერვალისათვის გამო-



სახელია ნახ. 5 (მრუდი 2) - გოგირდმეკვა არეში Fe(III)-იონებით თუჯის დაქანგვის რეაქციისათვის ექსპონენტი $m = 0,75$ -ს, რაც 1,15-ჯერ მეტია ექსპონენტის ციფრულ კორელაციური მრუდისათვის. მორევის ინტენსივობის ძლიერი გავლენა თუჯის დაქანგვის პროცესზე მიუთითებს დამატებითი ფიზიკური დამუხრუჭების არსებობაზე, რასაც, ჩვენი აზრით, განაპირობებს რუხი თუჯის სტრუქტურაში გაბნეული გრაფიტი.

საბოლოოდ, ხსნარის მორევის ინტენსივობის, ტემპერატურის და გოგირდმეკვას კონცენტრაციის გავლენა Fe(III)-იონებით თუჯის დაქანგვის კინეტიკაზე შეჯამებული სახით გამოისახება რეაქციის სიჩქარის მულტიპლური მნიშვნელობით, რომელიც ტოლია $K = A_1 A_2 A_3 \cdot K_{\text{გლ}} = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ კმოლი}^{-0,21} \cdot \text{წმ}^{-1} \cdot \text{კ}^{1,65}$. სტეკიომეტრიული კოეფიციენტების გათვალისწინებით ($2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$) საერთო სიჩქარე თუჯის დაქანგვის რეაქციისა Fe(III)-იონებით განმსაზღვრელი ფაქტორების ($\text{Re} = 7000-50000$, $T = 288-350 \text{ K}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,04-0,5 \text{ M}$) შესწავლილ ინტერვალში გამოისახება განტოლებით:

$$\frac{dq_{\text{Fe}}}{dt} = 7,6 \cdot 10^{-5} \cdot S \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \text{Re}^{0,75} \cdot \exp(-2335/T) C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,21}$$

დასკვნები

1. თუჯის დაქანგვა Fe(III)-იონებით გოგირდმეკვას განზავებულ წყალხსნარებში მიმდინარეობს დიფუზორად ხსნარის დინების მდგრად ტურბულენტურ რეჟიმში და აღიწერება პირველი რიგის განტოლებით Fe(III)-ის სულფატის მიმართ.

2. პროცესის კინეტიკური კანონზომიერებანი გამოისახება ფიზიკური მოვლირების ჩვეულებრივი განტოლებებით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. ავღაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 23.06.2003

Р. Г. ДУНДУА, Г. П. ГОБЕЧИА,
Н. С. БУТЛИАШВИЛИ, К. Т. УТРЕЛИДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЧУГУНА ИОНАМИ Fe(III) В РАЗБАВЛЕННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Резюме

Изучена функциональная зависимость скорости реакции окисления чугуна ионами Fe(III) от концентрации реагирующих веществ, температуры, интенсивности перемешивания раствора и поверхности раздела фаз в разбавленных сернокислых растворах с применением метода вращающегося диска.

Для изучения был использован литейный (серый) чугун. Результаты наблюдений обработаны терминами и категориями теории подобия. При $\text{Re} = 7000-50000$, $T = 288-350 \text{ K}$ и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,04-0,5 \text{ M}$ окисление чугуна Fe(III)-ионами протекает диффузно и описывается уравнением первого



порядка по отношению сульфата Fe(III). Составлено дифференциальное уравнение кинетики процесса.

Кинетические закономерности окисления чугуна Fe(III)-ионами могут описываться обычными уравнениями физического моделирования.

R. DUNDUA, G. GOBECHIA, N. BUTLIASHVILI, K. UGRELIDZE

STUDY OF KINETICS OF CAST IRON OXIDATION WITH Fe(III)-IONS IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

S u m m a r y

The functional dependence of the reaction rate of iron cast oxidation with Fe(III)-ions on the concentration of the reactive substances, temperature, solution stirring intensity and phase separation surface in dilute sulphuric acid solutions has been studied using the revolving disk method.

For this purpose founding (grey) cast iron has been used. The obtained results were processed with terms and categories of the similarity theory. At $Re = 7000-50000$, $T = 288-350$ K and $C_{H_2SO_4} = 0,04-0,5$ M cast iron oxidation with Fe(III)-ions runs diffusely and is described by the first-order equation with respect to Fe(III) sulphate. The differential equation of the process kinetics has been derived.

The kinetic regularities of cast iron oxidation with Fe(III)-ions can be described by means of general equations of physical simulation.

ლიტერატურა – LITERATURA – REFERENCES

1. *R. G. Van Nane and D. U. Hill.* Am. j. Soc., 1916, (4) 42, 307.
2. *H. G. Gatos.* J of the Electrochemical Society, May, 1956, v. 103, 5. p. 286-291.
3. *Дж. Шенгелия.* Тезисы I респ. конф. молодых ученых и аспирантов Груз. ССР, посвященная 100-летию со дня рождения В. И. Ленина. Тбилиси: Мецниереба, 1970.
4. *Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972.
5. *Полинг Л., Полинг П.* Химия. М.: Мир, 1978.
6. *Доброхотов Г. Н.* Процессы и аппараты гидрометаллургических производств, Л.: Изд. ЛГИ, 1978.
7. *Доброхотов Г. Н.* Известия вуз. Цветная металлургия, 1979, 3.
8. *Мищенко К. П., Равдель А. А.* Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974.



მ. ბაგრატიონი, რ. ჩაბელიანი, ბ. ბაგრატიანი,
 თ. მამუკელიანი, მ. მამუკელიანი, ვ. ბაგრატიანი, ტ. ალაგია

მადნეულის ბარიტ-ოქროსმემცველი მადნის გადამამუშავება

მადნეულის ბარიტ-ოქროსმემცველი მადნების საერთო რაოდენობა შეადგენს 1276 ათას ტონას. მათ შორის 470 ათასი ტონა მოპოვებული და დასაწობებულია სამთო გამამდიდრებელი კომბინატის ტერიტორიაზე. ცხრილ 1-ში მოცემულია დასახელებული მადნის ქიმიური შედგენილობა.

ცხრილი 1

ბარიტ-ოქროსმემცველი მადნის ქიმიური შედგენილობა

SiO ₂ , %	BaSO ₄ , %	S _{ფლ.} , %	Pb, %	Zn, %	Cu, %	Au, % გ/ტ	Ag, % გ/ტ	Se, % გ/ტ	Te, % გ/ტ
72.5	12.5	2.0	0.4	0.17	0.002	1.0	20.0	2.5	0,87

აღნიშნული მადნის დამუშავება (დაფქვა) განხორციელდა 3 ლ მოცულობის წისქვილში 45 წთ-ის განმავლობაში. დაფქვული მასის გრანულომეტრიული შედგენილობა 0,074მმ, 70%-ის გამოსავლით. დანარჩენი 30% შეადგენს ფრაქცია 0,074-0,150მმ-ს. დაფქვული მასის ფლოტაციური გამდიდრება განხორციელდა გვარდინ-ქავლიან საფლოტაციო მანქანაში [1], რომლის სარეაქციო ზონაში შეტანილი იქნა 2 კგ მადანი წყალთან ერთად (თხ:მყ=4:1). ფლოტაცია ჩატარებულია შემდეგი რეაგენტების თანაობისას: სოდა – 500 გ/ტ, აგიტაცია – 10 წთ, ბუთილის ქსანტოგენატი – 150 გ/ტ, აგიტაცია 10 წთ, T-80 – 80 გ/ტ, აგიტაცია 3 წთ, ფლოტაციის ხანგრძლივობა 20 წთ, ოქროსმემცველი კონცენტრატის გამოსავალმა შეადგინა 7,85%. მიღებული პირველი კონცენტრატის 3 ლიტრიან საფლოტაციო მანქანაში გადაწმენით (ბუთილის ქსანტოგენატი – 100 გ/ტ, აქვანტეტილი T-80 – 40 გ/ტ, ფლოტაციის ხანგრძლივობა 30 წთ) კონცენტრაციის გამოსავალია 5,7%, მისი შედგენილობა მოცემულია ცხრილ 2-ში.

ცხრილი 2

კონცენტრატის ქიმიური შედგენილობა

Au, გ/ტ	Ag, გ/ტ	Cu, %	Zn, %	Fe, %	FeO, %	Ba, %	S _{ფლ.} , %	S _{ფლ.} , %	S _{ფლ.} , %
9.0	38.0	0.08	0.12	3.0	0.97	8.9	2.83	2.41	0.42

SiO ₂ , %	P ₂ O ₅ , %	Al ₂ O ₃ , %	SO ₃ , %	MnO, %	CaO, %	MgO, %	Na ₂ O, %	K ₂ O, %	TiO ₂ , %
81.17	0.09	2.61	1.13	0.03	1.22	0.20	0.95	0.44	0.20

ოქროსა და ვერცხლის შემცველი მადნებიდან (კონცენტრატებიდან) მათი მაქსიმალური ამოკრეფისათვის რეკომენდებულია თიოზარდოვანას ხსნარის გამოყენება [2-9], რომელსაც ახასიათებს შედარებით დაბალი ტოქსიკურობა და დაბალი კოროზიული თვისებები; ამასთან ერთად აღნიშნული ხსნარი ხასიათდება ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის მაღალი მაჩვენებლებით.



ქვემოთ მოტანილია მიღებული კონცენტრატიდან თიოშარდოვანას ხსნარები (Thio - 2%, $Fe_2(SO_4)_3$ - 1% და H_2SO_4 - 1%) ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის მიზნით შესრულებული კვლევების შედეგები.

ნაწილი ექსპერიმენტებისა განხორციელდა ოთახის ტემპერატურაზე ($20-25^{\circ}C$) პულპის შექანიკური მორევით (150-200 ბრ/წთ), გამოტუტვის ხანგრძლივობა 4 სთ, ოქროს ამოკრეფის ხარისხმა შეადგინა 16,5%, ხოლო ვერცხლისამ - 26,6%. ასეთი დაბალი მაჩვენებლები განპირობებული უნდა იყოს ოქროსა და ვერცხლის ასოცირებით კონცენტრატში არსებულ სულფიდებთან.

მაჩვენებლის გასაუმჯობესებლად შესრულდა სხვადასხვა ტემპერატურაზე კონცენტრატის გამოწვა (დეჰულფურიაცია) და ნაწილის შემდგომი დამუშავება თიოშარდოვანას ხსნარით. მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილ 3-ში. ამ შემთხვევაშიც ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის ხარისხი არაა დამაკმაყოფილებელია.

ცხრილი 3

კონცენტრატის გამოწვის ტემპერატურის გავლენა ოქროსა და ვერცხლის ამოღების მაჩვენებლებზე

თიოშარდოვანას ხსნარი: Thio - 2%, $Fe_2(SO_4)_3$ - 1% და H_2SO_4 - 1%; სინჯის წონაკი 20 გრ, თხ:მყ=4:1, გამოტუტვის ტემპერატურა $\sim 25^{\circ}C$, გამოტუტვის ხანგრძლივობა - 1 სთ, პულპის მორევის სიჩქარე 150-200 ბრ/წთ-ში

ცხრილის №	გამოწვის ტემპერატურა, °C	გამოტუტვის ხარისხი, %	
		Au	Ag
1	300	24,3	32,7
2	400	35,6	51,7
3	500	39,5	54,5
4	600	44,6	57,3
5	700	51,4	62,8

სარეაქციო ზედაპირის გააქტიურების და კონცენტრატში შემავალ (თუმცა მცირე რაოდენობით) ფერადი მეთალების გამოყოფის მიზნით, რომელთაც შეუძლიათ გავლენა მოახდინონ თიოშარდოვანას ხსნარის აქტივობაზე, განხორციელდა $500^{\circ}C$ ტემპერატურაზე გამომწვარი ბარიტ-ოქროსშემცველი კონცენტრატის დამუშავება 50 გ/ლ კონცენტრატის გოფირდმკვას ხსნარით ოთახის ტემპერატურაზე ($20-25^{\circ}C$) 1 სთ-ის განმავლობაში (თანაფარდობა თხ:მყ=5:1). ასეთ პირობებში ხსნარში გადავიდა სპილენძის 45-50%, ხოლო თუთიის 50-60%. ამ პირობების შესრულების შემთხვევაში კონცენტრატის თიოკარბამიდული დამუშავების შედეგად მიიღება ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის საკმაოდ მაღალი მაჩვენებლები, შესაბამისად ოქროს - 86,6 (ცხრ. 4), ხოლო ვერცხლის - 84,4%.

აღნიშნული გათვალისწინებით სერიული ცდები ოქროსა და ვერცხლის ამოღების მაქსიმალური მაჩვენებლების დასადგენად განხორციელდა $500^{\circ}C$ -ზე გამომწვარ კონცენტრატზე.

ცხრილ 5-ში მოტანილი შედეგებიდან ჩანს, რომ ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის მაჩვენებლებზე მნიშვნელოვანი გავლენა აქვს გამომტუტავი ხსნარის შედგენილობას, კერძოდ უპირატესი გავლენა აქვს თიოშარდოვანას კონცენტრატის. ოპტიმალურად მიჩნეულია ხსნარი, შედგენილობით: Thio - 2%, $Fe_2(SO_4)_3$ - 1% და H_2SO_4 - 1%. ამ დროს 4 სთ-იანი გამოტუტვის პირობებში ოქროს ამოკრეფის ხარისხი 89,6%-ს შეადგენს და ვერცხლის - 91,7%-ს.



ოქროსმემცველი კონცენტრატის წინასწარ დამუშავება გოგირდმეცველი H_2SO_4 -ს კონცენტრაცია 50 გ/ლ; თხ:მყ=4:1, გამოტუტვის ტემპერატურა $\sim 25^\circ C$, ხანგრძლივობა – 1 სთ; Thio-ის ხსნარი: Thio – 2%, $Fe_2(SO_4)_3$ – 1% და H_2SO_4 – 1%, გამოტუტვის ტემპერატურა $\sim 25^\circ C$; თხ:მყ=4:1, ხანგრძლივობა – 4 სთ

ცდის №	გამოწვის ტემპერატურა, $^\circ C$	გამოტუტვის ხარისხი, %	
		Au	Ag
1	გამოწვის გარეშე	35,2	40,5
2	400	54,5	56,0
3	500	86,6	84,4

ცხრილი 5

თიომარლოვანას ხსნარის კონცენტრაციის გველენა ოქროსმემცველი კონცენტრატიდან ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის ხარისხზე გამოწვის ტემპერატურა $500^\circ C$, გამოწვის ხანგრძლივობა – 1 სთ, ნამწვის გამოტუტვა გოგირდმეცვეს ხსნარით (50 გ/ლ, თხ:მყ=4:1, τ – 1 სთ), ნალექის (წონაზე 20 გ) გამოტუტვა თიომარლოვანას ხსნარით, t – $20-25^\circ C$; თხ:მყ=5:1, გამოტუტვის ხანგრძლივობა – 4 სთ

ცდის №	Thio-ის ხსნარის კონ-ია, %	გამოტუტვის ხარისხი, %	
		Au	Ag
1	$CS(NH_2)_2$ - 0,5%, $Fe_2(SO_4)_3$ - 0,5%, H_2SO_4 - 1%	32,5	36,6
2	$CS(NH_2)_2$ - 1%, $Fe_2(SO_4)_3$ - 0,5%, H_2SO_4 - 1%	45,6	49,8
3	$CS(NH_2)_2$ - 1,5%, $Fe_2(SO_4)_3$ - 1%, H_2SO_4 - 1%	67,4	71,5
4	$CS(NH_2)_2$ - 2%, $Fe_2(SO_4)_3$ - 1%, H_2SO_4 - 1%	89,6	91,7

შესწავლილია სინჯის გამოტუტვის პროცესში თხ:მყ თანაფარდობის გველენა ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის ხარისხზე (ცხრ. 6). დადგინდა, რომ თხ:მყ თანაფარდობის გაზრდით კეთილშობილი ლითონების ამოკრეფა შესამჩნევად იზრდება და 5:1 თანაფარდობის პირობებში ოქროს ამოკრეფის ხარისხი მაქსიმალურია.

ცხრილი 6

კონცენტრატის თიომარლოვანას ხსნარით გამოტუტვის პროცესზე თხ:მყ თანაფარდობის გველენა გამოწვის ტემპერატურა $500^\circ C$, ხანგრძლივობა – 1 სთ, ნამწვის გამოტუტვა გოგირდმეცვეს ხსნარით (50 გ/ლ, თხ:მყ=5:1, τ – 1 სთ), ნალექის (წონაზე 20 გ) გამოტუტვა თიომარლოვანას ხსნარით ($CS(NH_2)_2$ – 2%, $Fe_2(SO_4)_3$ – 1% H_2SO_4 – 1%), t – $20-25^\circ C$, გამოტუტვის ხანგრძლივობა – 3 სთ

ცდის №	ფარდობა თხ:მყ	გამოტუტვის ხარისხი, %		
		Au	Ag	შედეგები
1	2:1	47,1	63,3	სპლექტის ამოღება საშუალოდ 15%-ის და თუიის - 19%-ის შედეგს
2	3:1	55,0	71,4	
3	4:1	77,0	76,5	
4	5:1	82,7	85,3	



შერჩეულ ოპტიმალურ პირობებში გამოტუტვის ხანგრძლივობის გავრდი (ცხრილი 7) მნიშვნელოვნად იზრდება ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის მაჩვენებლები. 6 საათიანი გამოტუტვის პირობებში ოქროს ამოკრეფა შეადგენს 94,9%-ს, ვერცხლისა – 97,2%-ს.

ცხრილი 7

გამოტუტვის ხანგრძლივობის გაკვლეა კონცენტრაციდან ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხზე ოპტიმალურ პირობებში
 გამოწვე: 500°C, t – 1 სთ, დამუშავება გოგირდმეფის ხსნარით (50 გ/ლ, თხ: მყ=5:1, t – 1 სთ), ნალექის (წონავი 20 გ) გამოტუტვა თიოზარდოვანას ხსნარით – CS(NH₂)₂ – 2%, Fe₂(SO₄)₃ – 1%, H₂SO₄ – 1%, t – 20-25°C, თხ:მყ=5:1

ცდის №	გამოტუტვის ხანგრძლივობა, სთ	გამოტუტვის ხარისხი, %	
		Au	Ag
1	3	82.7	85.3
2	4	89.6	91.7
3	6	94.9	97.2

თუ გავითვალისწინებთ მადნის ფლოტაციის სტადიაზე ოქროს ამოკრეფის მაჩვენებელს (79%), მაშინ ოქროს გამჭოლი ამოკრეფის ხარისხი ტოლია

$$\frac{94,9 - 79}{100} = 75\%$$

აღსანიშნავია, რომ კეთილშობილი ლითონების (Au, Ag) კონცენტრატში ამოკრეფის შემდეგ დარჩენილი მასა წარმოადგენს ძვირფას ნედლეულს (ბარიტის შემცველობა – 21,4%) ბარიტის კონცენტრატის მისაღებად. ამ მიმართულებით შესრულებული გამოკვლევები ჩატარებულია სვეტური ტიპის ვერტიკალურ პნე-მატურ მანქანაში [1], ფლოტაციის შემდეგ პირობებში: ნედლი ტალის ზეთი – 550 გ/ტ, თხევალი მინა – 650 გ/ტ და სოდა 750 გ/ტ. აგიტაციის ხანგრძლივობა – 10 წთ. ფლოტაციის შედეგები მოტანილია ცხრილ 8-ში.

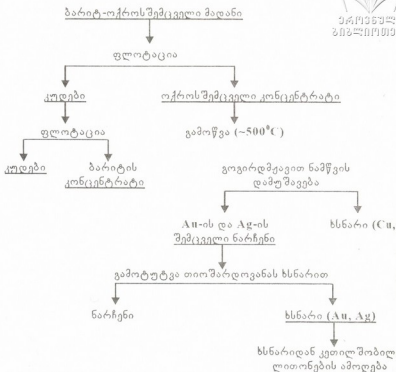
ცხრილი 8

ბარიტის ფლოტაციის მაჩვენებლები

პროდუქტის დასახელება	გამოსავალი, %	BaSO ₄ -ის შესველობა	ამოკრეფის ხარისხი, %
ბარიტის კონცენტრატები	20,31	91,1	89,45
ნალექები	79,69	2,83	10,55
სულ	100,00	21,40	100,00

მიღებული კონცენტრატი, ხვედრითი წონით – 4,153, ვარგისია ბარიუმის ნაერთების მისაღებად და გამოიყენება აგრეთვე დამამძიმებლად საბურღი დანადგარებზე ნავთობის წარმოებაში.

შესრულებული კვლევების შედეგად შემოთავაზებულია ბარიტ-ოქროსშემკველი მადნიდან ოქროსა და ვერცხლის ამოკრეფის პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა:



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფ. თაყაიძის სახ.
მეტალურგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 17.05.2004

**В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Р. Д. ЧАГЕЛИШВИЛИ,
Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ, Т. И. МЕЧУРЧЛИШВИЛИ,
М. Т. МЕЧУРЧЛИШВИЛИ, В. Г. ГВАХАРИЯ, Т. М. АДАМИЯ
ПЕРЕРАБОТКА БАРИТ-ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ
МАДНЕУЛИ (ГРУЗИЯ)**

Резюме

Установлены условия получения золотосодержащего концентрата из барит-золотосодержащей руды. В подобранных условиях выход концентрата составляет 5,7% и содержит золото 9 г/т и серебро – 38 г/т.

Для максимального извлечения золота и серебра целесообразно концентрат после перемеления подвергать предварительному обжигу при температуре ~500°C с последующей обработкой обожженного концентрата раствором серной кислоты (50 г/л). Затем осадок подвергается выщелачиванию раствором тиомочевины. В оптимальных условиях выщелачивания (продолжительность – 6 часов, Ж:Т=5:1, концентрация раствора тиомочевины: Thio- 2%, Fe₂(SO₄)₃ – 1%, H₂SO₄ – 1%) степень извлечения золота и серебра составляет 94,9% и 97,2% соответственно.

V. GAPRINDASHVILI, R. CHAGELISHVILI, G. GVELESIANI,
T. MECHURCHLISHVILI, M. MECHURCHLISHVILI,
V. GVAKHARIA, T. ADAMIA

PROCESSING OF MADNEULI (GEORGIA) BARITE-GOLD CONTAINING ORES

Summary

The conditions of obtaining a gold bearing concentrate from barite-gold containing ores are established. In selected conditions the concentrate yield is 5,7% and contains 9 g/t of gold and 38 g/t of silver.

For maximum extraction of gold and silver it is appropriate to expose the concentrate after clearing to pre-roasting under the temperature $\sim 500^{\circ}\text{C}$ with subsequent treatment of the burnt concentrate with sulfuric acid solution (50 g/l). Then the residue is exposed to leaching with thiourea solution. In the optimal condition of leaching (duration 6 hours; fluid:solid = 5:1, the concentration of thiourea solution: Thio- 2%, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - 1%, H_2SO_4 - 1%) the degree of gold and silvers extraction is 94,9% and 97,2% respectively.

The principal technological schematic model of hydrometallurgical processing of barite-gold containing ores is proposed.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Ю. Б. Рубинштейн, И. Х. Дебердеев, Г. Д. Краснов., Т. И. Мечурчлишвили. Тенденции развития флотационной техники. Комплексная переработка минерального сырья. М.: Наука, 1992, с. 119-129.
2. გ. გველეხიანი, ვ. გაფრინდაშვილი, თ. მეჭურჭლიშვილი, მ. მეჭურჭლიშვილი, ვ. შავგულიძე, რ. ჩაგელიშვილი, ვ. გვახარია, ტ. ადამია. საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1999, 25, 3-4, გვ. 315.
3. ვ. გაფრინდაშვილი, გ. გველეხიანი, თ. მეჭურჭლიშვილი, მ. მეჭურჭლიშვილი, რ. ჩაგელიშვილი, ვ. გვახარია, ტ. ადამია. საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2001, 27, 1-2, გვ. 160-165.
4. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова. ДАН СССР, 1941, т. 31, №7, с. 671-674.
5. В. В. Лодейчиков, Л. А. Шамис, И. А. Каковский, О. Д. Хмельницкая. Изв. вузов "Цветная металлургия", 1975, т. 18, №2, с. 77-81.
6. В. В. Лодейчиков, А. Ф. Панченко. Изв. вузов "Цветная металлургия", 1987, №24, с. 8-10.
7. В. В. Лодейчиков, А. Ф. Панченко, О. Д. Хмельницкая. Тиокарбамидное выщелачивание золотых и серебрянных руд. Гидрометаллургия золота. 1980, с. 26-35.
8. Puper Randall A., Hendrux James L. Extr. Met '81 Symp. London, 21-23 Sept., 1981, London, 1981, p. 57-75.
9. Chen C. K., Lung T. N., Wan C. C. Hydrometallurgy. 1980, v. 5. 2-3, p. 207-212.



В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Л. В. БАГАТУРИЯ,
Ц. Г. СУЛАКАДЗЕ, Л. А. ЦКАЛОБАДЗЕ

КИНЕТИКА ДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРИСТОГО ЦИРКОНИЯ ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Наиболее известным методом для получения чистых окислов редких металлов является сжигание их хлоридов в кислородсодержащей атмосфере.

Получение окиси циркония высокой дисперсности из расплавленных солей посвящена работа [1]. В этой работе показано, что в процессе имеется возможность регулирования роста кристаллов двуокиси циркония.

В работах [2,3] приведены экспериментальные данные по сжиганию хлоридов циркония и скандия в расплавах. Показано, что в температурном интервале 600-1100° процесс реализуется в кинетической области.

Несмотря на многочисленность научных исследований, в литературе имеется мало сведений о механизме процесса и кинетических закономерностях взаимодействия фаз при сжигании хлоридов металлов в расплаве KCl.

Целью предлагаемой работы является исследование некоторых кинетических закономерностей процесса дехлорирования тетрахлорида циркония в расплаве хлорида калия.

Сжигание тетрахлорида циркония в атмосфере кислорода описывается уравнением реакции



О скорости этого процесса судят по количеству выделившегося хлора [4].

Эксперименты по сжиганию ZrCl_4 проводились на лабораторной установке (рис. 1). После расплавления массы в реактор подается кислород. Выделившийся хлор поглощается 10%-ым раствором иодистого калия. Для полного улавливания хлора перемешивание ведется магнитной мешалкой.

Количество выделившегося хлора определя-

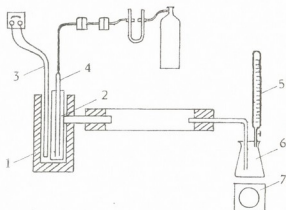


Рис. 1. Схема установки для изучения термического разложения хлоридов: 1 – электродух; 2 – кварцевый реактор; 3 – термопара; 4 – подвод кислорода; 5, 6, 7 – блок непрерывного титрования



ется титрованием хлора гипосульфатом натрия, процесс реализуется по уравнению: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaCl}$.

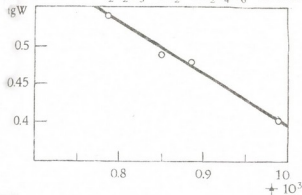


Рис. 2. Зависимость логарифма средней скорости сжигания хлорида циркония от логарифма температуры

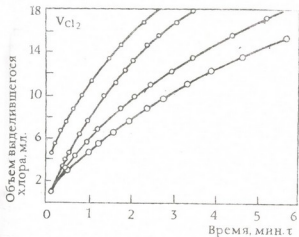


Рис. 3. Кинетические кривые реакции сжигания хлористого циркония при разных скоростях подачи кислорода (л/ч): 1 - 5; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 25. Масса сплава - 20 г, концентрация ZrCl_4 - 5%, температура - 800°C

В остывшей массе содержание циркония определяется весовым фосфатным методом [5].

Результаты исследования по изучению кинетики сжигания тетрахлорида циркония в расплаве KCl приводятся на рис. 2-4.

С увеличением температуры скорость реакции сжигания хлористого циркония в расплаве увеличивается и в интервале температур $820-980^\circ\text{C}$, зависимость $\log w = f(1/T \cdot 10^{-3})$

имеет линейный характер (см. табл. 1 и рис. 2).

Вычисленная величина энергии активации $E = 134$ кДж/моль указывает на то, что в изученном температурном интервале реакция сжигания хлористого циркония в расплаве протекает в кинетической области.

Влияние объемной скорости подачи кислорода на скорость сжигания хлористого циркония изучалось в пределах от 5 до 25 л/ч (рис. 3).

Таблица 1

Зависимость средней скорости реакции от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$1/T \cdot 10^3$	$v, \text{мл Cl}_2/\text{мин}$	$\log w$
820	0,990	2,571	0,4099
860	0,883	2,958	0,471
900	0,85	3,0	0,4771
980	0,70	3,38	0,5303

На основании полученных результатов определена начальная скорость сжигания и построен график зависимости скорости сжигания от расхода кислорода (рис. 4).

Полученные результаты указывают, что скорость сжигания хлористого циркония пропорциональна расходу кислорода. Линейная зависимость расхода кислорода характерна для диффузионных процессов, в системе газ – жидкость – и для реакций, протекающих в кинетической области.

Исследование влияния концентрации кислорода в смеси O_2 -Ar проведено при содержании кислорода 30%, 50%, 70% и 100%. Результаты экспериментов приведены на рис. 5.

На основе результатов (рис. 5) определены начальные скорости сжигания (табл. 2) и зависимости логарифма начальной скорости от логарифма концентрации кислорода (рис. 6).

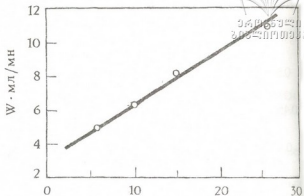


Рис. 4. Зависимость начальной скорости сжигания хлористого циркония от расхода кислорода

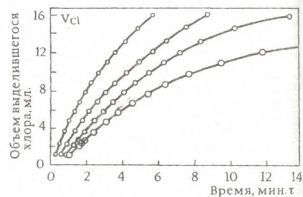


Рис. 5. Кинетические кривые реакции окисления хлористого циркония при разных концентрациях кислорода в газе: 1 – 30% O_2 – 70% Ar; 2 – 50% O_2 – 50% Ar; 3 – 70% O_2 – 30% Ar; 4 – 100% O_2

Таблица 2

Зависимость скорости сжигания хлорида циркония от концентрации кислорода в смеси

CO_2	$\log C$	ω , мл Cl_2 /мин	$\log \omega$
0.3	-0,523	1,8	0,2553
0.5	-0,301	2,6	0,4150
0.7	-0,155	3,9	0,5911
1.0	0,0	5,1	0,7076

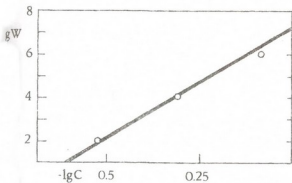


Рис. 6. Зависимость скорости сжигания хлорида циркония от концентрации кислорода в смеси

Как видно из рис. 6 зависимость логарифма скорости сжигания хлорида циркония от логарифма концентрации кислорода носит линейный характер. При этом с увеличением содержания кислорода в дутье от 30% до 70%-ов скорость реакции увеличивается вдвое, что свидетельствует о том, что при высоких концентрациях кислорода в расплавах реакция хлористого циркония лимитируется подводом кислорода.

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

Поступило 17.01.2004

მ. ბაზრინაშვილი, ლ. ბაღათურია, ც. სულაბაძე, ლ. წყალობაძე

ცირონიუმის ქლორიდის კალიუმის ქლორიდის ნალღობში აირადი ჟანგბადით დეჰლორირების კინეტიკა

რეზიუმე

შესწავლილია ცირონიუმის ქლორიდის კალიუმის ქლორიდის ნალღობის არეში აირადი ჟანგბადით დაჟანგვის პროცესის კინეტიკის ზოგიერთი კანონზომიერება. პროცესი შეისწავლუბოდა სხვადასხვა ტემპერატურის, ჟანგბადის მიწოდების სიქარის, აირის შემადგენლობისა და ნალღობში ცირონიუმის ქლორიდის კონცენტრაციისას.

ნაჩვენებია, რომ დაჟანგვის პროცესი მიმდინარეობს კინეტიკურ უბანში. რეაქციის აქტივაციის ენერგია შეადგენს 134 კჯ/მოლს.

**THE KINETICS OF CHLOROUS ZIRCONIUM
DECHLORINATION WITH GAS OXYGEN IN THE POTASSIUM
CHLORIDE MELT**

S u m m a r y

Some regularities of the kinetics of chlorous zirconium dechlorination with gas oxygen in the melted potassium chloride at different temperatures, oxygen supply rate in the melt are studied.

It is shown that the reaction of formation of zirconium dioxide by burning of $ZrCl_4$ in the KCl melt in the temperature range of 820-980^o proceeds in the kinetic region. The activation energy of the reaction is 134 kJ/mole.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Авторское свидетельство СССР, 237854, 1968.
2. *В. Н. Гаприндашвили, Л. В. Багатурия, Ц. Г. Сулакадзе, Л. А. Цкалобадзе.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 2003, т. 29, 3-4, с. 330-334.
3. *Старобина Т. М.* Автореф. канд. дис., М., 1973.
4. *Г. Шарло.* Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1966, с. 889.
5. *С. Е. Елисон, К. И. Петров.* Цирконий, химические и физические методы анализа. М., 1960, с. 90-93.

შპს 620-187-416

 ი. ფოლიაშვილი, ძ. ბარნაველი, თ. გოგვაძე,
 ნ. კოკალაიშვილი, ბ. მიჰაბერიძე

**ლითონური თხელი ფირფიტების მიღება
 ელექტროლიზით**

უკანასკნელ წლებში ფართო გამოყენება ჰპოვა მასიური ნიმუშებიდან თხელი ფირფიტების მიღების დამუშავებამ.

თხელი ფირფიტების მიღების მრავალი საინტერესო სამუშაოა ცნობილი, რომელთაგანაც ცნობილია პ. ჟაკეს, პ. ხირშის ა. ხოვის და სხვათა სამუშაოები [1,2].

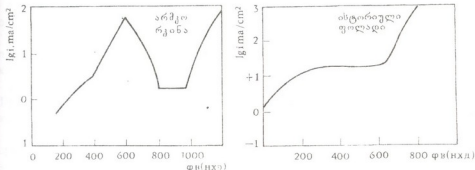
ექსპერიმენტის მიზანი იყო პოტენციოსტატის საშუალებით "ფანჯრული მეთოდის" მიღება და მისი შესწავლა დღემდე უცნობ ნიმუშებზე, როგორცაა: ოქრო, ვერცხლი, არმკო, რკინა და სხვ.

ლითონური თხელი ფირფიტების მიღებისათვის გამოყენებული იყო პოტენციოსტატური მეთოდი, რომლის დახმარებითაც ელექტროლიტში ჩაშვებულ ნიმუშზე ხდება ანოდის პოტენციალი სხვაობასა და ხსნარს შორის რეგულირება. ამ დროს შენარჩუნებულია დენის სიმკვრივის მუდმივი მნიშვნელობა.

დამოკიდებულება დენის პოტენციალსა და დენის სიმკვრივეს შორის გამოიხატება პოლარიზაციული მრუდის საშუალებით, რომელსაც საფუძვლად უდევს ლითონის ანოდური გახსნა.

ძირითადი მეთოდი პოტენციოსტატის გამოყენებით ცნობილია როგორც "ფანჯრის" მეთოდი.

ცდის ჩატარების დროს, როგორც კი ნიმუშის შუაგულში წარმოიქმნება მცირე ზომის ნახვრეტი, მაშინვე ხდება გადაადგილება და გრძელდება პოლირება სხვა უახლოეს ადგილას და ა. შ., ისე, რომ რამოდენიმე ნახვრეტის ერთმანეთში გადასვლის საზღვრის ადგილი ამოიკრება. უნდა შეიჩქეს შედარებით ყველაზე თხელი ფენა და მოხდეს ამ ფენის ელექტრომიკროსკოპული კვლევა.



სურ. 1. პოლარიზაციის მრუდი. მექანიკურად სურ. 2 - არქეოლოგიურ-ისტორიული დამზადებული ნიმუშის სისქე უნდა იყოს დაახლოებით 0,25-0,25 მმ. ფოლადი



თხელი ფირფიტების მისაღებად გამოყენებულია - 5827-პოტენციოსტატი, რომლის სამუალებითაც შესაძლებელია ელექტროქიმიური პროცესების რეჟიმ-მალური რეჟიმი.

1. სამუშაო ელექტროდი არის ძირითადი ელექტროდი, რომელზედაც მიმდინარეობს მთელი ექსპერიმენტი.

2. შესადარებელი ელექტროდი დამოკიდებულებაშია სამუშაო ელექტროდთან და ზომავს მის პოტენციალს.

3. დამხმარე ელექტროდი სამუშაო ელექტროდთან წარმოქმნის ჯაჭვს, რომელზედაც გადის პოლარიზაციის დენი.

ორიენტირება ხდება ანოდური მრუდის მიმართულებით. მისი რეჟიმის დადგენა და ამ რეჟიმის მიხედვით მიღებული უბნის ზედა მზარის შერჩევა, შემდეგ კი მიღებული და დადგენილი რეჟიმით ხდება ნიმუშის პოლირება, სადაც დენის ცვლილებას ადგილი აღარ ექნება.

პოლირება ჩატარდა როგორც ცივ, ასევე ცხელ მდგომარეობაში, ტემპერატურის გაზრდა აღიწერს გამტარებლობას და ელექტროლიტის ქიმიურ აქტივობას. მაგრამ ამავე დროს ამცირებს ხსნარის სიბლანტეს, რომელიც ხელს უშლის პოლირებას. ექსპერიმენტი უმეტესად მიმდინარეობს 80⁰ ზე.

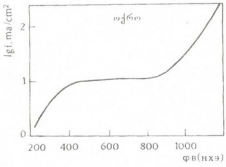
კვლევისათვის შერჩეულ იქნა ლითონები: არმკო რკინა, ნიობიუმი. შესადარებლად არმკო რკინა და ძველი არქეოლოგიურ-ისტორიული ფოლადი, ციკონიუმი, ოქრო, ვერცხლი და ა. შ., რომელთა ნიმუშები მოყვანილია სურათებზე 1-4.

მიღებული თხელი ფირფიტები სწრაფად და ადვილად იქანგება როგორც ჰაერზე, ასევე სპირტში, აცეტონში და სხვ. ამიტომ მიღებისთანავე საჭიროა მათი გადაღება ელექტრონულ მიკროსკოპზე.

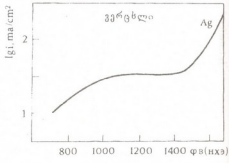
ნიობიუმისა და ციკონიუმის დიფუზიის შედეგად მიღებული ფოლადის ფირფიტა დამუშავდა ზემოთ მოყვანილი მეთოდით.

ცდები ჩატარდა ოქროზე და ვერცხლზე, დაახლოებით 0,5სმ² და 0,07 მმ სისქის ოქროს ფირფიტაზე, რომლის სისუფთავე იყო 99,99%.

სამუშაოს ჩატარების დროს ელექტროლიტად გამოყენებული იყო მრავალი ნივთიერება, მათ შორის მომწამლავი ნივთიერებებიც: ფტორის მჟავა, ქლორის მჟავას ნარევი ძმარმჟავას ანჰიდრიდთან და სხვ.



სურ. 3. ოქრო. ვერცხლის ფირფიტა ფა-რობით 0,4 სმ², სისქე 0,075 მმ

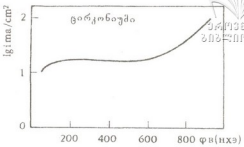


სურ. 4. ვერცხლი



ამგვარად, თხელი ფირფიტების მიღებისათვის გამოყენებული იყო პოტენციოსტატური მეთოდი, რომლის დახმარებით ელექტროლიტში ჩაშვებულ ნიმუშზე რეგულირდება პოტენციალთა სხვაობა ანოდსა და ხსნარს შორის. ამ დროს შენარჩუნებული იყო დენის სიმკვრივის მუდმივობა.

დამოკიდებულება პოტენციალსა და დენის სიმკვრივეს შორის გამოისახება პოლარიზაციული მრუდის საშუალებით, რომელსაც საფუძვლად უდევსლითონის ანოდური გახსნა: ნიობიუმზე, არმკო რკინაზე, არქეოლოგიურ-ისტორიულ ფოლადზე, ცირკონიუმ-ნიობიუმის შენადნზე, ოქროზე, ვერცხლზე და სხვ.



სურ. 5. ცირკონიუმი

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ფ. თაყაიძის სახ. მეტალურგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 11.01.2004

Э. З. ДОЛИАШВИЛИ, К. В. БАРНАВЕЛИ, Т. И. ГОГВАДЗЕ,
Н. Д. КОПАЛЕИШВИЛИ, Г. В. МИКАБЕРИДЗЕ

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФОЛЬГ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Резюме

Разработаны методики получения тонких фольг из ниобий-циркониевых сплавов, археолого-исторических сталей, железа “Армко”, золота и серебра для электронно-микроскопических исследований.

Для получения тонких фольг использован потенциостатический метод. Отношение между потенциалом и плотностью тока выражается с помощью поляризационной кривой, отражающей анодное растворение металла.

На основе предварительно установленного режима происходит определение участка полирования и в этой точке его утончение.

Во время работы были использованы сильно отравляющие электролиты: фторная кислота, смесь хлорной кислоты с ангидридом уксусной кислоты и др.

Основной метод, это метод “окна” с использованием потенциостата. Также возможны электрохимические процессы – исследование кинетики, часто применяется оптимальный режим этого процесса.

Рабочий электрод есть основной электрод, от которого зависит сравнительный электрод, а вспомогательный электрод с рабочим электродом образует цепь, по которой проходит поляризационный ток.



OBTAINING THIN SHEETS OF FOIL FOR ELECTROMICROSCOPIC EXAMINATION

Summary

Methods for obtaining thin sheets of foil from Niobium-Zirconium alloys, archeologic-historical steels, iron "Armko", gold and silver for electromicroscopic examination have been worked out.

The potentiometric method for obtaining thin sheets of foil has been used.

The relation between the potential and current density is expressed by the polarization curve reflecting anodic dissolution of the metal.

On the base of the previously established conditions (regime) the determination of the polishing area and its refining in this point take place. Strong poisoning electrolytes have been used: fluoro acid, the mixture of chloric and oxide with anhydrite of acetic acid, etc.

The "window" method is the main method, using a potentiostat.

Electrochemical processes – the investigation of kinetics: the optical region of ibis process are often used as well.

The working electrode is the basic electrode on which the reference electrode depends but the emergency electrode together with working electrode, forms the circuit through which polarization current passes.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. П. Жаке, В. Тегарт. Электрохимическое и химическое полирование.
2. П. Хирш, А. Хови, Р. Никольсон, Д. Эшли, Н. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов.
3. А. Н. Фреиман, В. Л. Макаров, И. В. Брыскин. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите (под ред. академика Я. М. Колотыркина).
4. Реферативный журнал (физ.)
1. Tighe N. J., Hockey B. J. Ion thinning of electron microscope specimens. Bec 10th Symp Electron Ion and Lasers. Bream Technol... Gaithersburg Md, 1969.
2. British firm zerosinon films "Electronics", 1970.
3. Henry L. F, Hockey B. J., Michele J. W. A method for preparing large area thin foils for transmission electron microscopy, 1970.

Э. Г. ГРДЗЕЛИШВИЛИ, Ф. Н. АПХАЗАВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ С НИКЕЛЕВЫМИ КОНТАКТАМИ, ИЗГОТОВЛЕННЫМИ НА ОСНОВЕ $A^{III}B^V$ ТИПОВ ПОЛУПРОВОДНИКА

Электрохимическими методами полученные никелевые контакты являются перспективными материалами для кристаллов, изготовленных из твердых растворов типа $A^{III}B^V$ [1-5], которые имеют высокую химическую пассивность и хорошую электропроводимость.

Целью проведенной работы является исследование спектрального состава излучения, направленности излучения, оценка мощности излучения в диапазоне длин волн 525-540 нм, измерение времени импульса мощности излучения кристаллов размером $0,4 \times 0,4$ мм².

Измерение спектрального состава проводилось на специальной установке, блок-схема приведена на рис. 1.

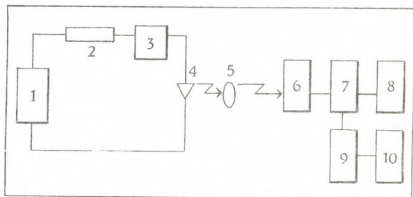


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения спектрального распределения излучения кристаллов: 1 – источник питания образца; 2 – сопротивление нагрузки; 3 – миллиамперметр; 4 – кристалл, 5 – линза; 6 – монохроматор; 7 – фотоумножитель; 8 – высоковольтный источник напряжения; 9 – электровольтный усилитель; 10 – самописец

Источником питания образца (4) служит лабораторный источник питания ЛИП П 30 (1), а величина прямого тока через образец измеряется миллиамперметром М-254 (3).

Излучение фокусируется линзой (5) на входную долю монохроматора НКМ-1 (6) и регистрируется фотоумножителем ФЗУ-34 (17), питание которого осуществляется высоковольтным стабилизатором ВС-23 (8). Сигнал с ФЗУ усиливается электрометрическим усилителем типа У1-2

(9) и записывается на самописце типа КСП-4 (10). Спектральные кривые пересчитываются с учетом спектральной чувствительности ФЭУ-34.

Образец устанавливается в держателе, помещенном в стальной бьюар с оптическим окном. Конструкция держателя позволяет измерять спектры электролюминесценции кристалла при пониженных и повышенных температурах.

Полуширина спектра излучения определяется по кривым кристалла на уровне 0,5 от максимума интенсивности излучения.

Типичные спектральные распределения излучения при температуре 298 ± 10 К кристаллов представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, длина волны излучения в максимуме спектральной плотности лежит в пределах 533-541 нм. Полуширина спектра излучения составляет 136-140 мАВ (~32-34 нм).

Измерения диаграммы направленности показали, что полуширина (6) лежит в пределах 10-15°.

На рис. 3 приведены типичная диаграмма направленности излучения кристалла, на котором полуширина диаграммы направленности составляет 12°.

Мощность излучения кристаллов в указанной полосе при постоянном прямом токе 20 мА оценивалась по типичному спектру электролюминесценции по формуле

$$P_{525-540} = (P_{\text{интегр}} \times S_2) S_1,$$

где S_1 – площадь, охватываемая кривой спектрального распределения излучения, в относительных единицах; S_2 – площадь спектра кристалла на полосе 525-540 нм, измеренная в тех же относительных единицах.

Оценка соотношения S_2/S_1 показала, что мощность излучения кристаллов в диапазоне длин волн 525-540 нм составляет примерно 0,3 от интегральной мощности излучения при $I_{пр} = 2$ мА, т. е. из порядка $(3 \div 9) \times 10^{-8}$ Вт.

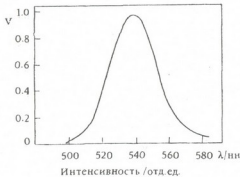


Рис. 2. Спектр-излучение кристалла

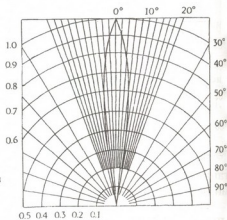


Рис. 3. Диаграмма направленности излучения кристаллов

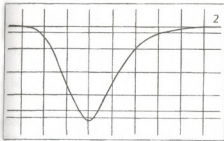


Рис. 4. Осциллограмма импульса мощности излучения из структур фосфида галлия. Частота следования электрических импульсов 10 кГц , длительность импульса $1 \cdot 10^{-7} \text{ с}$

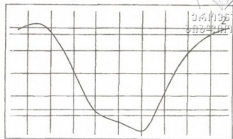


Рис. 5. Осциллограмма импульса мощности кристалла, изготовленного из фосфида галлия. Частота следования электрических импульсов 10 кГц , длительность импульса $2 \cdot 10^{-7} \text{ с}$

Осциллограммы для кристаллов из структур фосфида галлия приведены на рис. 4, 5. Как видно из рисунков, время нарастания импульсов мощности излучения может быть оценено как $75\text{-}100 \text{ нс}$. Именно поэтому при длительности импульса $\tau = 100 \text{ нс}$ происходило “искажение” прямоугольного импульса.

Таким образом, кристаллы с никелевыми контактами имеют высокие светотехнические характеристики.

Грузинский технический университет

Поступило 11.11.2003

ე. ბრძეღიშვილი, ვ. ავსაყავა

გამოსხივების სპექტრის გამოკვლევა ნიკელის კონტაქტებიან კრისტალებზე დამზადებული $A^{III}B^V$ სახის ნახევარგამტარების ბაზაზე

რეზიუმე

ქიმიური რეაგენტების მიმართ მაღალი მდგრადობით და კარგი შედეგების უნარით ელექტროსადენებისადმი შერჩეული იქნა ელექტროქიმიურად დაფენილი ნიკელის კონტაქტები $A^{III}B^V$ სახის მყარი ხსნარების ზედაპირებისათვის.

კვლევა წარმოებდა $0,4 \times 0,4 \text{ მმ}^2$ ზომის CaP სახის კრისტალებზე. შესწავლილი იქნა მათი ტიპური გამოსხივების სპექტრი $0,5$ -დან მაქსიმალურ გამოსხივების ინტერვალამდე და ტოლია $533 \div 541 \text{ ნმ}$. ხოლო განივი გამოსხივების სპექტრი ტოლია $\sim 32 \div 33 \text{ ნმ}$; ნახევარგანიური გაბმება მიმართული გამოსხივების 12°C შეადგენს. 20 -მა პირდაპირი დენის ძალის დროს გამოსხივების სიმძლავრე $525\text{-}540 \text{ ნმ}$ ტალღის დიაპაზონში $P_{525,540} = 0,3\text{P}$ და იმპულსირების დროს გაზრდა გამოსხივების სიმძლავრეზე, რომელიც შეიძლება შეფასდეს როგორც $75\text{-}100 \text{ ნმ}$.

STUDY OF THE RADIATION SPECTRUM OF NICKEL CONTACT-CONTAINING CRYSTALS BASED ON A^{III}B^V SEMICONDUCTORS

Summary

Nickel contacts formed by electrochemical deposition have been chosen for A^{III}B^V solid solution surface. They are characterized by high resistance to chemical reagents and good welding properties.

The research was performed on 0,4x0,4 mm² GaP type crystals. Their typical radiation spectrum from 0,5 to the maximum radiation interval was studied and found to be as high as 533-541 nm. The transverse radiation spectrum was ~32-33 nm; semitransverse dispersion accounts for 12% of the direct radiation.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Вишенков С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975, с. 185.
2. საპატენტო სიგელი № 762. ნ. კეკელიძე, ე. გრძელიშვილი. და A^{III}B^V სახის ნახევარგამტარებზე ოპტიკური კონტაქტების შექმნის ხერხი. სამრეწველო საკუთრების ოფიციალური ბიულეტენი № 3 (12), 02.07.97.
3. საპატენტო სიგელი № 1140. ნ. კეკელიძე, რ. ჯარმაკაძე, ზ. ტყემელაშვილი, ე. გრძელიშვილი და სხვ. შუქგამომსხივარი ხელსაწყო. სამრეწველო საკუთრების ოფიციალური ბიულეტენი № 11 (22), 15.07.97.
4. Справочник по электрохимии под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981, с. 488.
5. Берг А., Дин И. Светодиоды. М.: Мир, 1979, с. 218.

მ. შურვანიძე, ლ. მუხრანელი, ლ. მანთურიშვილი, ი. რიხიაშვილი

საკოლმეტროო ჩამონადენი წყლების შეფასება მათი მეორადი გამოყენების შესაძლებლობის დასადგენად

ცნობილია, რომ საქართველოს რიგი რეგიონები განიცდიან სარწყავი წყლის მწვავე დეფიციტს. შესაბამისად დღეს უაღრესად საპასუხისმგებლოა და მნიშვნელოვანია საქართველოს სარწყავი მიწათმოქმედების ზონაში წყლის რესურსების კომპლექსური და მაღალეფექტური გამოყენების საკითხების შესწავლა. იმ ტრადიციულ პრობლემებს, რომლებიც იღგა საქართველოს წყალთა მეურნეობის წინაშე და განვირობებულ იყო დარგის განვითარების ობიექტური კანონზომიერებებით, ბოლო ხანებში დაემატა პრობლემები, გამოწვეული, ერთის მხრივ, გასული საუკუნის 90-იანი წლებიდან დაწყებული ქვეყანაში შექმნილი საერთო სიტუაციით და, მეორეს მხრივ, მოლიანად საქართველოს ეკონომიკისა და კონკრეტულად წყალთა მეურნეობის, როგორც ამ ეკონომიკის ერთ-ერთი ორგანულად შემაღგენელი ნაწილის საბაზრო ურთიერთობების პრინციპებზე გადაყენის აუცილებლობით.

ცხადია, რომ საქართველოს სოფლის მეურნეობის გადაყენა მსხვილფეხოვან-ლოებრივი, საბიუჯეტო მეურნეობებისა და კოლმეურნეობების ნაცვლად ძირითადად წერილ ფერმერულ მეურნეობებზე, გარდაუვალად მოითხოვს წყალთა მეურნეობის მთელი რიგი საკითხების ახლებურად გააზრებას და ამ მიმართულებით სპეციალური სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოების ჩატარებას. სწორედ ამ მდგომარეობით არის ნაკარნახევი წარმოდგენილი ნაშრომით გათვალისწინებული სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოს ფარგლებში საკოლმეტროო-სადრენაჟო ჩამონადენი წყლების მორწყვისათვის განმეორებით გამოყენების შესაძლებლობის საკითხის ჩართვა.

ცნობილია, რომ საქართველოს ტერიტორია, მთლიანობაში საკმაოდ მდიდარია წყლის რესურსებით, მაგრამ ეს რესურსები არათანაბრად და სოფლის მეურნეობის საჭიროებისათვის არახელსაყრელადაა განაწილებული საქართველოს დასავლეთ და აღმოსავლეთ რეგიონებს შორის. ზედაპირული ჩამონადენისა და ატმოსფერული ნალექების სიჭარბე დასავლეთ საქართველოში და ნაკლებობა აღმოსავლეთ საქართველოში, მამინ როცა მოთხოვნილება წყალზე პირიქით, მნიშვნელოვანდ მეტია აღმოსავლეთ საქართველოში დასავლეთ საქართველოსთან შედარებით, ქმნის მთელ რიგ მნიშვნელოვან პრობლემებს, წყლის როგორც ბუნებრივი რესურსის რაციონალური გამოყენების თვალსაზრისით. ეს პრობლემები განსაკუთრებით მკვეთრად არის გამოხატული აღმოსავლეთ საქართველოს ტერიტორიაზე, რომელიც განიცდის სარწყავი წყლის რესურსების მწვავე ნაკლებობას. კრძალად აღმოსავლეთ საქართველოს რიგ სხვა რეგიონებთან ერთად, ბუნებრივი ტენის მწვავე ნაკლებობას განიცდის მდინარე ალაზნის მარჯვენა ნაპირზე განთავსებული დამლაშებულ-მელიორირებული ფართობები.

მდინარე ალაზნის მარჯვენა ნაპირის ტერიტორია, რომლის საერთო ფართობი 54 ათასი ჰა-ს შეადგენს, სარწყავ წყალს იღებს ქვემო ალაზნის მაგისტრალური არხის მეშვეობით. აღნიშნული ტერიტორიის მნიშვნელოვანი ნაწილი სარწყავ ქსელთან ერთად სადრენაჟო-საკოლმეტროო ქსელითაც არის აღჭურვილი. ამ უკა-



ნასკენლის ფუნქციას კი ძირითადად ზედმეტი ინფილტრაციული და გრუნტის წყლების სასოფლო-სამეურნეო ფართობებიდან გაყვანა წარმოადგენს. საკოლექტორო ტორა ქსელის ჩამონადენი წყლების მთელი რაოდენობა ტრანზიტის გზით ისე მდინარე ალაზანში ვარდება. ამ საკოლექტორო ჩამონადენი წყლების რაოდენობრივი და ხარისხობრივი მაჩვენებლების შესწავლა, მისი მორწყვისა და წყალმომარაგებისათვის შემდგომი გამოყენების შესაძლებლობის საკითხის გასარკვევად დღემდე არ ჩატარებულა. აღსანიშნავია, რომ 70-იანი წლებიდან დაიწყო მდ. ალაზნის მარჯვენა ნაპირის ცენტრალური და სამხრეთ-აღმოსავლეთ ნაწილში საშუალოდ და ძლიერ დამლაშებული ფართობების ინტენსიური ათვისება. დღეისათვის ამ დამლაშებული ფართობებიდან მელიორირებული და სოფლის მეურნეობისათვის გამოყენებულია 17 ათასი ჰა.

ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევების თანახმად მდ. ალაზნის მარჯვენა ნაპირის მელიორირებულ ფართობებზე სადრენაჟო ჩამონადენის მოდულის საშუალო მნიშვნელობა იცვლება 0,021 – 0,110 ლ/წმ ჰა-დან ფარგლებში. თუ მხედველობაში მივიღებთ ამ მონაცემებს, მათზე დაყრდნობით შეგვიძლია ჩავთვალოთ, რომ ალაზნის მარჯვენა ნაპირის დრენირებული ფართობების საკოლექტორო-სადრენაჟო ჩამონადენის ჯამური ხარჯი შეადგენს 95000 – 510000 მ³/დღეღამეში ანუ 1,1 – 5,9 მ³/წმ [1].

ამრიგად, როგორც ვხედავთ, მდინარე ალაზნის მარჯვენა ნაპირზე განთავსებული ფართობების სადრენაჟო-საკოლექტორო ჩამონადენი საკმაოდ მნიშვნელოვან სიდიდეს შეადგენს. აქედან გამომდინარე მის რაოდენობრივ და თვისობრივ მაჩვენებლების შესწავლას, იმ მიზნით, რომ მისი ნაწილი მაინც გამოვიყენოთ სარწყავად მცირე ფართობის მქონე ფერმერულ მეურნეობებში, დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს.

წინასწარი კვლევების საფუძველზე ჩვენს მიერ გამოყოფილი იქნა 24 სატრანზიტო კოლექტორი, საკოლექტორო ჩამონადენის სიდიდესა და მინერალიზაციის ხარისხზე დაკვირვებათა საწარმოებლად.

ცხრილში 1 წარმოდგენილი მონაცემები ახასიათებენ სადრენაჟო-საკოლექტორო ჩამონადენის საერთო მინერალიზაციის ხარისხს, მინერალიზაციის ტიპს და ჩამონადენი წყლის ხარჯს.

როგორც ზემოდ მოყვანილი ცხრილიდან ჩანს და როგორც ეს მოსალოდნელი იყო, საკოლექტორო ჩამონადენი წყლების მინერალიზაციის სიდიდე საკმაოდ დიდ დიაპაზონში ცვალებადობს, იცვლება რა მტკნარიდან ძლიერ მინერალიზებულიამდე, ძირითადად 0,42 – 21,4 გ/ლ-ის ფარგლებში.

რაც შეეხება უშუალოდ საკოლექტორო ჩამონადენს, მდინარის აღნიშნულ მონაკვეთში გვხვდება სხვადასხვა ტიპისა და მინერალიზაციის საკოლექტორო ჩამონადენი. სოფ. ვაჭირის კოლექტორის ჩათვლით საკოლექტორო ჩამონადენის მინერალიზაცია ჰიდროკარბონატული და ჰიდროკარბონატულ სულფატურია, კალციუმისა და კალციუმ-ნატრიუმის მინერალიზაციის საკმაოდ სტაბილური მაჩვენებლით 0,42 – 0,960 გრ/ლ-ში (იხილეთ ცხრილი 1, რიგითი ნომრით 1-დან 9-ის ჩათვლით და კოლექტორი №40).

თუ მინერალიზაციის ხარისხს, ტიპისა და აგრეთვე კათიონური შემადგენლობის მიხედვით ვიმსჯელებთ, ეს წყლები, როგორც მორწყვის, ისე წყალმომარაგებისათვის შეიძლება ვარგისად ჩაითვალოს. აღნიშნული საკოლექტორო ჩამონადენი წყლების ჯამური ხარჯი ტოლია 364 ლ/წმ-ის.

მდ. ალაზნის მარჯვენა ნაპირის საკოლექტორო ჩამონადენის ძირითადი მაჩვენებლები

№	კოლექტორის დასახელება და ადგილმდებარეობა	მშრალი ნაშთი (მინერალიზაცია) გ/ლ-ში	ჩამ-ბაღ-ვის ხაზ/თ-ლქმ	მინერალიზაციის ტიპი		pH
				ანი მიხედვით	კაიონების მიხედვით	
1	სოფ. ვალაყრა დარბაზი №9	0,496	1,75	კ	მ	7,6
2	სოფ. შახისი დარბაზი	0,500	6,00	კ	მ	7,2
3	ს.ფ. ვახუშტისი კოლექტორი	0,476	11,00	კ	კ-ნ	8,0
4	ს.ფ. ვახუშტისი კოლ. №52	0,488	5,00	კ-ს	კ-ნ	8,0
5	სოფ. ხულოცი და კოლ. №11	0,420	15,00	კ-ს	კ-ნ	8,0
6	სოფ. ვეგნი დარბაზი №33	0,672	18,00	კ-ს	კ-ნ	8,0
7	სოფ. კარდინახი და კოლ. №22	0,800	12,50	კ-ს	კ-ნ	7,4
8	სოფ. კარდინახი და კოლ. №33	0,710	50,00	კ-ს	კ-ნ	7,6
9	ს.ფ. ვაჭრა და კოლ. №25	0,553	95,0	კ-ს	კ-ნ	7,4
10	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №1	1,820	27,50	ს-კ	ნ-კ	8,0
11	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №2	1,644	105,00	ს-კ	ნ-კ	7,8
12	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №3	10,508	30,00	ს-კ	მ-კ	7,6
13	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №4	9,576	25,00	ს-კ	ნ	8,0
14	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №5	17,41	28,00	ს-კ	ნ	7,2
15	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №6	2,736	80,00	ს-კ	ნ	-
16	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №7	10,104	18,00	კ-ს	ნ	7,9
17	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №8	2,838	55,00	ს-კ	ნ-კ	7,4
18	წმარის კომპლექსი კოლექტორი №1	9,694	250,00	ს-კ	ნ	8,0
19	ლოკომპლექსი კოლექტორი №9	2,079	12,00	ს-კ	ნ	7,5
20	კოლექტორი ტბაბანი-ფეანის	7,603	25,00	ს-კ	ნ	8,0
21	კოლექტორი ტბაბანი-ფეანის-შახისი	4,835	28,00	კ-ს	ნ	7,6
22	კოლექტორი ვადაბი	21,447	13,00	ს-კ	ნ	6,6
23	კოლექტორი ხათიბული	19,855	8,00	კ-ს	ნ	7,0
24	და კოლექტორი №40	0,960	150	ს-ს	ნ	-

შენიშვნა: ცხრილში გამოყენებულია შემდეგი აღნიშვნები: კ – ჰიდროკარბონატული, კს – ჰიდროკარბონატულ-სულფატური, ს-კ – სულფატურ-ჰიდროკარბონატული, ს-ქ – სულფატურ-ქლორიდული, კ-ს – ქლორიდულ-სულფატური ს-სულფატური, კ – კალციუმიანი, ნ – ნატრიუმიანი

ცხრილ 2-ში მოყვანილი მონაცემები გვიჩვენებს განხილულ საკოლექტორო ჩამონადენ წყლებში მარილების საეარაუდო შემადგენლობას, მინერალიზაციის ხარისხისა და ტიპის მიხედვით გამოყოფილი კოლექტორებისათვის.

უპირველეს ყოვლისა უნდა აღინიშნოს, რომ გამოკვლეული წყლის სინჯებიდან არც ერთი არ შეიცავს სოდას, ხოლო სოდისა და გლაუბერის მარილის შემდგომ უფრო მეტე მარილების, ნატრიუმისა და მაგნიუმის ქლორიდების, ხვედრითი წილი შედარებით მცირეა, ვიდრე გლაუბერის მარილის – Na_2SO_4 , რომელიც მარილებს შორის შედარებით ნაკლებად ტოქსიკურია. აქედან გამომდინარე, რადგანაც საკოლექტორო-სადრენაეო ძლიერ მინერალიზირებულ ჩამონადენ წყლებში, მარილების ძირითადი შემცველობა Na_2SO_4 -ის ხარჯზე მოდის, ეს გვაძლევს საფუძველს ჩავთვალოთ ასეთი წყლები ნაკლებად აგრესიულად. აღნიშნული ჩამონადენი წყლები განზავების გარეშეც გამოსადეგია სასოფლო-სამეურნეო კულტურების მოსარწყავად [2].

სუსტად მინერალიზირებულ წყლებში, საერთო მინერალიზაციის მნიშვნელობისას 1,64-2,84 გრ/ლ-ის ფარგლებში, შენარჩუნებულია გლაუბერის მარილის სიჭარბის ასეთივე კანონზომიერება, რაც გვაძლევს იმის საფუძველს, რომ ეს წყლები

ბი ჩავთვალთ მორწყვისათვის გამოსადეგად, იმ მიწებისათვის, რომლებიც მუდმივად ნებრივად ან ხელოვნურადაა დრენირებული და აგრეთვე იმ ნიადაგებისათვის, რომელთაც გააჩნიათ ნორმალური წყალკონვალბა.

საქართველოს
საგარეო ურთიერთობების
სამსახური
ტელეფონი 521 11 55
სტრ. 2

მდ. ალაზნის მარჯვენა ნაპირის საკოლექტორო წყლებში მარილების საცარაულო შემცველობა

№	მინერალიზაციის ტიპი	საერთო მინერალიზაცია	მარილების საცარაულო შემცველობა							ტოტალური მარილების საცარაულო შემცველობა
			Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	
1	მდროკარბონატული-კალციუმის	0.436	0.518	0.111	-	0.022	-	0.035	0.014	0.072
2	მდროკარბონატული-სულფატური-კალციუმ-ნატრიუმის	0.412	0.394	0.024	-	0.020	-	0.045	0.007	0.072
3	სულფატურ-მდროკარბონატული-კალციუმისნატრიუმის	0.750	0.320	0.160	-	0.28	-	0.042	0.052	0.374
4	სულფატურ-მდროკარბონატულ-ნატრიუმის	1.925	0.321	0.174	-	1.40	-	0.89	0.130	1.619
5	ქლორიდულ-სულფატურ-ნატრიუმ-კალციუმის	2.139	0.532	0.356	-	1.04	0.587	0.206	-	1.803
6	სულფატურ-ქლორიდული-ნატრიუმის	6.00	0.382	0.585	-	2.856	1.28	0.558	-	4.644
7	სულფატურ-ქლორიდულ-ნატრიუმის	14.4	0.61	2.07	-	6.920	3.58	0.937	-	11.507

ამჟამად სარწყავად და სასოფლო-სამეურნეო წყალმომარაგების თვალსაზრისით წყლის ხარისხის შესაფასებლად რეკომენდირებულია, რომ მხედველობაში მივიღოთ ტუტე და ტუტემიწათა კათიონების შეფარდება.

ცნობილია, რომ მაღალი ხარისხის წყლებისადმი წაყენებული მოთხოვნით ძლიერ მინერალიზებულის გარდა ყველა ტიპის წყალი ვარგისია მორწყვისათვის. ამასთანავე კათიონების შემცველობის მიხედვით მთლიანი ჯამიდან, და ნატრიუმის პროცენტული შემცველობით ცხრილში დასახელებული შვიდი ტიპის წყლებიდან მხოლოდ ოთხი შეიძლება ჩაითვალოს ვარგისად. ნათქვამიდან გამომდინარე საჭიროა აღინიშნოს რომ წყლის ხარისხის შეფასების ყველა დასახელებული კრიტერიუმი ერთნაირ შეფასებას იძლევა, მაგრამ ვერ განსაზღვრავს წყლის ხარისხს. თუ №3 ცხრილში მოყვანილი მონაცემების მიხედვით ვიმჯღელებო, დავინახავთ რომ მხოლოდ სამი ტიპის მინერალიზაციის მტკნარი წყლები პასუხობს მთლიანად მაღალი ხარისხის წყლებისადმი წაყენებულ მოთხოვნებს, 5-7 – ტიპის წყლები მინერალიზაციის ტიპის მიხედვით ხასიათდებიან როგორც დამაკმაყოფილებელი, ხოლო 4 ტიპის წყალი არა-დამაკმაყოფილებელი თვისებებით ხასიათდება [3].

ცხრილი №3-ის მონაცემების ანალიზის დასასრულს ავღნიშნავთ რომ წყლის ხარისხის შეფასების ყველა კრიტერიუმი ვერ გვაძლევს ჩამონადენი წყლების კლასიფიკაციების საშუალებას სარწყავი წყლის არსებული კლასების მიხედვით. კერ-



ძოდ სუსტად მინერალიზირებული ქლორიდულ-სულფატურ-ნატრიუმის ტიპის წყლები (№3 ცხრილის მიხედვით მე-5 ტიპი) სრულიად შესაძლებელია ვიყვნით, როგორც ეს ზევით იყო აღნიშნული, სტრუქტურული და კარგი წყალგამტარობის ნიადაგის მოსარწყავად და სასოფლო-სამეურნეო წყალმომარაგებაში. მაშინ როცა ამ ტიპის წყალი, ზემოთ მოყვანილი კრიტერიუმის მიხედვით უფარგისად ითვლება.

ც ხ რ ი ლ ი 3

გამოსაცვლელი საცოლექტორო ჩამონადენი წყლების ხარისხობრივი მაჩვენებლები

№	მინერალიზაციის ტიპი და ხარისხი	კაიონების შეფარდება, მგ. ექვ/ლ			ნატრიუმის შემცველობა % კაიონების გამოდან
		Na/კაიონების გამოდან	Ca/კაიონების გამოდან	Na/Ca	
1	მტკნარი ჰ-კ	0,034	0,85	0,04	3,8
2	მტკნარი ჰ-ს, კ-ნ	0,31	0,57	0,54	35,5
3	მტკნარი ს-ჰ, კ-ნ	0,31	0,49	0,61	36,1
4	სუსტად მინერალიზებული ს-ქ, ნ	0,60	0,20	3,01	68,4
5	სუსტად მინერალიზებული ქ-ს, ნ	0,60	0,29	2,04	65,4
6	მინერალიზებული ქ-ს, ნ	0,72	0,15	4,91	52,1
7	ძლიერ მინერალიზებული ს-ქ.	0,74	0,17	4,36	79,0

ამრიგად, წყლის ხარისხის შეფასებისას აუცილებელია არსებული კრიტერიუმების გარდა, პირველ რიგში მხედველობაში მივიღოთ იონური აქტივობა, მარილთა საეარაუდო შემადგენლობა და ტოქსიკური მარილების რაოდენობა. აუცილებელია გავითვალისწინოთ მოსარწყავად ნიადაგის სრული ქიმიური შემადგენლობა, მისი პოტენციალური ნაყოფიერება და ნიადაგის მორწყვის პროცესში ნიადაგის შესაძლო ეკოლოგიური ცვლილებები.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წყალთა მეურნეობისა და საინჟინო ეკოლოგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 09.02.2004

Ч. Г. МУРВАНИДЗЕ, Д. К. МЗАРЕУЛОВА,
Л. Д. ЧАНТУРИШВИЛИ, И. И. РЕХВИАШВИЛИ

УСТАНОВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОЛЛЕКТОРНЫХ ВОД

Резюме

Территория Грузии, хотя и богата водными ресурсами, однако ряд районов Восточной Грузии испытывает острый недостаток в поливной воде. В частности, это относится к правобережью Алазанской долины. Учитывая, что на данной территории имеется достаточное количество коллекторно-дренажных вод, была поставлена задача выяснения возможности их применения для повторного использования в качестве поливной воды.

С этой целью был изучен химический состав проб вод, взятых из этих коллекторов. В результате исследования коллекторных вод наряду с сильно минерализованными водами выявлены также и слабо минерализованные воды с общей минерализацией 1,64-2,84 г/л с преобладанием глауберовой соли. Сказанное дает полное основание использовать эти воды для полива сельскохозяйственных культур.

CH. MURVANIDZE, D. MZAREULOVA,
L. CHANTURISHVILI, I. REKHVIASHVILI

ON ESTABLISHING OF A POSSIBILITY OF REPEATED USE OF COLLECTOR WATERS

Summary

Though the territory of Georgia is rich in water resources, some regions of Eastern Georgia have serious deficiency of irrigation water. In particular it concern the right-bank of the Alazani valley. Taking into account that to find out on given territory there is a sufficient amount of drainage and collector water resource the task was set the possibilities for their usage in irrigation as renewable water resources.

For this purpose the chemical composition of water samples taken from the said collectors was studied.

In the process of the investigations besides strongly mineralized water weakly mineralized waters were discovered with general mineralization level of 1,6-2,84 gram/litre with predominance of glauber salt. This gives good grounds to use these waters for irrigation.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *В. Симонов, Ч. Мурванидзе.* Мелиорация засоленных земель Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1987, с. 103.
2. *ჭ. მურვანიძე, ი. რეხვიაშვილი.* ალაზნის ველის დამლაშებული ნიადაგების თანდათანობით გამტკნარების დინამიკა. წყალთა მეურნეობისა და საინჟინრო-ეკოლოგიის თანამედროვე პრობლემები. საიუბილეო სამეცნიერო შრომების კრებული, მიძღვნილი ინსტიტუტის დაარსების 70 წლისთავისადმი. საქ. წყალეკოლოგია, თბილისი, 1999, გვ. 103-106.
3. მელიორაციის მდგრადი განვითარების ღონისძიებების დამუშავება საქართველოს რესპუბლიკისთვის - სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოს წლიური ანგარიში გრანტი № 18.9.02- საქ. მეცნიერებათა აკადემიის წყალთა მეურნეობისა და საინჟინრო-ეკოლოგიის ინსტიტუტი, თბილისი, 2002, გვ. 33.

№3 678.5-416.539.4

ი. ბომბოიძე, მ. ბაჩიჩილაძე, უ. აბრამიანი, ზ. ლანჩავა

ცივი ზონით მიღებული პოლიეთილენის ფირის ფიზიკო-მექანიკური თვისებების და სტრუქტურის კვლევა

კლასიკური წარმოდგენები პოლიმერის მოლეკულის ჯაჭვიური აღნაგობის შესახებ დადასტურებულია ექსპერიმენტით, რომლის მიხედვით ითვლება, რომ პოლიმერის მაკრომოლეკულა ზომებით ანიზოტროპულია-სივრცე მრავალჯერ აქარბებს დიამეტრს. ეს განსაკუთრებულად გამოკვეთილად დამახასიათებელია ხაზოვანი აგებულების პოლიოლეფინებისათვის, რაც მათ მოქნილობას განაპირობებს მყარ მდგომარეობაშიც კი. ვინაიდან მაკრომოლეკულის შიგამოლეკულური ძალები აქარბებენ მოლეკულათა შორის ძალებს, ბუნებრივია პოლიმერის თვისებებში მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული თუ როგორაა ფიქსირებული ნაკეთობაში პოლიმერების მაკრომოლეკულები. ამიტომ ხსნარის, ნაღნობის თუ ნაკეთობის ჭიმვისას გამინების ან კრისტალიზაციის შედეგად მიღებული მაკრომოლეკულების ორიენტირებული მდგომარეობა განაპირობებს პოლიმერის მექანიკურ, ოპტიკურ, ფიზიკურ და სხვა თვისებების ანიზოტროპულობას, რაც თავის მხრივ განპირობებულია სტრუქტურით.

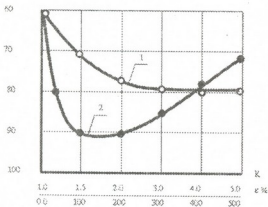
ექსპერიმენტალურ მონაცემებზე დაყრდნობით, თეორიული მოდელების ანალიზი ორიენტაციული მოვლენების შესახებ პოლიმერების ხსნარებსა და ნაღნობებში დაწერილი მონაცემების მონოგრაფიაში [1], რომლის მიხედვით პოლიმერის ნაკეთობის ფიზიკო-მექანიკური თვისებები ძირითადად დამოკიდებულია ისეთ ტექნოლოგიურ პარამეტრებზე, როგორცაა: ნაღნობის ტემპერატურა, დინების სიჩქარე, გაგრილების ინტენსივობა, ხოლო ფირის წარმოების შემთხვევაში ნაღნობის გასწორი და განივი (გაბერვის) ჭიმვის ჯერადობა. ტექნოლოგიის დაზუსტების მიზნებიდან გამომდინარე ჩვენს მიერ ექსპერიმენტით [2] შესწავლილი იქნა პოლიეთილენის ფირის გაგლეჯზე მრღვევი ძაბვის σ და ფარდობითი წაგრძელების ϵ დამოკიდებულება ნაღნობის გასწორი ჭიმვის ჯერადობის კოეფიციენტისაგან k და გაბერვის ჯერადობის კოეფიციენტისაგან α . შედეგად ცხრილის სახით წარმოვს მთელი რეკომენდაცია სამრეწველო ექსტრუდერებზე მაღალი წნევის პოლიეთილენისაგან აწარმოონ ფიზიკო-მექანიკური თვისებებით მიზნობრივად, როგორც იზოტროპული ისე ანიზოტროპული ფირი.

ამ კვლევას წინ უსწრებდა ნაშრომი [3], რომლის მიხედვით დადგინდა იქნა, რომ სამრეწველო ექსტრუდერებზე მაღალი წნევის პოლიეთილენის ფირი ფიზიკო-მექანიკური თვისებებით მიიღება ანიზოტროპული. კვლევის შედეგად დადგინდა იქნა, რომ ცივი ჭიმვის შედეგად ფირის თვისებები შეიძლება ეცვალოს გარკვეული მიმართულებით. საჭიროების შემთხვევაში შევთარდა ანიზოტროპული გაგზადო და შედეგად სიმტკიცე მთელი რიგით გაზარდო, რაც საფუძვლს იძლევა პოლიეთილენის ფირი გამოყენებული იქნას ფიბრილული ბოჭკოს წარმოებისათვის. ეს უკანასკნელი კი გამოიყენება სხვადასხვა ფეხიერი ან გრანულირებული მასალების შეფუთვა-ტრანსპორტირებისათვის საჭირო ტარის საწარმოებლად.



ენიდან პოლიმერების მაკრომოლეკულები აღნაგობით მკვეთრად ანიზოტროპულნი არიან, მათი ზემოლეკულური სტრუქტურული წარმონაქმნების ფორმისა და ზომები მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ფორმირების მეთოდსა და ტექნოლოგიურ რეჟიმზე, რამაც შეიძლება გამოიწვიოს ფირის ოპტიკური თვისებების ცვლა. კერძოდ შეიცვალოს ფირის მიერ სხივის გატარების ინტენსივობა. საგულისხმოა უკუპროცესიც - კერძოდ გატარებული სხივის ინტენსივობით კონტროლი გაუწიოთ ფირის წარმოების ტექნოლოგიას. შესაბამისად საინტერესოა გახდა დაგვედგინა თუ რა დამოკიდებულებაშია ფირის ოპტიკური თვისებები ფირის მიღებისას ნაღობის და მზა ფირის ცივი ჭიმვის ხარისხისაგან.

პოლიეთილენის ფირის მიღება და ნაღობის ჭიმვა იმავე პირობებში ხორციელდებოდა, როგორც ეს ნაჩვენებია ნაშრომში [2], ხოლო მზა ფირის ცივი ჭიმვა ნაშრომში [3]. სხვადასხვა პირობებში და ხარისხით დეფორმირებული პოლიეთილენის ფირის ოპტიკური თვისებების, კერძოდ სხივგამტარებლობის შესწავლას ეახდენთ ექსპერიმენტულ დანადგარზე, რომლის მოქმედების პრინციპი დამყარებულია ფირის თანაბარი ზომის წრიულ ნიმუშში ვარვარების ნათურიდან გამოსული სინათლის სხივის გატარების ინტენსიობის ცვლილებაზე, რომელიც ფიქსირდებოდა მიკროვოლტმეტრით.



ნახ. 1. 10802-020 მარკის პოლიეთილენის ფირის სხივგამტარებლობის დამოკიდებულება ნაღობის გასწვრივი ჭიმვის ჯერადობის კოეფიციენტებისაგან k (მრული 1) და ფირის ჭიმვის ფარდობითი წაგრძელებისაგან ε (მრული 2).

ნაღობის ჭიმვით მიღებული ნიმუშის მიერ გატარებული სხივის ინტენსიობის (პირობით ერთეულებში) დამოკიდებულება ნაღობის ჭიმვის ჯერადობის კოეფიციენტისაგან - k წარმოდგენილია ნახაზზე 1, მრუდის-1 სახით, ხოლო ფირის ცივი ჭიმვით მიღებული ნიმუშებისათვის ფარდობითი წაგრძელების ხარისხისაგან ε მრუდის-2 სახით.

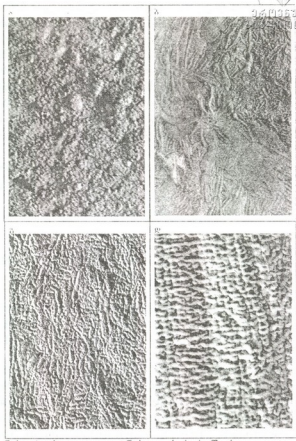
როგორც გრაფიკიდან 1 ჩანს ნაღობის გასწვრივი ჭიმვის კოეფიციენტის გაზრდით ფირის გამჭვირვალობა თავდაპირველად მცირედ იზრდება, შემდგომ თითქმის არ იცვლება (მრული 1). ცივი ჭიმვით მიღებული ნიმუშების სხივგამტარებლობა იზრდება, სანამ ფარდობითი წაგრძელება გაიზრდება და 100-150%-ს მიაღწევს, შემდგომ კი თანდათან მცირდება (მრული 2).

სხივგამტარებლობის თავდაპირველი ზრდა ორივე შემთხვევაში, ლიტერატურაში არსებულ მასალების მიხედვით, გამოწვეულია გამჭოლი ძალების მოქმედებით არსებული სტრუქტურული წარმონაქმნების რღვევით და მათი შემდგომი გამართვით. ხოლო ცივი ჭიმვის ნიმუშების შემთხვევაში სხივის გატარების ინტენსიობის შემცირება გამოწვეული უნდა იყოს ძალურ ველში გამართული მაკრომოლეკულებზე ახალი სტრუქტურული წარმონაქმნების გაჩენით, ე. წ. გადაკრისტალებით.

აღნიშნულის დასამტკიცებლად ჩვენს მიერ სხვადასხვა ხარისხით დეფორმირებული ნიმუშების სტრუქტურა შესწავლილი იქნა EM-30 FILIPPS ტიპის ელექტრონულ მიკროსკოპზე პირდაპირი გადიდება 22000-ჯერ, ნიმუშები წინასწარ დამუშავებული (ამოკმული) იყო ლაზერული სხივით. სტრუქტურული კვლევის შედეგები წარმოდგენილია ფოტოსურათების სახით ნახაზზე 2.

როგორც მიკროსკოპული ფოტოსურათებიდან ჩანს ფირის ნიმუშის საწყისი სფეროლიტურული სტრუქტურა (ა) ძალურ ველში დეფორმირების პროცესში ირღვევა, მით უფრო რაც მეტია დეფორმაციის ხარისხი (ბ, გ, დ). დეფორმაციის ზრდით წარმოიქმნება წაგრძელებული სტრუქტურული წარმონაქმნები და მიმდინარეობს ე. წ. გადაკრისტალება. ნახაზზე 2 წარმოდგენილი მიკროსკოპული სურათი გვიჩვენებს, რომ როდესაც დეფორმაციის ხარისხი აღწევს მაქსიმუმს $\epsilon=500-600$ წარმოიქმნება ე. წ. "მწვადისებრი" სტრუქტურა, რომლის ძირითად ღეროზე ("მამფურზე") განლაგებულია გაჭიმული მაკრომოლეკულები, რომლებიც ფიბრილებს ქმნიან, ხოლო მასზე წამოკმულია ერთმანეთის მიმართ განსხვავებული კუთხით, მაგრამ გარკვეული კანონზომიერებით განლაგებული კრისტალიტები. ანალოგიური წარმოდგენები ცენტრალურ ფიბრილზე და გვერდითი სტრუქტურა წარმონაქმნებზე აღრეულ ნაშრომებშიც [1, 4] იყო ნაჩვენები.

ფირის წარმოდგენილი სტრუქტურების ანალიზი საშუალებას გვაძლევს ავღნიშნოთ, რომ პოლიეთილენის ფირი უმეტესად შედგება კრისტალური წარმონაქმნების და მათ შორის გამავალი მაკრომოლეკულებისაგან, რომლებიც წარმოქმნიან ამორფულ უბნებს. ნიმუშის რღვევა სწორედ ამ უბნებში იწყება. როგორც ნახაზიდან 2(დ) ჩანს ძალური ველის გავლენით კრისტალური სტრუქტურული წარმონაქმნები განლაგდებიან ველის გასწვრივ, ხოლო მათ შორის ამორფული უბნები, რომლებიც წარმოადგენენ სტრუქტურის დეფექტურ ნაწილს, მათგან იწყება სტრუქტურის რღვევა. მაგრამ იგი შეიძლება გამოყენებული იქნას მიზნობრივად-ფირის დასაყოფად ფიბ-



ნახ. 2. პოლიეთილენის ფირის საწყისი - ა და დეფორმირებული ნიმუშები: ბ - $\epsilon=100-150\%$; გ - $\epsilon=250-300\%$; დ - $\epsilon=500-600\%$



რილურ ნაწილებად. შემდგომ მისგან ბოქკოს საწარმოებლად, რისთვისაც საჭირო იქნება ახალი ტექნიკური გადაწყვეტილების განხორციელება.

ამრიგად, წარმოდგენილი კვლევის შედეგად შეიძლება დაეასკენათ, რომ წარმოების პროცესში პოლიეთილენის ფირი შეიძლება მიღებული იქნას როგორც იზოტროპული, ისე ანიზოტროპული ფიზიკო-მექანიკური თვისებებით. ფირის შემდგომი დამუშავება-ცივი ჭიმვა საშუალებას იძლევა მიღებული იქნას ე. წ. ფიბრილური ფირი მკვეთრად გამოხატული ანიზოტროპული ფიზიკო-მექანიკური თვისებებით და სტრუქტურით. იგი დასტურდება ნიმუშების მიერ სხივამეტარებლობის უნარის და ზემოლექულური სტრუქტურის კვლევით ელექტრულ მიკროსკოპზე.

ჩატარებული კვლევა საშუალებას იძლევა რაციონალური ტექნიკური გადაწყვეტილებების და განხორციელების შედეგად სამრეწველო ექსტრუდერებზე მიღებული ფირი გამოყენებული იქნას ფიბრილური ბოქკოს წარმოებისათვის.

ქუთაისის სახელმწიფო ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 27.12.2003

И. Г. БОЧОИДЗЕ, М. В. ГАЧЕЧИЛАДЗЕ,
У. В. АМБРОЛАДЗЕ, З. В. ЛАНЧАВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ХОЛОДНОЙ ВЫГЯЖКЕ

Р е з ю м е

Исследованием физико-механических свойств и структуры полиэтиленовой пленки при холодной вытяжке показано, что в процессе производства полиэтиленовую пленку можно получить как с изотропными, так и с анизотропными физико-механическими свойствами. Холодная вытяжка дает возможность получить фибрильную пленку, с четко выраженными анизотропными физико-механическими свойствами, светопропусканием образцов и исследованиями микроструктуры на электронном микроскопе.

Результаты исследования дают возможность при рациональном техническом решении из полиэтиленовой пленки получить фибрильную структуру для производства волокна.

**INVESTIGATION OF THE PHYSICO-MECHANICAL
PROPERTIES AND STRUCTURE OF A POLYETHYLENE FILM
OBTAINED BY COLD DRAWING**

Summary

The investigation of the physico-mechanical properties and structure of a polyethylene film during cold drawing showed that in the process of production a polyethylene film can be obtained both with isotropic and anisotropic physico-mechanical properties. Cold drawing makes it possible to produce fibrillated film with pronounced anisotropic physico-mechanical properties and structure. It is proved by the light-transmission ability of the sample and by investigation of supermolecular structure under the electron microscope.

The result of the investigation enable one to obtain a fibrillated structure from polyethylene film to produce fibres.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Малкин А. Я., Попкова С. П. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980.
2. ი. ბოჭოიძე, მ. გაჩეჩილაძე, ბ. ბუცხრიკიძე. ფორმირების ზოგიერთი პარამეტრების გავლენა პოლიმერის ფირის ფიზიკო-მექანიკური თვისებების იზოტროპულობაზე. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის შრომები 2004, 4, 454.
3. ი. ბოჭოიძე, მ. გაჩეჩილაძე, ბ. ბუცხრიკიძე. პოლიეთილენის ფირის ორიენტირების პრაქტიკული გამოყენების ასპექტები. ქუთაისის სახელმწიფო ტექნიკური უნივერსიტეტის III საერთაშორისო სამეცნიერო-ტექნიკური კონფერენციის შრომები. 2000, გვ. 219-220.
4. Mchugh A. J., Farrest E. H. J. Macromol. Sci., 1975, 13, V. G. p. 219.



შპს 678.617:678.05

(). ბოჭორიძე, ზ. ბანჩოსაძე, მ. ბანჩოსაძე

საქართველოს ბაზრის მოთხოვნილება თერმოკლასტებისა და დამზადებულ ნაკეთობებზე და მისი დაკმაყოფილების გზები

პოლიმერებისა და მათ საფუძველზე მიღებული პლასტმასების ნაკეთობებს შეიძლება მიეცეს ნებისმიერი ფორმა თანამედროვე დიზაინის მოთხოვნით. მათ შეიძლება მიენიჭოს, როგორც საერთო ისე ყოფაცხოვრების თუ ტექნიკისათვის საჭირო თვისებები, ბუნების ამა თუ იმ მოვლენისადმი შერჩევითად კი, მაგრამ განსაკუთრებულად, სხვა კლასიკურ მასალებთან შედარებით, მაინც მათი სიმსუბუქე ითვლება. აღნიშნულმა თვისებებმა განაპირობა პოლიმერების წარმოებისა და გადამუშავების არნახული ტემპები. მოცულობით ერთეულებში მათმა წარმოების დონემ გადაასწრო ერთად აღებული ყველა ლითონის წარმოების დონეს და წელიწადში $100 \cdot 10^6$ ტონა შეადგინა [1].

თერმოპლასტიკების წარმოებამ მნიშვნელოვნად გადააქარა რეაქტოპლასტიკების წარმოებას. მათი ამ გადასწრები ტემპით წარმოება აღნიშნული თვისებების გარდა განპირობებულია შემდეგი გარემოებით: სინთეზის და გადამუშავების პროცესში არ გამოიყოფა მანევი ნივთიერებები, თვითონ არაკონცერკოვებული არიან. მათგან დამზადებული საგნებით დასაშვებია კვების პროდუქტების შეფუთვა-ტრანსპორტირება, ხმარების შემდეგ გადამუშავებადია ხელმეორედ, რაც შესაძლებლობას იძლევა ეკოლოგიურად არ დააბინძუროს გარემო.

როგორც მოცულობით, ისე წონით ერთეულებში პოლიეთილენი ყველაზე დიდი როლდენობით იწარმოება. გასული საუკუნის 90-იან წლების დასაწყისისათვის შალაი წნევის პოლიეთილენი საბჭოთა კავშირში 940 ათასი ტონა იწარმოებოდა, მათგან 15-18 ათასი ტონა საქართველოში გადამუშავდებოდა, აქედან 12-15 მხოლოდ ზონის პოლიმერკონტეინერის ქარხანაში, სადაც თანამედროვე ტექნოლოგიით მზადდებოდა და მიეწოდებოდა საბჭოთა კავშირის მთელ რიგ საწარმოებს სარქველიანი კონტეინერებით მინერალური სასუქების შეფუთვა-ტრანსპორტირებისათვის, ნაქსოვი-საფეხიანი კონტეინერები მაქრის და სხვა ფხვიერი მასალების შეფუთვა-ტრანსპორტირებისათვის. სასათბურე მეურნეობის და საერთო დანიშნულების ფირი, საღრეხაე და სარწყავი ძილები კავკასიის მთელ რეგიონს.

პოლიოლეფინების და კერძოდ პოლიეთილენის წარმოების ზრდის და მათზე ბაზრის მოთხოვნილების დინამიკის ანალიზმა ბოლო 50 წლის მიხედვით გვიჩვენა, რომ მართალია წარმოება აბსოლუტურ ერთეულებში იზრდება, მაგრამ არათანაბრად პერიოდების მიხედვით. ბაზრის მოთხოვნილება კი განუწყვეტლივ იზრდება. პერსპექტივაში ბაზრის გაჯერებასთან ერთად მცირდება ამ მასალაზე ბაზრის მოთხოვნილების ტემპი, მაგრამ მოთხოვნილების აბსოლუტური ზრდა პოლიოლეფინებზე და კერძოდ პოლიეთილენზე უახლოეს მომავალში მაინც შენარჩუნდება. გამოქვეყნებული მონაცემების [1, 2] მიხედვით მოთხოვნასა და წარმოებას შორის წონასწორობის დამყარებისათვის აუცილებელია წარმოება ორჯერ გაიზარდოს, რაც შეუძლებელია გან-



ხორციელდეს როგორც მსოფლიოს, ისე ერთი ქვეყნის მასშტაბით. გამოდის, რომ პოლიმერები დეფიციტურია და ყველა ქვეყანამ უნდა ეძიოს ამ დეფიციტის დაკმაყოფილება და წაწილობრივი შემცირების გზები.

ცნობილმა მოვლენებმა, რასაც საქართველოს დამოუკიდებლობის აღდგენა მოჰყვა. შემდგომში კი გეგმიური მუხრანობის საბაზრო ეკონომიკაზე გადასვლა, გამოიწვია წარმოების გეგმიური მომარაგება-გასაღების მოშლა. პოლიმერების გადამამუშავებელი საწარმოების ხაწილი გაიძარცვა და გაიყიდა ხელოვანი აუქციონით. შესაბამისად მთლიანად ან ნაწილობრივ შეწყდა ამა თუ იმ პროდუქციის წარმოება, მიზნობრივად კი დარჩა. მაგალითად, სოფელში კერძო მუხრანობის მოწყობის შესაძლებლობამ განარდა მოთხოვნილება სასაბურთო ფირმა, დრენაჟისა და მორწყვისთვის საჭირო მილზე. ამუშავდა რუსთავეის სასუქების ქარხანა, რუსთავეცემენტის და აგარის შაქრის ქარხანა, რომლებსაც დიდი რაოდენობით ესაჯიროებთ სარქველიანი თუ ნაქოსვანდენიანი კონტინერები. აღნიშნული პროდუქციის შესაფუთი ტარა-მასალა იმპორტით შემოიტანება.

ნათელი გახდა, რომ საბაზრო ეკონომიკა არ ნიშნავს რაიმე პროდუქციის წარმოების დაწყება-შეწყვეტას სტრუქტურად, ქაოსურად, არამედ მოქმედებს პრინციპით «დაგეგმე-შეასრულე-შეამოწმე-შეისწავლე-შეასწორე», «ზუსტად დროზე» და კონცეფციულა «აუმჯობესე ყოველდღე» [3]. საბედნიეროდ, კერძო მფლობელობაში თუ სახელმწიფო საკუთრებაში მყოფ საწარმოებში ჯერ კიდევ შემორჩენილია დამზადების და მონაწილეობის რაოდენობა, რომლებზედაც შეიძლება ვაწარმოოთ ზემოთ აღნიშნული თუ სხვა სახის პროდუქცია და საჭირო არ გახდეს მათი იმპორტით შემოტანა.

როგორც ყველა სახის მასალაზე, ასევე პოლიმერებზეც მზარდი მოთხოვნილების დამაკმაყოფილებლის რაოდენობაზე გზა არსებობს, მათგან ძირითადია ახალი საწარმოო სიმძლავრეების ამოქმედება, მეორე გზად მიჩნეულია არსებულის გადართობა და ინტენსიფიკაცია. ორივე ეს დიდ კაპიტალდამანდებებს მოითხოვს, რისი საშუალებაც საქართველოს და საქართველოში არსებულ კერძო სტრუქტურებს არ აქვთ და არც უახლოეს პერიოდში ექნებათ, თანაც პოლიმერები დიდი რაოდენობით იწარმოება და გადამამუშავდება მსოფლიოს იმ განვითარებულ ქვეყნებში, რომლებსაც მოუხვედრებათ ნავთობი და გაზი, ან მათი იმპორტირების ეკონომიკური შესაძლებლობა აქვს, რაც ჩვენთვის მომავლის პერსპექტივა შეიძლება იყოს. შესაძებ გზა წარმოების პროცესში ან უკვე წარმოებული ნაყოფისათვის ისეთი თვისებების მინიჭებაში მდგომარეობს, რომლითაც გაიზრდება პოლიმერის ან მისგან დამზადებული ნაყოფის ხარისხი, განსაკუთრებით კი ფიზიკო-მექანიკური მახასიათებლები. მეორე გზა მდგომარეობს წარმოების ნარჩენების და ხმარებაში ყოფილი პოლიმერებისაგან დამზადებული საგნების ხელმეორედ გადამამუშავებაში. ბოლო ორი გზა საქართველოს ბაზრის მოთხოვნილების ნაწილობრივ დამაკმაყოფილებს. მაგრამ დღევანდელი შესაძლებლობის მიხედვით მისაღები.

ჩვენი განგარნიშებით საქართველოში ყოველწლიურად იმპორტით ტარა-მასალის ან სასაქონლო პროდუქციის სახით შემოდის 3-5 ათასი ტონა ხელმეორედ გადამამუშავებადი პოლიმერი, იგი ხმარების შემდეგ მიმოიბნევა ქვეყნის ტერიტორიაზე და ეკოლოგიურად აბინძურებს მას. მაშინ როცა იგი იაფფასიან ნედლეულად შეიძლება იქცეს-გადამამუშავდეს და ამით ნაწილობრივ გადააწყდეს ქვეყნის ეკონომიკური და ეკოლოგიური პრობლემები. ასეთი ნარჩენების ნაწილობრივი გადამამუშავება თუ მაინც ხდება მას სტიქიური ხასიათი აქვს. სინამდვილეში კი საჭიროა გარკვეული თეორიული და პრაქტიკული კვლევების ჩატარება, რომელიც საფუძველი გახდება წარ-



მოცების ნარჩენების და ხმარებაში ყოფილი საგნების ხელშეკრულად გადაამუშავების მ. საღებები ტექნოლოგიების დასადგენად.

ბაზრის მოთხოვნილება განსაზღვრავს წარმოების დონეს, რომელიც თავის მხრივ განაპირობებს სამეცნიერო-ტექნიკურ პროგრესს. საქართველოში კერძო მფლობელობაში საწარმოები და ფირმები ეკონომიკურად იმდენად სუსტები არიან, რომ განვითარებული კაპიტალისტური ქვეყნების მსგავსად არ შეუძლიათ ფინანსურ საწყისებზე მყიდრო კავშირი იქონიონ მეცნიერებასთან. ვფიქრობთ, რომ ამის არც სურვილი აქვთ და ამჯობინებენ შუა ტექნოლოგიების და ტექნიკის საზღვარგარეთ შექენას. სამეცნიერო ორგანიზაციების დაფინანსება ძირითადად გრანტებით ხდება, მაგრამ იგი იმდენად მცირეა, რომ ხელფასებს და შენობა-ნაგებობების ხარჯებსაც ვერ ფარავს, ახალი ტექნოლოგიების შემუშავებასა და დანერგვაზე რომ არაფერი ვთქვათ. ამრიგად მთლიანად მოიშალა კავშირი მეცნიერებასა და წარმოებას შორის, რასაც ქვეყნისათვის სავალალო შედეგი უკვე მოჰყვა.

აღნიშნული მთლიანად შეესაბამება პოლიმერების სინთეზისა და გადამამუშავების დარგს. შეიძლება დარწმუნებით ითქვას, რომ ჩვენთვის ცნობილია სხვა ქვეყნის მეცნიერთა მიღწევები მეორადი პოლიეთილენის გადამამუშავების ტექნოლოგიაში [4, 5]. გარკვეული მუშაობა ჩატარებული და ამჟამადაც გრძელდება იგი ქუთაისის სახელმწიფო ტექნიკურ უნივერსიტეტში. ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევის საფუძველზე შემუშავებული იქნა ტექნოლოგია, რომლის მიხედვით ხონის პოლიმერკონტინერის ქარხანაში ათვისებული იქნა მეორადი პოლიეთილენის გადამამუშავება და მისგან სადრენაჟე და სოფლის სავარგულების მორწყვისათვის საჭირო მიღების და შლანგების წარმოება. ამ ტექნოლოგიით ამჟამადაც მზადდება პროდუქციის გარკვეული რაოდენობა ხონის სს «კოდარაში» (ხონის ქარხანა პოლიმერკონტინერი). გრძელდება მუშაობა რათა მოხდეს ხმარებაში ყოფილი საგნებისაგან მიღებული მეორადი ნედლეულის ფიზიკური და ქიმიური მოდიფიცირება და იგი გახდეს გადამამუშავებადი.

ჩნდება შესაძლებლობანი, რათა შექმნილი იქნას სასურველი თვისებების მქონე ახალი პოლიმერული მასალები. ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევის შედეგად დაზუსტებულია პოლიეთილენის ფირის წარმოების ტექნოლოგია სამრეწველო ექსტრუდერებზე. ამ კვლევას საფუძველად დაედო ფირის წარმოების დროს ნაღობის ორმხრივი ჭივვისას ორიენტირებული მაკრომოლეკულების ზემოლექსულური წარმონაქმნების შენარჩუნება. ამავე დროს გარკვეული შედეგებია მიღებული ცივი ჭივვისას პოლიეთილენის ფირის ფიზიკო-მექანიკური თვისებების და სტრუქტურის გაუმჯობესების თვალსაზრისით. დამტკიცებულია, რომ ცივი ჭივით შეიძლება ფირის სიმტკიცითი მახასიათებლების მიზანმიმართული ცვლა.

აღნიშნული პრობლემის გადაჭრას უდაოდ მოჰყვება საქართველოს ბაზრის პოლიოლეფინების ნაკეთობებზე მოთხოვნილების ნაწილობრივი დაკმაყოფილება. მოთხოვნილების სრული დაკმაყოფილება კი მომავლის პერსპექტივაა, როდესაც საქართველო რეალურად გახდება ნავთობის და გაზის მომპოვებელი ქვეყანა ან მათი ტრანსპორტირებიდან დაგვრჩება ისეთი რაოდენობა, რაც საშუალებას მოგვცემს აშენდეს პოლიოლეფინების მწარმოებელი ქარხნები.

ПОТРЕБНОСТЬ РЫНКА ГРУЗИИ В ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ И ПУТИ ЕЕ УДОВЛЕТВОРЕНИЯ

Резюме

Опираясь на литературные источники и на потребность мирового рынка на полиолефин, ориентировочно установлена потребность в нем рынка Грузии в ближайшем будущем. Для частичного удовлетворения потребности намечена выработка вторичного сырья из использованных изделий и его целенаправленное модифицирование, а так же проведение существующих технологий таким образом, чтобы получить изделия с нужными физико-механическими свойствами. Высказано мнение о восстановлении связи между наукой и производством в этой отрасли.

I. BOCHOIDZE, Z. GACHECHILADZE, M. GACHECHILADZE

THE DEMAND OF THE GEORGIAN MARKET FOR POLYOLETIN PRODUCTS AND WAYS OF ITS SATISFACTION

Summary

Based on literary sources and on the demand of the world market for polyolefin, the need of the Georgian market for this product in the near future is approximately established. To satisfy partially these needs, manufacturing of secondary raw material out of the used products and its purposeful modification is envisaged as well as implementation of the existing technologies so as to obtain a product with the required physico-mechanical properties. Restoration of the links between science and production in this branch is suggested.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Поляков А. В., Бадаев В. К., Ефремова Р. С., Сидоренко Т. П. Состояние и перспективы развития промышленности полиолефинов. Пластические массы, 1990, №10, с.11-14.
2. Савина Е. А. Попова И. Н., Даниэль И. В. Пластические массы, 1990, №10, с.16-18.
3. Багинский В. А. Пластические массы. 1992. №11, с.34-36.
4. Шалацкая С. А., Михалева Н. М., Трузно М. С., Савицкая М. А. Пластические массы, 1986, №10, с.30-31.
5. Карнаухова А. И., Гузева А. И., Гусева А. Е., Пивоваров А. В. Пластические массы, 1991, №1, с.36-37.
6. Сборника материалов конференции "Качество полимерных материалов и изделий". Стандарты, стоимость, спрос. В.О. Ленинград: Рес-тэк, 2002, 120 с.



ЭКОЛОГИЯ

Б. Л. ГУДЖЕДЖИАНИ, М. А. КАРДАВА, Т. ГАНДРОНИКАШВИЛИ,
М. К. ГАМИСОНΙΑ, Н. Т. ХАЗАРАДЗЕ

К ЭФФЕКТУ ДЕЙСТВИЯ И ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД, МЕРГЕЛЯ И ИХ СМЕСЕЙ С ПТИЧЬИМ ПОМЕТОМ НА ПРОЦЕСС ВЫРАЩИВАНИЯ РАННЕГО КАРТОФЕЛЯ

Одним из интересных и полезных свойств природных цеолитов седиментационного происхождения при использовании их в растениеводстве, является положительное воздействие этих минералов на процесс развития и роста растений. При этом, в отличие от минеральных удобрений, это воздействие проявляется в течение ряда лет после их внесения в почву [1]. В некоторых случаях продолжительность такого воздействия достигает пяти лет и более [2]. Это явление носит название эффекта последействия или пролонгирования и имеет место для различных сельскохозяйственных культур, в том числе и картофеля.

В сравнительно старой работе [3] отмечено влияние последействия клиноптилолитсодержащего туфа Лютогского месторождения (Сахалин) на урожайность картофеля, которое равноценно воздействию минеральных удобрений. В более поздней работе [4] установлено, что эффект последействия на урожайность картофеля зависит также от типа почвы, в которую вносились клиноптилолитсодержащие туфы (Сокриницкое месторождение, Украина). Эксперимент проводился в вегетационных условиях. Найдено, что клиноптилолит, внесенный в песчаную и серолесную почву, оказал положительное влияние на урожайность картофеля, причем на серой лесной почве имеет место значительный эффект последействия: на третий год после внесения клиноптилолита прибавка урожая клубней картофеля по сравнению с урожайностью этой культуры на чистой почве (без удобрений) составила 24%.

Цель нашего исследования – выявить эффект последействия (2002-2003 годах) природных цеолитов и мергеля, а также их смесей с птичьим пометом, внесенных в почву на участках в 2000 г., где в 2001 г. была выращена кукуруза [5], которая, как известно, является хорошим предшественником для возделывания раннего картофеля [6].

Экспериментальная часть

Эксперимент проводится по схеме, использованной в работе [5], т. е. в десяти вариантах, каждый в четырех повторностях (в общей сложности 30 вариантов).

Первые два варианта служили объектами сравнения, чистая почва (абсолютный фон) – первый вариант; почва, в которую вносились минеральные удобрения из расчета $N_{83} P_{65} K_{70}$ кг/га (агротехническая норма, 360

принятая в нашей республике для выращивания картофеля) – второй вариант (контроль).



Остальные восемь вариантов были подразделены на две серии эксперимента, причем в соответствующие опытные участки дополнительно не вносились цеолитсодержащие породы, мергели, их смеси с птичьим пометом, т. е. исследовался эффект последствия этих материалов, внесенных в почву год тому назад (2000 г.), на рост и развитие картофеля.

Схема опыта

	Варианты	Клиноптилолит, т/га	Филлипсит, т/га	Мергель, т/га
1	Контроль I без удобрения	-	-	-
2	Контроль II с мин. удобрением	N ₈₀ , P ₆₀ , K ₃₀ , кг/га		Минеральные удобрения вносятся ежегодно
	для картофеля	N ₈₀ , P ₆₀ , K ₃₀ , кг/га		
Первая серия эксперимента				
3	Почва + Г. П.	5,0	5,0	5,0
4	Почва + Г. П.	10,0	10,0	10,0
5	Почва + Г. П.	15,0	15,0	15,0
6	Почва + Г. П.	20,0	20,0	20,0
Вторая серия эксперимента				
7	Почва + Г. П. + П. П.	10,0	10,0	10,0
8	Почва + Г. П. + П. П.	20,0	20,0	20,0
9	Почва + Г. П. + П. П.	30,0	30,0	30,0
10	Почва + Г. П. + П. П.	40,0	40,0	40,0

Примечание: Г. П. – горная порода; П. П. – птичий помет; Г. П. + П. П. – смесь вышеприведенных горных пород с птичьим пометом в соотношении 1:1.

В первой серии эксперимента, в делянки площадью 14 м², соответственно третьему – шестому варианту, был внесен только клиноптилолитсодержащий туф, филлипситсодержащая горная порода и мергель в количестве: 5, 10, 15, 20 т/га.

Во второй серии эксперимента (седьмой – десятый вариант) их смесь с птичьим пометом в пропорции 1:1, в количестве: 10, 20, 30 и 40 т/га.

Посев картофеля (*Solanum tuberosum*) сорта “Огонек” белый, средне-спелый осуществлялся внесением клубней картофеля в почву на глубину 8-10 см в количестве 50 штук на одну делянку. Размещение посадочного материала - широкорядное, с площадью питания 70x40 см. Орошение естественное. Опыты проводились в полевых условиях, в фермерском хозяйстве кооператива “Чкадуаши” (Зугдидский район, Грузия) на тех же делянках, на которых проводился эксперимент по выращиванию кукурузы в 2001 г. [5]. Следует отметить, что для выращивания картофеля наиболее благоприятны легкие по механическому составу почвы с высоким уровнем плодородия, с хорошо выраженной аэрацией [6]. Кроме того, картофель отличается повышенными требованиями к элементам питания. Почва участков, на которых производился эксперимент, в основном, представляла собой краснозем с высокой кислотностью (рН 4-5), который отличается низкой плодородностью вследствие незначительного содержания питательных элементов и, следовательно, мало пригодна для выращивания картофеля.



Эксперимент выполняется в сменном севообороте: картофель – кукуруза. В декабре месяце 2000 года, в соответствующие делянки внесены минеральные удобрения и вышеуказанные горные породы и также их смеси с птичьим пометом. Первоначальный посев клубней картофеля осуществляется 19.02.2001 г., сбор урожая клубней имеет место 14.07. 2001 г. Затем в том же году на этих участках была выращена кукуруза. В 2002 и 2003 годах эта операция была повторена в вышеуказанной последовательности, причем в почву только второго варианта вносились ежегодно минеральные удобрения, иными словами, изучался эффект последствия природных цеолитов, мергеля и их смесей с птичьим пометом на урожайность раннего картофеля. Соответственно посев и сбор урожая картофеля по годам производился: 10.02-15.07.2002 г. и 12.02-17.07.2003 г.

В период проведения полевых опытов наименьшая температура была 4,9⁰С, наивысшая – 22,7⁰С, среднегодовая 13,6⁰С.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе рассмотрены только два вопроса: изменение урожайности клубней картофеля в зависимости от характера горной породы и количества удобрений, приготовленных на их основе; а также изменение некоторых биометрических показателей клубней картофеля под воздействием вышеприведенных факторов (таблицы 1-4).

Таблица 1

Эффект действия (2001 г.) и последствия (2002-2003 гг.) клинцитилитосодержащего туфа и его смеси с птичьим пометом на урожайность клубней раннего картофеля в ц/га (средней за 3 года)

Варианты	2001 г.			2002 г.			2003 г.			Средняя за 3 года		
	Урожайность			Урожайность			Урожайность			Урожайность		
	ц/га	%	%	ц/га	%	%	ц/га	%	%	ц/га	%	%
1	103,2	-	-19,4	102,0	-	-21,8	100,7	-	-22,2	102,0	-	-21,1
2	128,1	24,1	-	130,4	27,8	-	129,5	28,6	-	129,3	26,8	-
Первая серия эксперимента												
3	118,0	14,3	-7,9	117,9	15,6	-9,6	108,5	7,7	-16,2	114,8	12,5	-11,2
4	122,1	18,3	-4,7	119,7	17,4	-7,7	113,0	12,2	-12,7	118,3	16,0	-8,5
5	120,3	16,6	-6,1	150,3	47,1	15,3	100,9	0,2	-22,1	123,8	21,4	-4,3
6	119,6	12,9	-6,6	160,0	56,9	22,7	108,7	7,9	-16,1	129,4	26,9	0,1
Вторая серия эксперимента												
7	129,6	22,7	-1,2	130,4	27,8	0,0	128,5	27,6	-0,8	129,5	27,0	0,2
8	131,7	27,6	2,8	139,3	36,6	6,8	129,5	28,6	0,0	133,5	30,9	3,2
9	133,3	29,2	4,1	146,5	43,6	12,3	130,9	30,0	1,1	136,9	34,2	5,9
10	135,6	31,4	5,9	166,1	62,8	27,4	129,5	28,6	0,0	143,7	40,9	11,1
~	НСР ₀₅ = 6,2 ц/га; S ₀₅ = 2,3			НСР ₀₅ = 8 ц/га; S ₀₅ = 2,8			НСР ₀₅ = 5,6 ц/га; S ₀₅ = 2,1			НСР ₀₅ = 6,6 ц/га; S ₀₅ = 2,4		

Эффект действия (2001 г.) и последствия (2002-2003 гг.) филлипситсодержащего туфа и его смеси с птичьим пометом на урожайность клубней раннего картофеля в ц/га (средней за 3 года)

Варианты	2001 г.			2002 г.			2003 г.			Средняя за 3 года		
	Урожайность	СИУ		Урожайность	СИУ		Урожайность	СИУ		Урожайность	СИУ	
		Относительно 1 ^{го} варианта	Относительно 2 ^{го} варианта		Относительно 1 ^{го} варианта	Относительно 2 ^{го} варианта		Относительно 1 ^{го} варианта	Относительно 2 ^{го} варианта		Относительно 1 ^{го} варианта	Относительно 2 ^{го} варианта
ц/га	%	%	ц/га	%	%	ц/га	%	%	ц/га	%	%	
1	103.2	-	-19.4	102.0	-	-21.8	100.7	-	-22.2	102.0	-	-21.1
2	128.1	24.1	-	130.4	27.8	-	129.5	28.6	-	129.3	26.8	-
Первая серия эксперимента												
3	110.1	6.7	-7.9	128.6	26.1	-1.4	112.4	11.6	-13.2	117.0	14.7	-9.5
4	12.0	16.3	-6.3	125.0	22.5	-4.1	116.5	15.7	-10.0	120.5	18.1	-6.8
5	118.9	15.2	-7.2	135.7	33.0	4.1	120.3	19.5	-7.1	125.0	22.5	-3.3
6	117.3	13.7	-8.4	148.2	45.3	13.7	126.2	25.3	-2.5	130.6	28.0	1.0
Вторая серия эксперимента												
7	121.6	17.8	-5.1	139.3	36.6	6.8	129.7	28.8	0.2	130.2	27.6	0.7
8	123.5	19.7	-3.6	155.4	52.4	19.2	127.9	27.0	-1.2	135.6	32.9	4.9
9	130.1	26.1	1.6	166.1	62.8	27.4	132.6	31.7	2.4	142.9	40.1	10.5
10	132.1	28.0	3.1	167.9	64.6	28.8	134.1	33.2	3.6	144.7	41.9	11.9
*	НСР _{0.5} = 4.8 ц/га; S _{св} = 1.7			НСР _{0.5} = 7.8 ц/га; S _{св} = 2.7			НСР _{0.5} = 5.3 ц/га; S _{св} = 1.8			НСР _{0.5} = 6.0 ц/га; S _{св} = 2.1		

В таблицах 1-3 приведены данные по урожайности клубней картофеля, усредненных из четырех повторностей каждого варианта в пересчете на ц/га, а также сравнительные индексы урожайности (СИУ) в процентах по сравнению с первым и вторым вариантом, а также усредненная урожайность картофеля за три года 2001-2003 гг. [7]. Все цифровые результаты таблиц 1-3 были подвергнуты математико-статистической обработке с определением наименьшей существенной разницы (НСР_{0.5}) и относительной точности эксперимента (S_{св} %) [8].

Из анализа таблиц 1-3 следует, что на участках, где в почву были внесены минеральные удобрения, урожайность клубней значительно возросла по сравнению с первым вариантом.

Для первой серии эксперимента эффект действия и последствия на повышение урожайности картофеля имеет место, но не в такой степени, как воздействие минеральных удобрений, причем это влияние усиливается с увеличением дозы вносимых в почву горных пород (от третьего к шестому варианту). Так, при использовании клинфиллипситсодержащего туфа (шестой вариант) усредненная урожайность за три года культуры повышается приблизительно на 26,9%, филлипситсодержащей горной породы – на 28,0%, а мергеля – на 28,6% по сравнению с первым вариантом (без удобрения). Таким образом идентичны воздействию минеральных удобрений.

Эффект действия (2001 г.) и последствия (2002-2003 гг.) мергеля и его смеси с птичьим пометом на урожайность клубней картофеля в ц/га (средней за 3 года)

Варианты	2001 г.			2002 г.			2003 г.			Средняя за 3 года		
	Урожайность	СИУ		Урожайность	СИУ		Урожайность	СИУ		Урожайность	СИУ	
		Относительно 1 ^о варианта	Относительно 2 ^о варианта		Относительно 1 ^о варианта	Относительно 2 ^о варианта		Относительно 1 ^о варианта	Относительно 2 ^о варианта		Относительно 1 ^о варианта	Относительно 2 ^о варианта
ц/га	%	%	ц/га	%	%	ц/га	%	%	ц/га	%	%	
1	103,2	-	-19,4	102,0	-	-21,8	100,7	-	-22,2	102,0	-	-21,1
2	128,1	24,1	-	130,4	27,8	-	129,5	28,6	-	129,3	26,8	-
Первая серия эксперимента												
3	111,1	7,7	-13,1	128,6	26,1	-1,4	108,4	7,6	-16,3	117,8	15,5	-8,9
4	118,3	14,6	-7,7	125,0	22,5	-4,1	116,3	15,5	-10,2	122,8	20,4	-5,0
5	121,1	17,3	-5,5	135,7	33,0	4,1	120,8	20,0	-6,7	127,6	25,1	-1,3
6	125,6	21,7	-2,0	148,2	45,3	13,7	123,2	22,3	-4,9	131,2	28,6	1,5
Вторая серия эксперимента												
7	123,3	19,5	-3,7	139,3	36,6	6,8	128,9	28,0	-0,5	128,7	26,2	-0,5
8	126,1	22,2	-1,6	155,4	52,4	19,2	132,3	31,4	2,2	133,8	31,2	3,5
9	133,3	29,2	4,1	166,1	62,8	27,4	136,7	35,7	5,6	140,0	37,3	8,3
10	134,1	29,9	4,7	167,9	64,6	28,8	138,9	37,9	7,3	144,0	41,2	11,4
*	HCP _{0,5} = 6,2 ц/га; S _{св} = 2,1			HCP _{0,5} = 8,8 ц/га; S _{св} = 3,0			HCP _{0,5} = 5,5 ц/га; S _{св} = 1,9			HCP _{0,5} = 6,8 ц/га; S _{св} = 2,3		

Идентичные результаты характерны для второй серии эксперимента, однако, урожайность клубней картофеля несколько повышена по сравнению с урожайностью в первой серии эксперимента. Более четко это выражено для системы филлитситсодержащая горная порода – птичий помет, хотя практически одинакова с воздействием комбинации клиноптилолитсодержащий туф – птичий помет. В первом случае оно превосходит воздействие минеральных удобрений приблизительно на 12,0, а во втором – на 11,0%. Следует отметить, что средняя урожайность картофеля в бывшем Советском Союзе составляла 120 ц/га [6].

Таким образом, хотя эксперимент был проведен на малоплодородной, непригодной для выращивания картофеля почве, эффект действия и последствия изучаемых горных пород привел к результатам, не уступающим в смысле урожайности воздействию минеральных удобрений, а в случае их использования на фоне птичьего помета в среднем на 11,0% превышает положительное влияние минеральных удобрений. В общем, урожайность картофеля в нашем эксперименте превышает среднюю урожайность этой культуры в бывшем Советском Союзе, и приближается к мировым стандартам [9].

Влияние целлюлозосодержащих горных пород, мергеля и их смесей с птичьим пометом, внесенных в почву, на некоторые биометрические показатели клубней картофеля (усредненные величины из четырех повторностей каждого варианта) 2002 г.

06.03.2002

Варианта	Книшветцеллюлозосодержащий туф						Филлиситцеллюлозосодержащая горная порода						Мергель					
	Общее число клубней с одной декации	Число крупных клубней с одной декации	Средний вес клубня, г	Фракционный состав (%) клубней в зависимости от диаметра, см			Общее число клубней с одной декации	Число крупных клубней с одной декации	Средний вес клубня, г	Фракционный состав (%) клубней в зависимости от диаметра, см			Общее число клубней с одной декации	Число крупных клубней с одной декации	Средний вес клубня, г	Фракционный состав (%) клубней в зависимости от диаметра, см		
				D>4	Стандарт D=3-4	D<4				D>4	Стандарт D=3-4	D<4				D>4	Стандарт D=3-4	D<4
Первый	185,0	175,0	45,0	3,1	30,0	67,9	185,0	175,0	45,0	3,1	30,0	67,9	185,0	175,0	45,0	3,1	30,0	67,9
Второй	312,0	303,0	62,0	6,6	39,3	55,1	312,0	303,0	62,0	6,6	39,3	55,1	312,0	303,0	62,0	6,6	39,3	55,1
Первая серия эксперимента																		
Третий	281,0	267,0	60,0	6,7	42,0	42,3	305,0	292,0	62,0	5,8	42,0	54,0	353,0	333,0	54,0	5,4	36,0	58,3
Четвертый	282,0	271,0	60,0	6,6	39,3	54,0	313,0	301,0	62,0	5,3	40,0	55,0	347,0	331,0	54,6	5,4	39,0	57,7
Пятый	370,0	353,0	66,0	5,9	37,0	57,2	321,0	307,0	62,0	7,2	40,0	53,0	355,0	341,0	56,0	6,2	37,2	56,3
Шестой	377,0	362,0	61,0	5,8	35,2	59,0	344,0	328,0	61,0	6,9	43,0	50,9	375,0	356,0	53,0	5,6	37,0	57,3
Вторая серия эксперимента																		
Седьмой	317,0	301,0	66,0	6,2	40,0	54,0	328,0	310,0	61,0	6,8	42,0	51,3	344,0	335,0	53,0	5,9	35,5	58,3
Восьмой	341,0	325,0	56,0	6,5	39,0	55,0	416,0	394,0	59,0	6,1	38,0	56,0	399,0	373,0	54,0	5,4	34,0	61,5
Девятый	351,0	332,0	60,0	7,8	38,0	54,0	404,0	381,0	58,0	6,0	39,0	55,0	406,0	373,0	54,0	5,3	35,0	59,7
Десятый	407,0	387,0	56,0	6,5	39,0	55,0	377,0	371,0	62,0	6,9	42,0	52,0	413,0	389,0	56,0	5,9	35,0	59,1



В таблице 4 приведено общее количество здоровых, неповрежденных клубней картофеля, полученных с одной делянки (усредненная величина из четырех повторностей каждого варианта), а также некоторые их биометрические показатели.

Из анализа табличных данных следуют, как этого и следовало ожидать, найденная закономерность по увеличению урожайности картофеля (таблицы 1-3) находится в полной корреляции с данными, приведенными в таблице 4. Сравнительно незначительная часть клубней не пригодна для использования (прорастание, позеленение, порча от механических воздействий, повреждение вредителями), последнее наиболее характерно для второй серии эксперимента, т.е. когда в почву вносился птичий помет. В общем потери по всем вариантам не превышают 6%.

Внесение минеральных удобрений в почву положительно влияет на увеличение среднего веса, и диаметр клубней приближается к их стандарту в 50-200 г [10]. Так, процентный состав клубней картофеля, выращенного на чистой почве, соответствует стандарту только на 30% (таблица 4), а внесение в почву минеральных удобрений несколько увеличивает этот показатель и достигает 40%. Такой же эффект получен при воздействии цеолитсодержащих пород: так, средний вес клубней картофеля колеблется в пределах 58-62 г, независимо от серии эксперимента. Несколько понижено влияние мергеля на средний вес клубней. Диапазон колебания составляет 53-56 г.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в мелких фермерских хозяйствах вместо дорогостоящих, дефицитных и экологически опасных минеральных удобрений с успехом может быть использовано местное дешевое сырье – как цеолитсодержащие горные породы, так и мергель, а также полученные на их основе органические удобрения, обладающие эффектом пролонгирующего воздействия, т.е. не требующего ежегодного внесения их в почву.

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

Поступило 27.01.2004

ბ. ზუჯაევიანი, მ. ჰარლავა, თ. ანდრონიკაშვილი,
ა. ბაჩისონია, ნ. ხარაძე

**ცეოლითუმცაველი მთის ქანების, ნტკილისა და მათი ქათმის
ასალ ნაკელთან ნარევის მოყვანებისა და უმადრომომყვანების
იფვაჭტი სააღრეო კარტოფილის მოყვანის პროცესზე**

რ ე ზ ი უ მ ე

საადრეო კარტოფილის მოყვანის მაგალითზე ნაჩვენებია, რომ მინერალური სასუქებისგან განსხვავებით ზოგიერთი მთის ქანები (კლინოპტილოლიტმემცველი ტუფები და ნტკილი) მათი ნიადაგში შეტანის დროს ხასიათდება

B. GUJEJANI, M. KARDAVA, T. ANDRONIKASHVILI,
M. GAMISONIA, N. KHARADZE

**ON THE ACTION AND POST-ACTION EFFECT OF ZEOLITE-
CONTAINING ROCKS, MARL AND THEIR COMBINATION
WITH POULTRY MANURE ON THE PROCESS OF EARLY
POTATO GROWTH**

Summary

It is shown on the example of early potato growth that unlike mineral fertilizers some rocks (clinoptilolite-, phillipsite-containing tuffs, marl) exhibit a positive post-action effect at their application into soil for two-three years with respect to an increase of the above culture yield.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *ციციშვილი გ. ვ., ანდრონიკაშვილი თ. გ., კარდავა მ. ა.* Природные цеолиты в земледелии, Тбилиси: Мецниереба, 1992.
2. *K. Torii.* In: Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use Pergamon Press, 1978, 411-450.
3. *Горохов В. К., Дуничева В. М., Мельников О. А.* Цеолиты Сахалина, Дальневосточное книжное издательство, Владивосток, 1982.
4. *Шевченко Л. А., Балябо С. А., Сидоренко В. П., Байраков В. В.* Природные цеолиты, София: БАН, 1986, 361.
5. *Gujejani B., Kardava M., Andronikashvili T., Tsintsadze G.* Proceedings of the Georgian Academy of Science, Chemical series, 2002, № 3-4.
6. *Косинский В. С., Рубанов А. М., Ткачев В. В., Сучилина А. А.* Основы земледелия и растениеводства, М.: Колос, 1980.
7. *De-Gennaro M., Langella A., Colella C., Coppola E., Buonadonna A.* Natural Zeolites (eds. Kirov G., Filizova L., Petrov O.). Pensoft Sofia-Moscow, 1997.
8. *Доспехов Б. А.* Методика полевого опыта, М.: Колос, 1973.
9. *Агрохимия*, под ред. Б.А. Ягодина, М.: Колос, 1982.
10. *Пруцков Ф. Н., Крючев Б. Д.* Растениеводство с основами семеноводства, М.: Колос, 1984.



Л. ДЖ. ГВАСАЛИЯ, М. А. КАРДАВА,
М. К. ГАМИСОНИЯ, Н. Т. ХАЗАРАДЗЕ

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПОЧАТКА И ЗЕРНА КУКУРУЗЫ, ВЫРАЩЕННОЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ ГОРНЫХ ПОРОД НА ФОНЕ УДОБРЕНИЙ

Кукуруза – одно из важнейших зерновых и кормовых растений, является одной из высокоурожайных культур, широко распространенной на земном шаре и по посевным площадям занимает третье место после пшеницы и риса.

Кукуруза теплолюбивое, засухоустойчивое растение, чрезвычайно требовательное к почвенному плодородию и очень отзывчивое на удобрения.

Для выращивания лучшего урожая кукурузы наиболее благоприятны черноземные, легкие суглинки и супесчаные почвы с нейтральной или слабощелочной реакцией (рН 6-7), малопригодны для нее почвы тяжелого механического состава сильносолонцеватые или кислые (рН 5 и меньше).

По существующей классификации (по форме зерна и характеру эндосперма) кукуруза делится на восемь подвидов или групп разновидностей. Производственное значение имеет пять подвидов: зубовидная, кремнистая, крахмалистая, лопающаяся и сахарная.

В Грузии уже с первой половины XVIII века кукуруза является основной зерновой культурой, причем главным образом она выращивается в Западной Грузии. Сортовой состав кукурузы Грузии, вследствие очень большого разнообразия природных условий республики, является сложным и многообразным. В настоящее время насчитывается несколько десятков районированных селекционных местных сортов и гибридов. Из них наиболее популярным в Грузии считается сорт "Аджаметская белая". Этот сорт кукурузы может быть отнесен к подвиду кремнистых, для которого характерно крупное зерно, округлое, гладкое, стекловидное с содержанием белка 7,7-14% и крахмала 65-83% [1].

Работами [2-4] показано, что внесение в почву таких горных пород как цеолитсодержащих туфов и мергеля в смеси с органическими или минеральными удобрениями способствует увеличению урожайности этой культуры, однако, практически не изучено влияние этих материалов на структуру початков кукурузы и на ее физико-технические показатели.

Под техническими показателями подразумевается определение: натур, объема, средний, удельный вес зерна, к физическому показателю относится пористость зерновой массы [5]. Все эти показатели суммарно определяют качество зерна.

Цель настоящей работы изучить влияние внесенных в почву горной породы-ломонгита и мергеля, а также их смесей с минеральными и орга-



ническими удобрениями на вышеприведенные показатели как преимущественно к початкам, так и к зерну кукурузы.

Экспериментальная часть

Для проведения вышеуказанных изысканий кукуруза сорта "Аджаметская белая" выращивались в полевых условиях, в фермерском хозяйстве села Дарчели, Зугдидского района (Западная Грузия).

Почва, характерная для этого района, малоплодородная, подзолисто-глинистая, серого цвета со слабокислой и кислой реакциями (pH=4-6). Эта почва бедна питательными веществами. Содержание гумуса по профилю колеблется в пределах 1,25-6,3%. Содержание общего азота низкое 0,08-0,35%.

Эксперимент осуществлялся в 15 вариантах, каждый в четырех повторностях, на отдельных опытных участках площадью 10 м, на которой высевалось 29 растений. Площадь питания для каждого растения составляла 0,35 м. Посев кукурузы был осуществлен 6.05. 2003 г. Сбор урожая – 12.10 того же года. Все 15 вариантов могут быть условно разбиты на четыре серии эксперимента.

Первая серия эксперимента – контрольная (сравнительная); первый вариант – чистая почва (абсолютный фон). Второй вариант – почва, содержащая минеральные удобрения из расчета $N_{120}P_{120}K_{120}$ кг/га. Третий вариант – в почву вносились органические удобрения (свежий навоз крупного рогатого скота из расчета 20 т/га).

Вторая серия эксперимента – четвертый, пятый, шестой и седьмой варианты – в почву вносились мелкоизмельченный доломит или мергель соответственно из расчета 5, 10, 15, 20 т/га.

Третья серия эксперимента – восьмой, девятый, десятый и одиннадцатый варианты – в почву вносились комбинация смеси вышеуказанных горных пород из расчета 5, 10, 15, 20 т/га и минеральные удобрения из расчета $N_{120}P_{120}K_{120}$ кг/га.

Четвертая серия эксперимента – двенадцатый, тринадцатый, четырнадцатый и пятнадцатый варианты, где на фоне 20 т/га навоза вносились горные породы соответственно 5, 10, 15 и 20 т/га.

Очень важным признаком является продуктивность одного растения. Известно, что при благоприятных условиях на одном растении может образоваться не один, а две, даже три озеренных початков [6].

С целью выявления изменения структуры початков кукурузы по отдельным вариантам изучались: количество развитых растений, количество початков кукурузы с каждого участка, среднее количество початков, приходящее на одно растение, средний вес и средняя длина початка, соотношения стержня и зерна в початке (%), число зерен в початке, масса зерна в початке и выход зерна (%) от массы початка.

Были определены технические показатели зерна кукурузы по отдельным вариантам, а именно: натура, средний и удельный вес зерна, его объем в миллилитрах и пористость зерновой массы. Все эти показатели

представляют средние величины из восьми растений каждого варианта, произвольно отобранных.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 и 2 приведены некоторые физико-технические показатели, отражающие структурное формирование початков кукурузы под воздействием ломонитсодержащей горной породы (таблица 1) и мергеля (таблица 2), как в отдельности, так и на фоне минеральных и органических (навоза) удобрений.

Анализируя данные, суммированные в этих таблицах, можно сделать ряд заключений.

Первое — известно, что из всех высеванных семян прорастает только часть, давая полноценное растение, причем, процент их роста и развития зависит от ряда причин: плодородия почвы, климатических условий, качества семян, использования тех или иных минеральных или органических удобрений.

Таблица 1

Технические (структурные) показатели початка кукурузы по отдельным вариантам (горная порода — ломонит)

Варианты	Среднее количество развитых растений на одной деланке	Среднее количество початков, собранных с одной деланки	Среднее количество початков, приходящих на одно растение	Средняя масса початка	Средняя длина початка	Процентное соотношение зерна и стержня в початке		Среднее количество зерна в початке	Масса зерна в початке	
	шт.	шт.	шт.			зерно %	стержня %			шт.
Первая стадия эксперимента										
1	24,0	24,0	1,00	212,5	16,5	79,0	21,0	372,0	167,0	
2	22,0	26,0	1,18	230,7	18,5	81,0	19,0	393,0	186,5	
3	26,0	30,0	1,15	226,7	17,6	82,0	18,0	400,0	185,3	
Вторая стадия эксперимента										
4	26,0	28,0	1,08	225,0	16,7	81,0	19,0	402,0	181,4	
5	25,0	27,0	1,08	226,0	16,9	82,0	18,0	418,0	184,0	
6	29,0	31,0	1,07	229,0	17,0	82,0	18,0	413,0	187,1	
7	28,0	30,0	1,07	233,0	17,6	82,0	18,0	422,0	191,7	
Третья стадия эксперимента										
8	24,0	28,0	1,17	221,4	18,8	82,0	18,0	381,0	181,4	
9	24,0	28,0	1,17	232,1	19,0	82,0	18,0	401,0	191,1	
10	24,0	29,0	1,18	227,6	20,2	83,0	17,0	396,0	189,0	
11	27,0	31,0	1,19	238,7	20,6	83,0	17,0	415,0	198,4	
Четвертая стадия эксперимента										
12	25,0	27,0	1,08	229,6	17,9	82,0	18,0	406,0	188,1	
13	25,0	25,0	1,09	228,0	18,5	82,0	18,0	406,0	188,0	
14	25,0	27,0	1,08	244,4	20,4	83,0	17,0	438,0	203,0	
15	26,0	28,0	1,08	239,3	21,2	84,0	18,0	430,0	200,0	



Технические (структурные) показатели початка кукурузы по отдельным вариантам (горная порода мергель)

Варианты	Среднее количество развитых растений на одной делянке	Среднее количество початков, собранных с одной делянки	Среднее количество початков, приходящих на одно растение	Средняя масса початка	Средняя длина початка	Процентное соотношение зерна и стержня в початке		Среднее количество зерна в початке	Масса зерна в початке
	шт.	шт.	шт.	г	см	зерно %	стержня %	шт.	г
Первая стадия эксперимента									
1	24,0	24,0	1,00	212,5	16,5	79,0	21,0	372,0	167,0
2	22,0	26,0	1,18	230,7	18,5	81,0	19,0	393,0	186,5
3	26,0	30,0	1,15	226,7	17,6	82,0	18,0	400,0	185,3
Вторая стадия эксперимента									
4	28,0	31,0	1,11	222,6	16,9	80,0	20,0	395,0	179,0
5	26,0	28,0	1,08	232,1	17,2	81,0	19,0	413,0	188,0
6	23,0	24,0	1,04	237,5	17,6	82,0	18,0	425,0	194,0
7	26,0	29,0	1,12	237,9	17,9	82,5	18,0	426,0	195,0
Третья стадия эксперимента									
8	29,0	37,0	1,28	240,5	19,1	82,0	18,0	414,0	198,0
9	29,0	38,0	1,31	242,0	19,5	83,0	17,0	416,0	200,0
10	28,0	36,0	1,29	250,0	20,9	83,0	17,0	429,0	207,0
11	29,0	38,0	1,31	250,0	21,0	83,0	17,0	430,0	218,0
Четвертая стадия эксперимента									
12	26,0	28,0	1,08	228,6	18,0	83,0	17,0	409,0	190,0
13	29,0	32,0	1,10	234,4	18,9	83,0	17,0	422,0	197,0
14	29,0	37,0	1,28	248,6	20,8	84,0	16,0	443,0	208,0
15	29,0	39,0	1,34	256,4	21,5	84,0	16,0	454,0	214,0

В нашей работе показано, что процент формирования полноценных растений (кукурузы), выращенных на чистой почве без удобрений, составляет приблизительно 82%, а на почве с удобрением до 89%, по сравнению с количеством семян, высеванных на опытных участках.

В наших исследованиях показано, что в случае внесения в почву только ломонгитсодержащей горной породы в зависимости от его количества, процент хорошо развитых растений составляет 85-95%, несколько слабее влияние на этот фактор мергеля. Наиболее сильное влияние на рост и развитие кукурузы оказывает комбинированное внесение горных пород с удобрениями, особо эффективно применение системы мергель - навоз, где имеет место почти 100%-ное развитие растений.

В корреляции с этими данными находится и количество початков кукурузы, собранных с отдельных участков, которое превышает число растений на отдельных участках, что свидетельствует о том, что на одном растении образуются по два или три початка. Так, на фоне мергеля



навоза количество початков кукурузы в %-ах по сравнению с участками, где были использованы минеральные удобрения, в среднем возрастает на 31%, а максимально на 50%, по сравнению с участками, в которые был внесен только навоз соответственно на 13 и 30%.

Второе: средняя масса початков наиболее значительно возрастает под воздействием комбинации мергель - навоз и по сравнению с початками кукурузы, выращенной на участках с минеральными удобрениями, максимальный прирост составляет 11%, а в среднем равен 7%, а при комбинации мергель - минеральные удобрения соответственно 8 и 6%.

Третье: Процентное содержание зерна в початках при использовании комбинации горные породы - навоз составляет 84%, что на 2,0% повышает этот показатель кукурузы, выращенной только при помощи минерального удобрения.

Четвертое: Число зерен в початке не особенно большое и колеблется в пределах 400-450, в то время, как по литературным данным их количество в початке у других сортов составляет 520-868 [6] и 600- 900 шт. [7]. Так, в 15-ом варианте максимальное количество зерна равно 450 шт. на початок, что на 11% превышает число зерен початков кукурузы, выращенных на участках, где использовались минеральные удобрения. Средняя масса зерна в початке соответствует данным, приведенным в литературе [6]. В этом случае также под воздействием комбинированного использования горных пород и удобрений происходит рост массы зерна в початке по сравнению с кукурузой, выращенной при помощи удобрений, на 10,0%.

Пятое: Выход зерна от массы початка под воздействием только горных пород составляет 82,0%, а под воздействием их комбинации с удобрениями, особенно органическими - около 84%, что превышает эффект влияния минеральных удобрений на 2,0%.

Все эти результаты находятся в полном соответствии с данными, приведенными в литературных источниках [1,6].

В таблице 3 приведены технические показатели кукурузного зерна. Основным показателем является масса одного литра зерна в граммах (натура зерна), чем выше эта величина, тем лучше качество зерна. Данные, приведенные в этой таблице, свидетельствуют о том, что этот показатель вполне соответствует установленным нормам, приведенным в литературе [1] - 650-800 г/л. Воздействие на него горных пород и их комбинации с удобрениями практически невелико, но характеризуется определенно выраженной закономерностью, в зависимости от варианта эксперимента. Также самое можно сказать о таких показателях зерна, как средний вес, объем и удельный вес. В целом, этот сорт кукурузы характеризуется сравнительно большим средним весом и объемом зерна, чем другие сорта кукурузы, выращиваемые на территории Грузии [5]. Во всех вариантах эксперимента эти показатели не претерпевают резких изменений.

Важным техническим показателем является пористость зерновой массы, т.е. соотношения объема межзернового пространства к объему зерновой массы в процентах. Увеличение этого показателя благоприятно

сказывается на хранение зерна в хранилищах. В этом случае выявлена некоторая зависимость этого показателя от варианта эксперимента и колеблется в пределах 34-46%, что находится в полном согласии с данными работы [5].

Таблица 3

Технические показатели кукурузного зерна по отдельным вариантам полевого эксперимента

Варианты	Система ломонтит - мипу, удобрение - навоз					Система мергель - мипу, удобрение - навоз				
	Патура зерна, г	Средний вес зерна, г	Объем зерна, мл	Удельный вес зерна, г	Пористость зерновой массы кукурузы, %	Патура зерна, г	Средний вес зерна, г	Объем зерна, мл	Удельный вес зерна, г	Пористость зерновой массы кукурузы, %
Первая серия эксперимента										
1	732.8	0.440	0.393	1.152	46.4	732.8	0.440	0.393	1.152	46.4
2	800.0	0.472	0.414	1.214	36.1	800.0	0.472	0.414	1.214	36.1
3	760.0	0.447	0.404	1.185	42.2	760.0	0.447	0.404	1.185	42.2
Вторая серия эксперимента										
4	733.0	0.439	0.392	1.152	46.3	736.9	0.441	0.395	1.159	45.7
5	740.4	0.441	0.394	1.155	45.2	743.5	0.443	0.397	1.165	44.6
6	748.6	0.446	0.395	1.158	43.9	751.6	0.447	0.398	1.168	43.4
7	754.9	0.448	0.396	1.161	43.0	757.9	0.449	0.400	1.174	42.5
Третья серия эксперимента										
8	762.9	0.468	0.413	1.217	41.8	766.8	0.470	0.416	1.227	41.1
9	773.7	0.470	0.415	1.218	40.2	778.3	0.472	0.421	1.236	39.4
10	786.3	0.472	0.416	1.220	38.1	792.1	0.475	0.423	1.251	37.3
11	808.2	0.474	0.417	1.223	34.7	812.8	0.476	0.424	1.251	33.4
Четвертая серия эксперимента										
12	755.6	0.454	0.404	1.185	42.9	758.7	0.455	0.407	1.204	42.5
13	760.3	0.456	0.406	1.187	42.2	765.0	0.458	0.409	1.210	41.5
14	765.5	0.458	0.407	1.188	41.4	771.3	0.460	0.411	1.216	40.6
15	773.0	0.460	0.409	1.191	40.2	779.8	0.464	0.413	1.222	39.2

В целом, проведенные полевые опыты позволяют сделать общее заключение, что использование горных пород (ломонтит – мергель) по отдельности, а также в сочетании с минеральными и органическими удобрениями, оказывают положительное воздействие на физико-технические показатели початка и зерна кукурузы, идентичное влиянию удобрений, а в ряде случаев более эффективны, чем минеральные удобрения (формирование большого количества початков с полевых участков, больший выход зерна кукурузы в процентах от массы початка и т. д.).



ზოგიერთი მთის ქანისა და სასუქების ფონზე მოყვანილი
სიმინდის ტაროს და მარცვლის ფიზიკო-ტექნიკური მაჩვენებლები

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ სიმინდის გასაწივრებლად ზოგიერთი მთის ქანის (ლომონტიტი, ნტილი) ცალ-ცალკე და მათი მინერალურ და ორგანულ სასუქებთან ნარევი გამოყენება მნიშვნელოვან დადებით გავლენას ახდენს სიმინდის ტაროს და მარცვლის ფიზიკო-ტექნიკურ მაჩვენებლებზე, რაც მეტნაწილად მინერალური სასუქების გავლენის იდენტურია, ხშირ შემთხვევაში კი უფრო ეფექტურია, ვიდრე მინერალური სასუქების ზემოქმედება, რაც გამოიხატება მეტი რაოდენობით ტარობის ფორმირებაში, ტაროდან მარცვლის მეტ პროცენტულ გამოსავალში, მარცვლის საშუალო წონის ზრდაში და სხვა მაჩვენებლებში.

L. GVASALIA, M. KARDAVA, M. GAMISONIA, N. KHAZARADZE

PHYZICO-TECHNICAL INDICES FOR CORN-COB AND GRAIN
GROWN UNDER THE ACTION OF SOME ROCKS USING
FERTILIZERS

Summary

The field experiment showed that application of rocks (laumontite, marl) separately and in combination with mineral and organic (manure) fertilizers exerts a positive effect on physico-technical indices for corn-cob and grain identical and in some cases even superior to those of fertilizers (formation of a big number of corn-cobs, higher grain yield in percent of a corn-cob mass).

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. В. С. Косинский, А. М. Рубанов, В. В. Ткачев, А. А. Сучилина. Основы земледелия и растениеводства, М.: Колос, 1980, 335 с.
2. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, М. А. Кардава. Природные цеолиты в земледелии, Тбилиси: Мецниереба, 1992.
3. B. Gujejiani, M. Kardava, T. Andronikashvili, G. Tsintsadze. Proceedings of the Georgian Academy of Sciences, Chemical Series, 2003, 29, 1-2.
4. T. Andronikashvili. Annals of Agrarian Science, 2003, 2, 50-56.
5. К. П. Кузирия. Труды Грузинского ордена Трудового Красного Знамени Сельскохозяйственного Института, 1958, с. 253-261.
6. Э. Д. Адиньяев. Возделывание кукурузы при орошении, М.: Агропромиздат, 1988, 168.
7. А. Л. Запороженко. Кукуруза на орошаемых землях, М.: Колос, 1978, 191.

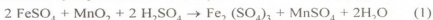


КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Г. ДУНДУА, Г. Н. ДОБРОХОТОВ

К ВОПРОСУ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОСУЛЬФАТА ПИРОЛУЗИТОМ

Окисление сульфата железа (II) пиролюзитом по общему уравнению:



широко используется на практике. Как стало известно [1], реакция протекает в диффузионном режиме и определяется скоростью массопередачи реагирующих веществ к поверхности раздела фаз. В результате исследований с применением метода вращающегося диска на образцах природного диоксида марганца кинетическое уравнение процесса было определено в виде:

$$-q\text{MnO}_2 = 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot S \cdot C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \text{Re}^{0,43} \cdot e^{-\frac{1467}{T}} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,25} \cdot \tau$$

Линейная зависимость скорости окисления сульфата железа (II) от концентрации Fe(II) легко объясняется протеканием процесса в диффузионной области, но снижение скорости от содержания серной кислоты требует некоторого разъяснения.

Как известно [2], общие диффузионные процессы состоят из двух последовательных этапов – массопереноса через ламинарный пограничный слой толщиной δ и химической реакции на поверхности. По первому закону Фика, скорость первой стадии при установившемся стационарном процессе имеет вид:

$$-dq/dt = DS/\delta(C_S - C_T), \quad (2)$$

где dq/dt – скорость массообмена; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; S – поверхность реакции, м^2 ; δ – толщина пограничного диффузионного слоя, м ; C_S и C_T – концентрации предельная и текущая, $\text{кмоль}/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$.

Определяющее влияние D на диффузионный процесс при сопоставимых условиях, вытекающее из уравнения (2), может быть применено для объяснения дробного порядка реакции (1) по серной кислоте.

Согласно теории физико-химической гидродинамики для вращающегося диска [3],

$$\delta = 0,65 \cdot D^{0,33} \cdot \nu^{0,16} \cdot n^{-0,5}. \quad (3)$$

С учетом (3), после преобразования уравнения (2), для расчета наблюдаемого коэффициента диффузии получаем:

$$D = 0,52 \cdot K_{\text{cp}}^{1,5} \cdot \nu^{0,25} \cdot n^{0,75} \cdot \text{м}^{1,5}, \quad (4)$$

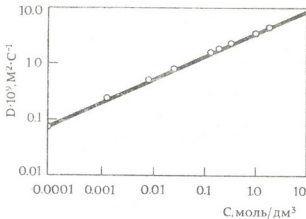


Рис. 1. Влияние частоты вращения диска на константу скорости окисления Fe (II) пирролизитом при 0,2 М H₂SO₄ и 298 К.

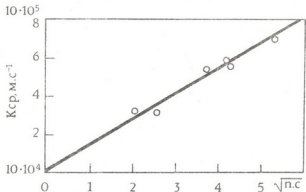


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии серной кислоты от концентрации при 20°C.

Расчитанный по уравнению (4) коэффициент диффузии сульфата железа (II) при его концентрации 1 моль/м³ составлял 0,74·10⁻⁹ м²/с. При этом величины D_{H₂SO₄} были найдены следующими:

C, кмоль/м ³ :	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
D·10 ⁹ , м ² /с:	0,088	0,21	0,51	1,22	1,59	2,26	2,94	3,82	5,41

Математическая обработка этих данных (рис.2) позволила функциональную зависимость вида D = f(C) аппроксимировать формулой:

$$D = 2,94 \cdot 10^{-9} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,38}$$

Сопоставление коэффициентов диффузии сульфата железа (II) и серной кислоты при C_{H₂SO₄} = C_{FeSO₄} = 1 кмоль/м³ показывает, что диффузия H₂SO₄ к реагирующей поверхности протекает в 4 раза быстрее, чем суль-

где K_{ср} – сравнительная константа скорости окисления; ν – кинематическая вязкость раствора, м²/с; n – число оборотов, с⁻¹; m – стехиометрический коэффициент реакции.

Графическая анаморфоза экспериментальных данных по окислению сульфата железа (II) пирролизитом в системе ко-

ординат K – √π, показывающая пропорциональную зависимость константы скорости от корня квадратного из частоты вращения диска (рис.1), была использована для нахождения средних значений K_{ср}.

Так как исследования проводили в разбавленных растворах (C_{H₂SO₄} < 10%; C_{FeSO₄} < 3%), для которых вязкость менялась незначительно и в среднем составляет около 1·10⁻⁶ м²/с, то в расчетах использовали физические величины воды при 20°C.



ფათა Fe (II). Это обстоятельство объясняет дробный порядок по серной кислоте при окислении Fe (II) пирролизитом и позволяет предположить, что диффузионный характер течения реакции (1) в равной мере проявляется как по ферросульфату, так и по серной кислоте.

Увеличение коэффициента диффузии серной кислоты с ростом концентрации, наблюдаемое и у других неорганических кислот, связано, очевидно, с высокой подвижностью иона гидроксония.

Институт неорганической химии и электрохимии

им. Р. И. Агладзе АН Грузии

Санкт-Петербургский государственный горный институт

Поступило 27.01.2004

რ. დუნდუა, გ. დობროხოტოვი

პიროლუზით ფეროსულფატის დაჟანგვის კინეტიკაზე
გოგირდმჟავას კონცენტრაციის გავლენის საკითხისათვის

რ ე ზ ი მ ე

პიროლუზიტით Fe(II) დაჟანგვის შესასწავლად ადრე ჩატარებული კვლევების საფუძველზე ნაპოვნი გოგირდმჟავას და ფეროსულფატის დიფუზიის კოეფიციენტები. მიღებული მონაცემები იძლევა დამატებით ცნობებს პროცესის დიფუზურ არეში მიმდინარეობის შესახებ.

გოგირდმჟავას დიფუზიის გამოთვლილი კოეფიციენტები სხვადასხვა კონცენტრაციებზე შეიძლება იყოს საინტერესო როგორც საცნობარო მონაცემები.

R. DUNDUA, G. DOBROKHOTOV

ON THE INFLUENCE OF SULPHIC ACID CONCENTRATION ON
KINETICS OF FERROSULPHATE OXIDATION

Summary

Based on the results of the earlier study of Fe(II) oxidation with pyrolusite diffusion coefficients of sulphic acid and ferro-sulphate have been found. The obtained data give supplementary information about the course of the process in diffusion environment.

The computed diffusion coefficients of sulphic acid at different concentrations may be interesting as reference data.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Р. Г. Дундуа, Г. Н. Доброхотов. ЖПХ, 8, 1982, с. 1831-1835.
2. А. Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., Химия, 1971.
3. Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972.



ს. ლ. უროტაძე, ი. ა. ოსიპოვა,
 თ. კ. კვერცაძე, რ. რ. დედვარიანი

КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗЕРНА ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ПОЧВЕ, ОБОГАЩЕННОЙ ЛОМОНТИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДОЙ

Интенсивность земледелия в основном определяется повышением урожайности выращиваемых культурных растений, с сохранением качественных показателей готовой продукции. Качество сельскохозяйственной продукции определяется содержанием в ней необходимых органических и минеральных соединений. Установлено, что применение удобрений не только повышает урожайность, но в ряде случаев способствует улучшению качественного состава сельскохозяйственной продукции [1].

В ранее опубликованной работе, нами установлено, что обогащение почвы цеолитсодержащей горной породой, а именно ломонтитом, повышает урожайность озимой пшеницы [2].

В настоящем сообщении приведены результаты о влиянии ломонти-тсодержащей породы, внесенной в почву, на химический состав и технологические свойства зерна пшеницы, выращенной на делянках, обогащенных этим минералом.

Тестовой культурой служила твердая пшеница местного сорта "Алиси". В данной работе рассмотрены только результаты по качественному составу зерна пшеницы, выращенной в трех вариантах.

Первый вариант – пшеница, выращенная на чистой почве без минеральных удобрений.

Второй вариант – пшеница, выращенная на почве с минеральными удобрениями, из расчета $N_{90}P_{100}K_{80}$ кг/га.

Третий вариант – пшеница, выращенная на почве, содержащей ломонти-тсодержащую мелкоизмельченную горную породу из расчета 600 г/м^2 .

Все эксперименты проводились в полевых условиях, на делянках площадью 1 м^2 , в четырех повторностях.

Основные вещества, определяющие питательную ценность зерна пшеницы – белки и углеводы; других соединений в зерне меньше и они не имеют такого большого пищевого значения. В зерне пшеницы количество белков может изменяться от 9 до 26%-ов, а количество углеводов может достигать 80%; в основном это крахмал, а также другие представители этого класса соединений [3].

В таблице 1 представлен химический состав зерна пшеницы.

Как следует из таблицы 1, химический состав зерна пшеницы, выращенный во всех трех вариантах, практически идентичен, лишь в



третьем варианте количество углеводов несколько повышено, а клетчатка - занижена.

В целом, она полностью соответствует химическому составу зерна пшеницы, приведенному в литературных источниках [3,4].

В таблице 2 приведены технологические показатели зерна пшеницы.

Таблица 1

Химический состав зерна пшеницы (%)

Варианты	Вода	Белки	Жиры	Углеводы	Клетчатка	Зола
Первый	12,80	12,00	1,97	67,60	3,00	2,00
Второй	12,50	15,00	1,60	68,00	2,70	2,00
Третий	11,10	16,00	2,20	69,00	1,90	1,90

Таблица 2

Технологические показатели зерна пшеницы

Варианты	Масса 1000 зерна	Натура зерна, г/л	Стекловидность зерна, %	Клейковина, %	Индекс деформации клейковины (И/ДК) в условных сл.
Первый	38,3	814	52,0	23,6	80
Второй	35,6	809	52,0	21,4	80
Третий	40,8	826	55,0	24,0	80

Как видно из таблицы 2, масса 1000 зерен пшеницы и натура зерна в третьем варианте незначительно возрастает по сравнению с первым и вторым вариантом и находится в пределах величин, приведенных в литературе [5].

Некоторое утяжеление массы зерна должно способствовать подъему урожайности этой культуры. По стекловидности зерно этой пшеницы, во всех трех вариантах, может быть отнесено к третьему подтипу [6].

Количество сырой клейковины в муке пшеницы колеблется от 15 до 50%, и чем выше содержание клейковины в муке, тем лучше ее качество. Во всех трех вариантах процент клейковины равен ~25%-ам, а индекс деформации клейковины равен 80; поэтому по качеству эта пшеница может быть отнесена ко второй группе, а по характеристике клейковины -удовлетворительная [6].

Таким образом, использование ломонтитсодержащей горной породы в земледелии, с целью повышения урожайности пшеницы, улучшает качественные и технологические показатели зерна пшеницы.

ლომონტიტმცველი ქანით გაზდილ რეზულტატულ ნიადაგზე მოყვანილი
საშემოდგომო ხორბლის ხარისხობრივი მაჩვენებლები

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ნიადაგში შეტანილი ლომონტიტმცველი ქანის გავლენა საშემოდგომო ხორბლის ქიმიურ შედგენილობასა და ტექნოლოგიურ მაჩვენებლებზე. დადგენილია, რომ ლომონტიტმცველი ქანის გამოყენება ხორბლის მოსავლიანობის გაზრდის მიზნით აუქმობებს მის ხარისხობრივ და ტექნოლოგიურ მაჩვენებლებს.

S. UROTADZE, N. OSIPOVA,
T. KVERNADZE, R. DEVDARIANI

QUANTITATIVE INDICES OF THE CLUTUMN WEAT RAISED
ON THE SOIL RICHED IN LAUMONTITECONTAINING ROCK

S u m m a r y

Influence of the laumontitecontaining rocks, added to the soil, on the chemical composition and technological indices of weat has been studied.

It has been find out, that the use of laumontitecontaining rocks for increasing of weat crop capacity improves the quantitative and technological indices of the crop as well.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Агрохимия. М.: Колос, 1982, под редакцией проф. Б. А. Ягодина, 574 с.
2. Urotadze S., Tsitsishvili G., Andronikashvili T., Kvernadze T., Osipova N. Proc. of the Georg. Acad. of Sci., Chemical Series, 2003, v. 29, №1-2, 139-147.
3. Б. П. Пleshkov. Биохимия сельскохозяйственных растений. М.: Агропромиздат, 1987, 485 с.
4. Ф. М. Прудков, Б. Д. Крючев. Растениеводство с основами семеноводства. М.: Колос, 1984, 479 с.
5. В. С. Косинский, А. М. Рубанов, В. В. Ткачев, А. А. Сучилина. Основы земледелия и растениеводства. М.: Колос, 1980, 339 с.
6. Опытное дело в полеводстве, под редакцией Г.Ф. Никитенко, М.: Россельхозиздат, 1982, 185 с.



Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, С. Л. УРОТАДЗЕ,
Н. А. ОСИПОВА, Т. К. КВЕРНАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ГРУЗИИ НА МИГРАЦИЮ ТОКСИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ

Цеолитсодержащие породы широко применяются в таких много-
тонажных технологических процессах, где применение синтетических
цеолитов экономически не оправдано. Особое значение придается де-
шевым минералам, которые одновременно характеризуются ионооб-
менными, адсорбционными и селективными свойствами, которые тес-
но связаны с актуальными проблемами безотходных технологий и за-
щитой окружающей среды.

Природные цеолиты находят многостороннее применение в сфере
защиты окружающей среды. На сегодняшний день окружающая среда
насыщена разными загрязнителями, среди которых такие опасные для
жизни химические элементы, как цезий, стронций, свинец, кадмий и
др. Эти элементы, в значительном количестве оседая в почве, переходят
в растения и таким образом попадают в живой организм, где аккуму-
лируются и отравляют его.

Грузия богата разнообразными цеолитсодержащими горными порода-
ми. Особо надо отметить такие цеолиты, как клиноптилолит, филлипсит,
анальцит, ломонтит, сколецит и др. Первые три цеолита довольно хо-
рошо изучены, что же касается ломонтита и сколецита, то они изучены
в меньшей степени, о практическом применении этих цеолитов в ли-
тературе мало что известно.

Развитие атомной промышленности и ядерной энергетики выдвигает
на передний план решение задач, связанных с изысканием эфф-
ективных и дешевых способов по очистке радиоактивных сточных вод
и захоронений радиоактивных отходов [1].

Еще в 1959 году были обнаружены специфические ионообменные
свойства клиноптилолита по отношению к радиоактивному цезию и
стронцию [2-3].

Промышленные испытания по применению клиноптилолитсодер-
жащих туфов для дезактивации радиоактивных сточных вод были про-
ведены в США [4].

В Болгарии сконструирована и внедрена установка, предназначенная
для переработки жидких радиоактивных отходов низкой и средней актив-
ности. В качестве адсорбентов рекомендовано использование клинпти-
лолитсодержащих туфов, бентонитов и др. [1].



Высокая селективность природных цеолитов к крупным катионам щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, позволяет значительно снизить содержание токсических металлов в земельной массе и плодах сельскохозяйственных растений при внесении в почву цеолитовых туфов [5-7].

Применение в сельском хозяйстве производственных и бытовых вод для орошения может вызвать попадание токсических металлов в пищевую цепь.

Целью данного исследования было выявление возможности применения грузинских цеолитов для уменьшения миграции катионов токсических металлов Sr^{2+} и Cs^+ в системе почва-растение, для охраны окружающей среды.

Объектами исследования были подобраны грузинские природные цеолиты, в частности, ломонтитсодержащие породы и сколецит.

Были изучены сорбционные и ионообменные свойства этих цеолитов. Ионообменные свойства изучались в динамических условиях; были установлены динамические обменные емкости (ДОЕ) по отношению к катионам Cs^+ и Sr^{2+} , они являются важными показателями и обуславливают перспективу применения природных цеолитов в разных технологических процессах и в сельском хозяйстве. Динамические обменные емкости были установлены на основании количества поглощенных и вымытых катионов (таблица 1).

Таблица 1

Динамические обменные емкости (ДОЕ) ломонтитсодержащих горных пород и сколецита по отношению к катионам Cs^+ и Sr^{2+}

Образцы	Cs^+		Sr^{2+}		ДОЕ, мг-экв/г	
	поглощенный, %	вымытый, %	поглощенный, %	вымытый, %	Cs^+	Sr^{2+}
Ломонтит	66,5	33,5	70,2	29,8	2,8	2,8
Сколецит	55,2	44,8	71,2	28,8	2,5	3,2

Как видно из таблицы 1, ДОЕ ломонтита по отношению к катионам Cs^+ и Sr^{2+} одинаковы, а более высокая селективность по отношению к катионам стронция проявляется в случае сколецита.

Из-за сложной добычи сколецита основное внимание было уделено ломонтиту, который широко представлен на территории Грузии.

Изучение ионообменных свойств ломонтита дало возможность проведения вегетационно-лабораторных опытов по определению целесообразности использования его для очистки почвы от токсических металлов (Cs^+ , Sr^{2+}), что приводит к уменьшению их миграции в системе почва-растение.

В специальных тарелках помещалась искусственно загрязненная почва 0,1 N водными растворами хлоридов цезия и стронция. В виде гранул в почву вносилась ломонтитсодержащая горная порода в количестве 10, 20 и 30%. В таблице 2 приведено количество сорбированных катионов как в чистой почве, так и в почве с цеолитом.



Количество сорбированных катионов в зависимости от содержания йонитита в почве

Варианты	Количество сорбированных катионов, %	
	Cs ⁺	Sr ²⁺
Почва	31.2	33.1
Почва + 10% ломонтит	41.2	43.7
Почва + 20% ломонтит	51.2	56.4
Почва + 30% ломонтит	60.8	66.8

В первом периоде развития растения (в стебле) было определено количество цезия и стронция.

В результате внесения в почву ломонтита в количестве 10, 20, и 30%-ов, в стебле оказалось соответственно 0,7; 0,5 и 0,2% цезия и 0,6; 0,4 и 0,4% стронция.

По полученным результатам можно предполагать, что внесение в почву ломонтита в виде добавки от 10 до 30%-ов уменьшает в почве как количество цезия и стронция, так и их миграцию в системе почва-растение, при этом с увеличением количества цеолита этот эффект проявляется более ярко.

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

Поступило 11.11.2003

თ. ანდრონიკაშვილი, ს. შროტაძე, თ. კვერნაძე, ნ. ოსიპოვა

საქართველოს ზუნაბრივი ცეოლითების გავლენა ტოქსიკური ელემენტების მიგრაციაზე სისტემაში ნიადაგი-მცენარე

რ ე ზ ი უ მ ე

ჩატარებული კვლევების შედეგად მიღებული მონაცემების მიხედვით ნიადაგში დანამატის სახით ლომონტიტის შეტანა 10-დან 30%-მდე ამცირებს მასში ცეზიუმისა და სტრონციუმის როგორც რაოდენობას, ისე მათ მიგრაციას სისტემაში ნიადაგი-მცენარე; ამასთან ცეოლიტის რაოდენობის გაზრდისას ეს ეფექტი იზრდება.

**INFLUENCE OF THE GEORGIAN NATURAL ZEOLITE
ON THE MIGRATION OF TOXIC ELEMENTS
IN THE SOIL - PLANT SYSTEM**

Summary

According to the experimental data we can assume that adding of Laumontite to soil (10-30%) decreases both amount and migration of cesium and strontium in the soil-plant system. An increase in the zeolite amount in soil improves the above effect.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Г. В. Цицивили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизюва.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, 224 с.
2. *Ames L. L.* The cation sieve properties of clinoptilolite. Amer. Min., 1960, v. 45, p. 689-700.
3. *Ames L. L.* Effect of lose cation on the cesium Kinetics of clinoptilolite. Amer. Miner., 1962, 47, p. 1310-1316.
4. *Frysiner G. R.* Nature, 1962, v. 194, p. 351-353.
5. Природные цеолиты в сельском хозяйстве. Тр. симпозиума по применению природных цеолитов в сельском хозяйстве. Сухуми, 16-21 октября 1978, Тбилиси: Мецниереба, 1980, 255 с.
6. *Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин, В. Л. Крюков.* Ионообменные свойства природных высоко кремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988, 129 с.
7. *Уротадзе С. Л., Осипова Н. А., Квернадзе Т. К.* Установление экспериментальных рядов селективности ломонтита относительно котионов щелочноземельных металлов и магния, GEN, 2000, 3, 125-126.



№3 581.5:628.516

ბ. ბარბაქაძე, ნ. ზაძარიძე, ო. ლომთაძე, ი. მიჰაძე, ა. ლომიძე

სამხედრო ზემოქმედების შედეგად დაზინძურებული ტერიტორიების რეაბილიტაციის შესახებ

საქართველო წარმოადგენდა საბჭოთა კავშირის სახელმწიფოს საზღვართან მდებარე რესპუბლიკას და ამიტომ მისი არსებობის პერიოდში საქართველოში მრავალი სამხედრო ბაზა შეიქმნა. საბჭოთა კავშირის (რუსეთის) სამხედრო ჯარების გასვლის შემდგომ, ბაზებსა და მათ მიმდებარე ტერიტორიებზე შეიქმნა სახიფათო მდგომარეობა, რომელიც შესაბამის გარემოსდაცვით ღონისძიებებს მოითხოვს.

ყოფილ სამხედრო ბაზებზე ინახება სამხედრო მასალები, რომლებსაც ამოწურული აქვთ შენახვის ვადები და სახიფათოა გარემოსათვის - სხვადასხვა ფეთქებადი ნივთიერებები, საწვავ-საპოხი მასალები და სამხედრო დანაშაულებების სხვადასხვა ქიმიური ნარჩენები [1]. სამხედრო მიზნებისათვის გამოყენებული ქიმიური ნივთიერებები უმეტესად ტოქსიკურია და მათზე ზემოქმედებას ახდენს გარემოზე.

სამხედრო ბაზების და მათ მიმდებარე დაზინძურებულ ტერიტორიებზე არსებული საფრთხის შესაფასებლად საჭიროა, რომ საწყის ეტაპზე მოხდეს აღნიშნული ტერიტორიების ისტორიული, კლიმატური, გეოგრაფიული, ჰიდრო-გეოლოგიური და გეოლოგიური მონაცემთა ბაზის შექმნა.

გარემოზე ზემოქმედების შეფასების მომდევნო ეტაპია სავარაუდოდ დაზინძურებული ტერიტორიის ინვენტარიზაცია. ამ სამუშაოების საფუძველზე ვლინდება გარემოზე ზემოქმედების მქონე ფაქტორთა ტიპი და ხარისხი, ხანგრძლივობა და სიწმირე.

ტოქსიკური ნივთიერებების გარემოზე ზეგავლენის კვლევისათვის, სამეცნიერო კავშირ "გეო-ეკო-ტო" -ს მიერ გამოიყენება ბიონდიკაციის მეთოდი. ამ მეთოდით გამოკვლეულია მრავალი სამხედრო ბაზის ტერიტორიების ეკოლოგიური დაზინძურების ხარისხი.

ბიონდიკაციის მეთოდით ირჩევა მოცემული ეკო სისტემისათვის დამახასიათებელი ბიო-ელემენტები, შეისწავლება მისი რამოდენიმე პარამეტრის მნიშვნელობები და მათი ცვლილება ამა თუ იმ ზემოქმედების საპასუხოდ. ბიო-ელემენტების (ტესტ-ობიექტებს) ნორმალური ცხოველმოქმედების შემთხვევაში მათი პარამეტრების მნიშვნელობები ნორმის ფარგლებში ცვალებადობს, სხვადასხვა გამლბიანებელთა ზემოქმედებით კი ზოგიერთი პარამეტრის მნიშვნელობა ნორმის ფარგლებიდან გამოდის, რაც სისტემის რეაგირების ხარისხზე მიუთითებს [2, 3].

ტესტ-ობიექტები უნდა აკმაყოფილებდეს რიგ მოთხოვნებს. იგი უნდა იყოს:

- ტიპური და გავრცელებული მოცემულ არეალში;
- მგრძობელობის მქონე მოცემული გამლბიანებლის მიმართ;
- ადვილად ხელმისაწვდომი კვლევისა და დაკვირვებისათვის.

ამ მოთხოვნებს სრულიად აკმაყოფილებენ მიკროორგანიზმები (ბაქტერიები, აქტინომიცეტები და მიკროსკოპული სოკოები).

სასურველია, რომ კვლევისას მიკროორგანიზმების შესწავლა მოხდეს სხვადასხვა იარაღსში - ნიადაგში, წყალში და ფილოსფეროში [4, 5].

ბიონდიკაციის მეთოდის გამოყენება ზრდის ტერიტორიის სარეაბილიტაციო სამუშაოებისათვის შემუშავებული რეკომენდაციების სანდოობას.

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

შემოსულია 27.12.2003

Н. Г. БАРБАКАДЗЕ, Н. Г. ЗАКАРИАДЗЕ, О. Г. ЛОМТАДЗЕ,
И. И. МИКАДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

О РЕАБИЛИТАЦИИ ТЕРРИТОРИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Р е з ю м е

В Грузии действовало большое количество военных баз. После вывода советских войск остались загрязненные территории, требующие тщательного изучения. После определения степени риска на загрязненных территориях необходима разработка химических и биологических технологий для реабилитации. С помощью метода биоиндикации проводится исследование микроорганизмов, реагирующих на загрязнение военного характера.

N. BARBAKADZE, N. ZAKARIADZE, O. LOMTADZE,
I. MIKADZE, A. DOLIDZE

ON REHABILITATION OF THE POLLUTED TERRITORIES AFFECTED BY MILITARY ACTION

S u m m a r y

In Georgia considerable number of military bases were located. In result of soviet troops' withdrawal contaminated territories were abandoned, which require detailed investigation. After determination of risk extend on contaminated territories elaboration of chemical and biological technologies for their rehabilitation is necessary. Using bioindication method investigation on microorganisms, reacting to military contamination is carried out.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Удальцова Г. Ю., Панкович Н. А., Лянгасов Л. П. Ж. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1993, XXXVII, №3, с. 17-21.
2. Закономерности развития почвенных микроорганизмов. АН, Ленинград, 1975, с. 284.

3. *Guido Hingst*, IABG, Berlin, Модельный проект инвентаризации предполагаемо экологически загрязненных площадей на бывшем военном объекте "Аэродром Шираки".
4. *N. Zakariadze*. GEO-ECO TAO. Tbilisi. Применение программных систем ALADIN/MEMURA и возможности их использование в Грузии под аспектом идентификации срочных мер. Результаты других проектов на Аэродроме Шираки:
 - a) Radiation and microbiology monitoring of military bases in the Kakheti region (ISTC);
 - b) Elaboration of the methodology for ZMS military bases territories' ecological monitoring (OSCE), Tbilisi, 2002.
5. Model Project Airbase Shiraki, IABG, GEO-ECO TAO, DELTA, Berlin, 2003.



მ. ბუღეიშვილი, ბ. ბეწაძე, ნ. ბერიძე,
ლ. ხაბუაძე, ა. მიხრევაძე, ლ. ხუჭუაძე

სტანდარტული ნიმუშები კონდუქტომეტრიული გაზომვების მეტროლოგიურ უზრუნველყოფის სისტემაში

კონდუქტომეტრიული გაზომვის საშუალებათა მეტროლოგიური უზრუნველყოფის მიზნით დამუშავებულია ელექტროლიტთა ხსნარების ხვედრითი ელექტრული გამტარებლობის და თანრიგის სტანდარტული ნიმუშები, $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ სიმ/მ ხვედრითი ელექტრული გამტარებლობის დიაპაზონში 20°C ტემპერატურაზე, რომელთა დანიშნულებას წარმოადგენს მე-2 თანრიგის სანიმუშო და მუშა კონდუქტომეტრიული გაზომვის საშუალებათა კალიბრება, ატესტაცია და დამოწმება. ხვედრითი ელექტრული გამტარებლობის დამამოწმებელ სქემაში [1] მე-2 თანრიგის სანიმუშო ხელსაწყოების რანგში განთავსებულია ლაბორატორიული ხელსაწყოები 0,25+1,5 სიხუსტის კლასის, რომელთა მეტროლოგიური უზრუნველყოფა ხდება I თანრიგის კონდუქტომეტრიული დანადგარის საშუალებით, უშუალო შედარების მეორედ.

სანიმუშო კონდუქტომეტრის გაზომვის დიაპაზონი და სიხუსტის კლასი უზრუნველყოფს სამრეწველო კონდუქტომეტრების, კონდუქტომეტრიული კონცენტრატომეტრების და სოლიმეტრების ატესტაცია-დამოწმებას.

გაზომვის მუშა საშუალებების დამოწმება ხდება მე-2 თანრიგის სანიმუშო კონდუქტომეტრების საშუალებით.

დამოწმებული სქემის სრულად ასათვისებლად ქვეყანაში გაზომვების უზრუნველყოფის დაკალიბრების, ატესტაციის და დამოწმების ოპერაციებისათვის წარმადობის ამაღლების მიზნით მიზანშეწონილია დამამოწმებელ სქემაში I და II თანრიგის სტანდარტული ნიმუშების შეტანა. I და II თანრიგის სტანდარტული ნიმუშების კომპლექტები წარმოადგენს კალიუმის ქლორიდის წყალხსნარებს და შერეული გამხსნელი დიოქსინი – წყალი ხსნარებს [2,3].

სტანდარტული ნიმუშების ხვედრითი ელექტრული გამტარებლობა დადგინდა კონდუქტომეტრიული მეორედით, სანიმუშო კონდუქტომეტრიული დანადგარი სქემა და სანიმუშო კონდუქტომეტრით კლ-2 "იმპულსის" საშუალებით.

გაზომვა ხდება უჯრედში მოთავსებულ ხსნარსა და თერმოსტატის სითხეს შორის თერმული წანისწორების დამყარების შემდეგ, თერმული წანასწორების დამბარების მაჩვენებელია ხელსაწყოების ჩვენების მუდმივობა. გამოსაკვლევი ხსნარის ხვედრითი ელექტრული გამტარებლობა იზომებოდა თანხვედრილი შედეგების მიღებამდე.

ხვედრითი ელექტრული გამტარებლობის ატესტაციის ცდომილების ზღვარი 0,95 სარწმუნო ალბათობის შემთხვევაში არ აღემატება 0,09%.

ჩვენს მიერ დამუშავებული სტანდარტული ნიმუშები ანალოგიურად შედარებით ხასიათდება შემდეგი უპირატესობებით:

- ხვედრითი ელექტრული გამტარებლობის ფარსე დიაპაზონი $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ სიმ/მ;

- სტანდარტული ნიმუშების ატესტაცია ხდება I თანრიგის სანიმუშო დანადგარისა და სანიმუშო ხელსაწყოების საშუალებით ელექტროლიტთა ხსნარების ელექტრული გამტარებლობის ეტალონის ბაზაზე.



სტანდარტული ნიმუშების გამოყენებით შესაძლებელია დადგენილი კონდუქტივობის
- დამოწმებული ხელსაწყოების ძირითადი ცდომილება;
- უჯრედის (მგრძობიარე ელემენტის) მუდმივა;
- ტემპერატურის გავლენა გასაზომ გარემოზე;
- ჩვენების სტაბილურობა.

მეტროლოგიის და სტანდარტიზაციის ეროვნული ინსტიტუტი

შემოსულა 17.05.2004

М. И. БУЛЕИШВИЛИ, Г. Г. ГЕЦАДЗЕ, Н. Н. БЕРИДЗЕ,
Л. И. ХАБУЛИАНИ, Л. У. ХУЧУА, А. З. МЕГРЕЛИДЗЕ

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В СИСТЕМЕ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Р е з ю м е

Для метрологического обеспечения кондуктометрических средств измерения разработаны стандартные образцы удельной электрической проводимости растворов электролитов I и II разряда в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^2$ См/м удельной электрической проводимости при температуре 25⁰С.

Стандартные образцы предназначены для калибровки, аттестации и проверки образцовых и рабочих кондуктометрических средств измерения.

M.BULEISHVILI, G. GETSADZE, N. BERIDZE,
L. KHABULIANI, L. KHUCHUA, A. MEGRELIDZE

**STANDARD PATTERNS OF THE CONDUCTIVITY
MEASUREMENT IN THE METROLOGICAL ENSURANCE
SYSTEM**

S u m m a r y

Standard Patterns of electrical conductivity of I and II electrolytic solutions for the electrical conductivity range of $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^2$ Cm/m at 25⁰C are worked out for metrological provision of conductometric measurements.

The standard patterns are intended for calibration, certification and verification of the standard and working conductometric means of measurements.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- ГОСТ 8.457-82 "Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости растворов электролитов в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^2$ см/м".
- Ю. В. Корякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. М., 1955, 208.
- А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс. Органические растворители. М., 1958, 345.

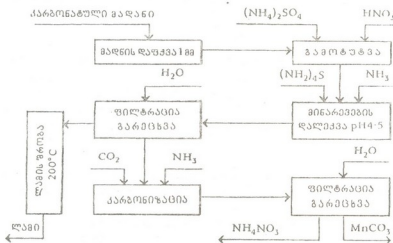


თ. მყოფია, ბ. ფურცელაძე, ი. ჩაჩანიძე, ე. ზოზიუშვილი,
ი. რაჭვიშვილი, მ. სვანიძე, ვ. ცხველიანი, თ. მასლენკოვა, ი. ჩხანიძე

აღზილოზრივი ფილისეულიდან რეაქტიული მანგანუმის კარბონატის მიღება

სადღესაოდ ქიათურის მანგანუმის მადნების ~65% წარმოდგენილია კარბონატული მადნებით, რომელთა სამრეწველო მასშტაბით გამოყენება მნიშვნელოვნათაა შეზღუდული რაციონალური ტექნოლოგიის უქონობის გამო. ამასთან დაკავშირებით ვთავაზობთ ჩვენს მიერ შემუშავებულ მანგანუმის კარბონატული მადნების კომპლექსური გადამუშავების უნარჩენ ტექნოლოგიას, რომელიც ითვალისწინებს რეაქტიული კვალიფიკაციის მანგანუმის კარბონატის მიღებას და მადანში არსებული ზოგიერთი სასარგებლო კომპონენტის ამოღებას [1]. გამოკვლევები შესრულებულია მადანზე (%): Mn – 28,5; MnO₂ – 2,05; CaO – 9,46; MgO – 1,95; Fe₂O₃ – 1,81; Al₂O₃ – 1,65; P₂O₅ – 0,51; SiO₂ – 23,26; CO₂ – 26,2; H₂O – 0,97.

შემოთავაზებული ტექნოლოგიით მანგანუმის კარბონატული მადნის გამოტუტვა ხორციელდება ჩვეულებრივი მარკის უფანგავი ფოლადისაგან დამზადებულ რეაქტორებში 40-45%-იანი აზოტმკავით, ამონიუმის სულფატის თანობისას. უკანასკნელი გამოიზნებელია გამოტუტვის პროცესში მანგანუმის ნიტრატულ ხსნარში გადასული კალციუმის გამოსალექად. ამონიუმის სულფატის შეყვანა გამოტუტვის პროცესის დასაწყისში გარდა ზემოთაღნიშნულისა, მნიშვნელოვნად აუმჯობესებს პირველადი სუსპენზიის ფილტრაციის და ამარტივებს ტექნოლოგიურ პროცესს.

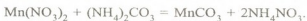


სურ. 1. მანგანუმის კარბონატული მადნების აზოტმკავიური გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა

ექსპერიმენტალური შესწავლისას დადგინდა, რომ კარბონატული მდინარე მდინარის დამუშავებისას მანგანუმის გახსნის სიჩქარე ძირითადად დამოკიდებულია მდინარის დაწვრილმანების ხარისხზე და გამოყენებული მჟავის კონცენტრაციაზე. ამასთან პროცესს ხელს უწყობს ნახშირმჟავა აირის ინტენსიური გამოყოფა, რომელიც განუწყვეტლივ ანთავისუფლებს მდინარის ნაწილაკებს მჟავასთან შეხების ზედაპირს ინერტიულ დანალექებისაგან. გამოტუტვის პროცესის დამთავრების შემდეგ თხევადი ფაზის სხვა მინარევებისაგან გაწმენდა ხორციელდება აიროვანი ამიაკით $\text{pH}=4-5$ -ზე [2], რომლის დროსაც თანაური ნაწარმის სახით მიიღება ამონიუმის გვარჯილა.

სუსპენზიის გაფილტვრის შემდეგ გარეცხილი მყარი ფაზის 170-200⁰-ზე გამრობის შედეგად მიღებულია ლამი (%): $\text{CaSO}_4 - 43,9$; $\text{SiO}_2 - 41,9$; $\text{Fe}(\text{OH})_3 - 3,16$; $\text{Al}(\text{OH})_3 - 3,26$; $\text{FePO}_4 - 1,2$; $\text{MnO}_2 - 2,0$, რომელიც ვარგისია საშენებლო საქმეში შემკვრელი მასალების დასამზადებლად.

რეაქტიული სისუფთავის მანგანუმის კარბონატის მისაღებად თხევადი ფაზა (მანგანუმის ნიტრატული ხსნარი) დამატებით იწმინდება მძიმე ლითონებისაგან ამონიუმის სულფიდით. გაწმენდილ ნიტრატულ ხსნარიდან მანგანუმის სრული დალექვა ხორციელდება ერთფერადი ოპერაციით ნახშირმჟავა ამონიუმის ხსნარის გამოყენებით $\text{pH}=8-9$:



მიღებული მანგანუმის კარბონატი გარეცხვისა და გამრობის შემდეგ აკმაყოფილებს სტანდარტის (ГОСТ 7205-77) მოთხოვნილებას და სრულიად ვარგისია მანგანუმის რეაქტიული ნარეგების წარმოებისათვის.

დარჩენილი თხევადი ფაზა ძირითადად წარმოდგენილია ამონიუმის გვარჯილის სახით, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას თხევადი სასუქის სახით ან გადაამუშავდეს მყარ პროდუქტად რუსთავის ს/გ “აზოტის” ამონიუმის გვარჯილის საამქროში.

შემოთავაზებული ტექნოლოგიით ერთი ტონა მანგანუმის კარბონატის მზა ნაწარმის მისაღებად ხარჯი შეადგენს: კარბონატული მადანი - 2,5 ტ., HNO_3 (მწვ) - 2 ტ., NH_3 - 1 ტ., CO_2 - 0,5 ტ.

მანგანუმის გამჭოლი ამოღების ხარისხი - 90-95%.

ერთი ტონა მანგანუმის კარბონატის საორიენტაციო თვითღირებულება არ აღემატება 300 დოლარს. ჩვენთვის ცნობილი მონაცემებით სარეალზაციო ფასი შეადგენს 400 დოლარს.

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

შემოსულია 11.01.2004



Т. К. ЧКОНИЯ, Х. Г. ПУРЦЕЛАДЗЕ, И. П. ЧАЧАНИДЗЕ,
 Э. Н. ШОШИАШВИЛИ, И. В. РАКВИАШВИЛИ, М. И. СВАНИДЗЕ,
 В. А. ЦХВЕДИАНИ, Т. А. МАСЛЕНЦОВА, И. В. ЧХАИДЗЕ

ПОЛУЧЕНИЕ РЕАКТИВНОГО КАРБОНАТА МАРГАНЦА ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Резюме

Предложена новая технология получения реактивного карбоната марганца из карбонатных руд. Процесс выщелачивания руды осуществляется азотной кислотой в присутствии сульфата аммония. Из полученного нитратного раствора марганца после аммиачной и сульфидной очистки получают карбоната марганца реактивной чистоты.

T. CHKONIA, B. PURTSELADZE, I. CHACHANIDZE,
 E. SHOSHIASHVILI, I. RAKVIASHVILI, M. SVANIDZE,
 V. TSKHVEDIANI, T. MASLENTSOVA, I. CHKHAIDZE

PRODUCTION OF REAGENT GRADE MANGANESE CARBONATE FROM LOCAL RAW MATERIALS

Summary

The new technology of obtaining reagent grade manganese carbonate from carbonaceous ores is proposed. The process of ore leaching is carried out by nitric acid at the presence of ammonium sulphate. Manganese carbonate of reagent purity is obtained from the obtained nitrate solution of manganese after ammoniacal and sulfide cleaning.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Чкония Т. К., Пурцеладзе Х. Г., Джапаридзе Л. Н., Кервалишвили З. Я., Пурцеладзе Б. Х., Караулашвили Д. Н., Масленцова Т. Д., Шошиашвили Э. Н. Способ переработки марганцевых карбонатных руд. Авторское свидетельство №1497252, Б. И. №28, 1989.
2. Чкония Т. К., Масленцова Т. Д., Шошиашвили Э. Н., Сванидзе М. И., Киреулишвили М. Г., Цхведиани В. А. К вопросу очистки смешанного нитратного раствора от кальция и магния. Реф. сб. "Марганец" 6 (126), Тбилиси, 1989, стр. 15-17.



მ. ძანაშვილი, ნ. ხაბთასი

კათიონების გავლენის შესწავლა ტუტე ლითონის არსენიტების
დაჟანგვის რეაქციაზე

მიუხედავად იმისა, რომ იონურ ლობილებში მიმდინარე ქიმიური პროცესების სიჩქარეზე ნაღობის ქიმიური შედგენილობა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს [1], ეს საკითხი ჯერ კიდევ არ არის სრულად შესწავლილი. განსაკუთრებით მცირეა ინფორმაცია იონურ ლობილებში არსენიტების დაჟანგვის რეაქციის კინეტიკის შესახებ [2], რაც მნიშვნელოვანია როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით.

შესწავლილია ტუტე ლითონების არსენიტების არსენატებად დაჟანგვის რეაქციების სიჩქარის ცვლილება, სხვადასხვა დამჟანგავების – ლითიუმის, ნატრიუმისა და კალიუმის ნიტრატების ურთიერთქმედებისას.

დიფერენციალური სკანირების კალორიმეტრიული მეთოდით შესწავლილია ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები ნარევი:



სადაც $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

ტუტე ლითონთა მეტაარსენატები მიღებულია მყარფაზური რეაქციით დარიშხანის (III) ოქსიდისა და ტუტე ლითონთა ჰიდროქსიდებს შორის, არსებული გამოკვლევების [3] შესაბამისად.

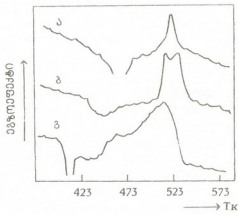
სინთეზირებული არსენიტების და ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების პროდუქტების იდენტიფიცირება ხდებოდა ქიმიური და ინფრა-წითელი სპექტროსკოპიური ანალიზის მეთოდებით.

მიღებული კალორიმეტრიული მრუდების (სურ. 1) შედარებამ აჩვენა, რომ არსენიტების დაჟანგვის რეაქციის ტემპერატურა დამოკიდებულია ტუტე ლითონის ნიტრატების კათიონზე და იგი მინიმალურია კალიუმის (433 K), ხოლო მაქსიმალურია ლითიუმის შემთხვევაში (493 K).

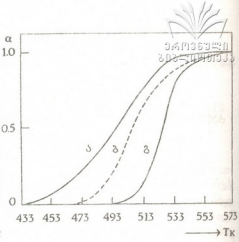
ენდო-ეფექტი 373–473 K ტემპერატურულ შუალედში შეესაბამება რეაქციის განტოლების $\text{MeAsO}_2 + 2\text{MeOH} = \text{Me}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ თანახმად გამოყოფილი წყლის აორთქლებას, ხოლო ეზო-ეფექტი შემდეგ დაჟანგვის რეაქციას: $\text{Me}_3\text{AsO}_3 + \text{MeNO}_3 = \text{Me}_3\text{AsO}_4 + \text{MeNO}_2$.

არაიზოთერმული კინეტიკის მეთოდით [4] მიღებულია არსენიტების გარდაქმნის ხარისხის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდები (სურ. 2) და გამოთვლილია რეაქციების კინეტიკური პარამეტრები: აქტივაციის ენერჯია (E) და ექსპონენციალური მამრავლი (A) (ცხრილი 1).

კალორიმეტრიული მრუდების დამუშავებისას გამოყენებული იქნა 20 კინეტიკური განტოლება, რომლებიც დაფუძნებულია ურთიერთმოქმედების სხვადასხვა ფიზიკურ მოდელზე, როგორცაა მორეაგირე ნივთიერებების დიფუზია რეაქციის პროდუქტის ფენაში, რეაქცია ფაზათა გამყოფ საზღვარზე და რეაქციის პროდუქტის ჩანასახის წარმოქმნა და ზრდა.



სურ. 1. კალორიმეტრიული მრუდები ნარევის $\text{MeAsO}_2 - \text{MeOH} - \text{MeNO}_3$ (1:2:1), $\text{Me} = \text{Li}$ (ა); $\text{Me} = \text{Na}$ (ბ), $\text{Me} = \text{K}$ (გ)



სურ. 2. გარდაქმნის ხარისხის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდები ნარევეში: $\text{MeAsO}_2 - \text{MeOH} - \text{MeNO}_3$ (1:2:1); $\text{Me} = \text{K}$ (ა), $\text{Me} = \text{Na}$ (ბ), $\text{Me} = \text{Li}$ (გ)

ცხრილი 1

არსენიტების დაქანვის რეაქციების კინეტიკური პარამეტრები

კათიონი	T_K რეაქციის დასაწყისი	A	E, კჯ/მოლ	k (423 K)	k (523 K)	k (623 K)
Li ⁺	493	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$52,7 \pm 5,8$	$8,04 \cdot 10^{-2}$	1,41	9,89
Na ⁺	463	$(2,4 \pm 0,6) \cdot 10^8$	$83,6 \pm 2,9$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	1,05	23,1
K ⁺	433	$(18 \pm 3) \cdot 10^{13}$	$182,7 \pm 0,8$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	9,88	84,30

მიღებული შედეგების ანალიზმა აჩვენა, რომ ურთიერთქმედება აღნიშნულ სისტემებში მიმდინარეობს ნაწილაკების დიფუზიის მექანიზმით. ტუტე ლითონთა არსენიტების დაქანვის რეაქციების კინეტიკა შეიძლება დახასიათდეს კრემერ-ციგლერის განტოლებით, რომელიც ემყარება რეაქციის პროდუქტების ფენაში აქტიური ნაწილაკების დიფუზიას. ეს უკანასკნელი შეიძლება წარმოიქმნენ $\text{MeNO}_2 - \text{MeNO}_3$ ევოქტიკური ნარევის წარმოქმნის გამო, სადაც ნიტრატ-იონის გადაადგილების სიჭარბე ბევრად მაღალი იქნება, ვიდრე მყარ ნიტრატში.

მიღებული შედეგები შეიძლება გამოყენებული იქნას დარიზხანის (III) ოქსიდის გაუფენებლობის მიზნით დამუხანგების შერჩევისა და ოპტიმალური რეჟიმის დადგენისათვის.

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

შემოსულია 17.07.2003

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ НА РЕАКЦИЮ
ОКИСЛЕНИЯ АРСЕНИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Изучено изменение скорости реакции окисления арсенитов щелочных металлов в арсенатах при взаимодействии различных окислителей – нитратов лития, натрия и калия.

Определены кинетические параметры реакции: энергия активации (E) и предэкспоненциальный множитель (A). Установлены механизмы взаимодействия.

D. DZANASHVILI, N. KHAVTASI

STUDY OF INFLUENCE OF CATIONS ON OXIDATION
REACTION OF ALKALINE METAL ARSENITES

Summary

The change in the oxidation reaction rate of alkali metal arsenites in arsenats is investigated at the interaction of different oxidants – nitrates of lithium, sodium and potassium.

The kinetic parameters of reaction: activation energy (E) and preexponential factor (A) are determined. The mechanisms of interaction are established.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Энтелс С. Г., Тигер Р. П.* Кинетика реакции в жидкой фазе, Количественный учет влияния среды, М.: Химия, 1973, 358 с.
2. *Sherer C. S. J. Inorg. nucl. Chemistry*, 1972, v. 34, p. 1615-1619.
3. *Исабеев С. М., Полукаров А. Н., Жамбеков М. И.* Твердофазное взаимодействие карбоната и гидроокиси натрия с трехокисью мышьяка. Тр. Хим.-металлург. Ин.-та АН Каз ССР. 1973, т. 23, с. 17-23.
4. *Sestak J., Satava V., Wendland W.* The study of heterogeneous processes by thermal analysis. *Thermochim. Acta.* 1973, v. 7, 5, p. 333-556.



К. И. БЕРИАШВИЛИ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕЛЕННОЙ МАССЫ УКРОПА И КОРНЕПЛОДОВ СТОЛОВОЙ СВЕКЛЫ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ПОЧВЕ, ОБОГАЩЕННОЙ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИМИ ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Рядом работ, выполненных зарубежом [1, 2] и в нашей республике [3], показано, что внесение в почву цеолитсодержащих горных пород способствует повышению урожайности различных сельскохозяйственных культур. Однако при этом не должно иметь место ухудшение качественных показателей готовой продукции, а также, если это возможно, некоторое ее улучшение.

Проведенными нами полевыми опытами по выращиванию вышеуказанных культур на участках, обогащенных клиноптилолит- и филлипситсодержащими горными породами, внесенными в почву в мелкоизмельченном виде из расчета $1,5 \text{ кг/м}^2$, показали, что химический состав зеленой массы укропа и корнеплодов столовой свеклы незначительно меняется по сравнению с результатами, полученными для этих культур, выращенных на почвах, в которую были внесены минеральные удобрения согласно агротехническим нормам, принятым в нашей республике (табл. 1 и табл.2).

Полевые опыты проводились в 2000-2002 годах в фермерском хозяйстве села Телиани, Каспского района, Грузия. Почва, характерная для этого района, серо-коричневая, низкогумусная, мало плодородная.

В таблице 1 приведены некоторые показатели качественного состава зеленой массы укропа.

Т а б л и ц а 1

Химический состав зеленой массы укропа по отдельным вариантам (усредненные за три года эксперимента 2000-2002 гг.)

№	Варианты	Сухое вещество, %	Зола, %	Сырой оболоч, %	Содержание витамина С, мг/100 г сырого вещества	Содержание каротина, мг/100 г сырого вещества
1	Почва, содержащая минеральные удобрения	11,2	2,15	2,23	78,76	2,4
2	Почва, обогащенная клиноптилолитсодержащим туфом	11,8	2,3	2,35	79,7	3,8
3	Почва, обогащенная филлипситсодержащей горной породой	16,8	2,4	3,9	80,18	4,1

Из литературных источников следует [4], что содержание сухого вещества в зеленой массе укропа колеблется в пределах 7-13,5%, золы 1,6%



[5], витамина С – 31-128 мг/100 г [4] и каротина 1,4 – 10,4 мг/100 г [4]. Как видно из данных, приведенных в таблице 1, на почвах, обогащенных каолинитом и филлипситом, наблюдается некоторая тенденция увеличения процентного содержания сухого вещества, золы, сырого белка, а также витаминов. Таким образом имеет место некоторое, правда незначительное, улучшение качественного состава зеленой массы укрона.

В таблице 2 приведен химический состав корнеплодов столовой свеклы, усредненные результаты трехлетних испытаний.

Таблица 2

Химический состав корнеплодов столовой свеклы

№	Варианты	Сухое вещество, %	Общий сахар, %	Клетчатка, %	Содержание витамина С, мг/100 г сырого вещества
1	Почва, содержащая минеральные удобрения	14,1	7,0	0,51	14,5
2	Почва, обогащенная каолинитом и филлипситом	15,0	7,4	0,55	14,7
3	Почва, обогащенная филлипситом и каолинитом	16,6	9,1	0,69	16,4

Химический состав [4] корнеплодов свеклы, выращенной в бывшем Советском Союзе, колеблется в следующем диапазоне: сухое вещество (%) – 12,7-19,9; содержание общего сахара (%) – 6,7-12,3; клетчатки (%) 0,9-1,1 и витамина С – 15-25 мг/100 г.

Таким образом результаты, представленные в таблице 2, по всем вариантам, соответствуют нормам, приведенным в справочных материалах [4,5], а введение в почву цеолитсодержащих горных пород, в некоторой степени улучшают качественные показатели этой культуры.

Из вышеизложенного следует, что для обеих культур, под воздействием цеолитсодержащих пород, внесенных в почву, имеет место некоторое незначительное улучшение их качественных показателей.

Грузинский государственный аграрный университет

Поступило 15.10.2003

ბ. ბერიავილი

ცეოლითუმცველი მთის ქანებით გაზდილ რეზონ ნიადაგზე მოყვანილი კამის მწვანე მასისა და სუფრის მარხლის ძირსმანების ძირითადი უმადობა

რეზიუმე

დადგინდა, რომ ცეოლითუმცველი მთის ქანის ნიადაგში შეტანის შედეგად, მინერალურ სასუქების მოქმედებით მიღებულ შედეგებთან შედარებით, მნიშვნე-

K. BERIASHVILI

**CHEMICAL COMPOSITION OF GREEN MASS OF DILL AND
TABLE BEET ROOT-CROPS GROWN ON THE SOIL ENRICHED
WITH ZEOLITE-CONTAINING ROCKS**

Summary

It was established that application of zeolite-containing rocks into soil significantly improves the quality data of green mass of dill and table beet root-crops, compared to the crops grown under the effect of mineral fertilizers

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *ციციშვილი გ. ვ., ანდრონიკაშვილი თ. გ., კიროვ გ. ნ., ფილიზოვა ლ. დ.* Природные цеолиты, М.: Химия, 1985, 224.
2. *ციციშვილი გ. ვ., ანდრონიკაშვილი თ. გ., კარდავა მ. ა.* Природные цеолиты в земледелии, Тбилиси: Мецნიერება, 1992.
3. *Andronikashvili T. G.* Annals of Agrarian Science, 2003, 2, 50-57.
4. Справочник по овощеводству, Л.: Колос, 1982, 511.
5. Биохимия овощных культур (под ред. А. И. Ермакова, В. В. Арасимовича). Л.-М.: Изд. сельскохозяйственной литературы, 1961, 544.

სათნოების ებალონი

წელს შესრულდა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის ყოფილი დირექტორის, ბატონ აპოლონ ავალიანის დაბადებიდან 90, ხოლო გარდაცვალებიდან - ხუთი წელი.



ბატონი აპოლონი მიეკუთვნება იმ შესანიშნავი ქართველი ქიმიკოსების პლეადას, რომელმაც მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანა საქართველოში ქიმიური მეცნიერებისა და განათლების განვითარების საქმეში.

აპოლონ ავალიანი დაიბადა 1914 წელს. საქართველოს ინდუსტრიული ინსტიტუტის დამთავრების შემდეგ იგი მუშაობდა ნოვომოსკოვსკის ქიმიურ კომბინატში. დიდი სამშალოს ომის მთელ პერიოდში იგი ხელმძღვანელობდა მესანგრეთა გამხალმაც რკვეულს და მიღებული აქვს რამდენიმე ორდენი და მედლები. ომის დამთავრებისთანავე იგი აგრძელებს სამეცნიერო მოღვაწეობას, იცავს საკანდიდატო დისერტაციას და პირველად საქართველოში აყალიბებს ლობილითა ელექტროლიზის ლაბორატორიას, სადაც მან მოაწადა მეცნიერებათა მრავალი კანდიდატი და დოქტორი. მეოთხედი საუკუნის განმავლობაში

ა. ავალიანი ხელმძღვანელობდა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტს ჯერ სამეცნიერო ნაწილში დირექტორის მოადგილის, ხოლო შემდეგი ათი წლის მანძილზე - დირექტორის პოსტზე. იმ თვალსაჩინო შემოქმედებით წარმატებებში, რომლებიც ამ დროს ინსტიტუტში მოიპოვა, ბატონ აპოლონსაც მიუძღოდა დიდი დამსახურება. მან ინსტიტუტშივე ჩაუყარა საფუძველი გამოყენებითი ელექტროქიმიის ისეთ მნიშვნელოვან მიმართულებას, როგორც იყო გამლღვლი მასების ელექტროლიზი. მისი ხელმძღვანელობით ამ დარგში მიღებული იქნა მნიშვნელოვანი მეცნიერული შედეგები, რომელთაც საყოველთაო აღიარება მოიპოვეს. ძირითად სამეცნიერო მიმართულებასთან ერთად, ბატონი აპოლონი ინტენსიურად მუშაობდა მეცნიერებისა და ტექნიკის ისტორიის საკითხებზე. მისი მრავალრიცხოვანი ნაშრომებით საფუძველი ჩაეყარა საქართველოში მეცნიერების ისტორიის ისეთ მნიშვნელოვან დარგს, როგორც არის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის ისტორია. საარქივო მასალების გამოყენებით მის ნაშრომებში არის ნაჩვენები იმ პირველი ქართული სამეცნიერო, სასწავლო თუ საგანმანათლებლო დაწესებულებების საქმიანობა, რომლებმაც განაპირობეს საქართველოში ქიმიური მეცნიერებისა და განათლების დაფუძნება და განვითარება. მრავალი დაუმსახურებლად მივიწყებული ქართველი ქიმიკოსის სახელი და მათი ნამოღვაწევი ბატონმა აპოლონმა კვლავ წარმოაჩინა და ხელშეორედ გააცნო საზოგადოებას. მისი მრავალრიცხოვანი გამოკვლევებიდან არ შეიძლება არ აღინიშნოს ქიმიკოს შალვა ცინცაძისადმი მიძღვნილი ნაშრომი. ბატონ აპოლონის უნდა ვუბადლოდეთ, რომ მისი კვლევების საშუალებით ცნობილი გახდა ივანე ჯავახიშვილის დიდი დამსახურება უნივერსიტეტის ქიმიური კათედრა-ლაბორატორიების ორგანიზების საქმეში. აქვე უნდა მოვიხსენიოთ ბატონი აპოლონის წიგნი "ქიმიის პარადოქსები"-სახალი-



სა ქიმიის ერთ-ერთი საუკეთესო ნიმუში, რომელიც ქართველი მოსწავლე-სტუდენტების სამაგიდო წიგნს წარმოადგენს.

ა. ავალიანი 80-დე სამეცნიერო ნაშრომის, 7 გამოცემების, 8 მონოგრაფიის და რამდენიმე სახელმძღვანელოს ავტორია. იგი 4 ათწლეულის განმავლობაში კითხულობდა ლექციებს საქართველოს პოლიტექნიკურ ინსტიტუტში. ფასდაუდებელია ბატონ აპოლონის მოღვაწეობა საქართველოში ქიმიისა და ქიმიური ეკოლოგიის პოპულარიზაციის საქმეში, აგრეთვე ქიმიური ტერმინოლოგიის ჩამოყალიბებაში. იგი წლების მანძილზე იყო ჟურნალების "საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მეცნე, ქიმიის სერის", "მეცნიერება და ტექნიკა" სარედაქციო კოლეგიების, დ. მენდელეევის სახ. ქიმიური საზოგადოების რესპუბლიკური გამგეობის პრეზიდიუმის წევრი, მონაწილეობდა სხვადასხვა რესპუბლიკურ და საკავშირო სამეცნიერო სამბუქოს მუშაობაში, თავმჯდომარეობდა საზოგადოება "ცოდნის" ქიმიის მეთოდსაბჭოს, ხელმძღვანელობდა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმთან არსებულ ბუნებისმეტყველების ისტორიის და ტექნიკის საბჭოს ქიმიის ისტორიის სექციას.

ბატონი აპოლონის დახასიათება სრული ვერ იქნება, თუ არ შევეხებით მის განსაკუთრებულ პიროვნულ თვისებებს. გარეგნულად და შინაგანად ყოველთვის მოწესრიგებული, თავისი ცისფერი თვალებით თბილად მომზირალი, ღმილიანი და უკონფლიქტო, (მაგრამ უღარესად პრინციპული!), ის მუდამ მზად იყო ნებისმიერი პიროვნებისათვის დახმარების ხელი გაეწოდებინა; ყველას ახსოვს მისი ეროვნულობა, დიდი პატრიოტიზმი, რომელიც ზოგჯერ სამოქალაქო გმირობის ტოლფასიც კი იყო...

ბატონი აპოლონი გამორჩეული პიროვნება იყო არა მარტო საზოგადოებასთან, არამედ საკუთარ ოჯახთან მიმართებაშიც. კარგად არის ცნობილი თუ რა სათუთი დამოკიდებულება ჰქონდა მას ქალბატონ თინასთან, ყველა ღირსებით შემკულ პიროვნებასთან, რომელთან ერთადაც სრულ თანხმობასა, სიყვარულსა და ურთიერთგაგებაში განვლო ბატონმა აპოლონმა თავისი ცხოვრებისეული გზა. შესანიშნავი ქართული სიტყვა - **ღვთისნიერი** თითქმის ამ პიროვნების დასახასიათებლად შეუქმნიათო. ლიტერატურისა და ხელოვნებისათვის დაბადებულ კაცს (თუმცა გავისხენოთ მისი ინჟინრული ნაშრომები და გამოგონებანი!) ტექნიკურ დარგში მოუწია მოღვაწეობა, ამიტომ მისი საზოგადოებრივი მრწამსი დიდად ჰუმანური იყო.

იგი დღეიდან ფიქრობდა მალაღ კულტურაზე ქიმიურ ტექნოლოგიებში. მას მიაჩნდა, რომ ქიმიის ცოდნა მალაღ კულტურაა და რომ ქიმია გარემოს დამზინებელია და უნდა გადაიქცეს გარემოს დამცველად, ზრუნავდა იმაზე, რომ მეცნიერების მონაპოვარი მისი თითოეული თანამოქალაქის საკუთრება გამხდარიყო, რაც ახალგაზრდების შემეცნებისადმი ინტერესის გაღვივებით უნდა მომხდარიყო. მართლაც შეუძლებელია გულგრილი დარჩეს ადამიანი ქიმიისადმი, როგორც მეცნიერებისადმი, თუ ხელში ჩაუვარდა ბატონ აპოლონის ბრწყინვალე წიგნები, და მათ შორის "ქიმიის პარადოქსები".

ღმერთმა უმრავლეს საქართველოს ისეთი უმაღლესი კულტურის, ზნეობის და ნიჭის მქონე ადამიანები, როგორც აპოლონი ავალიანი იყო, თავად უზომოდ გულანთებული სამშობლოს სიყვარულით!

"ასწიყ - ღონეს ნიშნავს, დასწიყ - უღონობასო" უყვარდა ზმირად გამეორება მას და თუ დაგვადგა სამყელი და გაძლიერდა ჩვენი ქვეყანა, ბატონი აპოლონის ნათელი სახე მარადიანს შარავანდელით იქნება მოსილი სამარადისო სასუფეველში.

ჟურნალ "საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მეცნე, ქიმიის სერის" სარედაქციო კოლეგია
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

AUTHOR INDEX

2004, v. 30



A

- Adamia T. №30, 3-4, p. 331
 Akhobadze R. №30, 1-2, p. 131,
 №30, 3-4, p. 253
 Alier A. №30, 3-4, p. 297
 Ambroladze U. №30, 3-4, p. 354
 Amirkhanashvili K. №30, 1-2, p. 25
 Andronikashvili T. №30, 1-2, p. 157,
 №30, 3-4, p. 367,
 №30, 3-4, p. 383
 Apkhazava P. №30, 1-2, p. 148,
 №30, 3-4, p. 344
 Asatiani L. №30, 1-2, p. 71
 Aslanishvili N. №30, 1-2, p. 35
 Avaliani A. №30, 1-2, p. 180
 Avaliani M. №30, 1-2, p. 39

B

- Bagaturia L. №30, 1-2, p. 168,
 №30, 3-4, p. 335
 Bakhtadze V. №30, 1-2, p. 105
 Barbakadze N. №30, 3-4, p. 386
 Barnaveli K. №30, 3-4, p. 340
 Basiladze Ts. №30, 1-2, p. 114
 Batsanadze L. №30, 1-2, p. 109,
 №30, 3-4, p. 312
 Beriashvili K. №30, 3-4, p. 398
 Beridze N. №30, 3-4, p. 389
 Beshkenadze I. №30, 1-2, p. 21,
 №30, 1-2, p. 25
 Bochoidze I. №30, 3-4, p. 354,
 №30, 3-4, p. 359
 Bochoridze L. №30, 1-2, p. 65,
 №30, 3-4, p. 248
 Broucek F. №30, 1-2, p. 12,
 №30, 3-4, p. 192
 Buadze E. №30, 3-4, p. 220,
 №30, 3-4, p. 224
 Bulcishvili M. №30, 3-4, p. 389
 Burjanadze M. №30, 1-2, p. 171
 Butliashvili N. №30, 3-4, p. 325
 Butskhrikidze B. №30, 1-2, p. 71

C

- Chachanidze I. №30, 3-4, p. 392
 Chagelishvili R. №30, 3-4, p. 331
 Chagunava R. №30, 1-2, p. 161
 Chanturishvili L. №30, 3-4, p. 350
 Chavchanidze D. №30, 1-2, p. 81
 Chedia N. №30, 3-4, p. 240
 Chedia R. №30, 1-2, p. 77
 Chikovani O. №30, 3-4, p. 215
 Chikvaideze N. №30, 1-2, p. 35
 Chirakadze G. №30, 1-2, p. 60
 Chkhaidze I. №30, 3-4, p. 392
 Chkhikvadze L. №30, 1-2, p. 125,
 №30, 1-2, p. 180
 Chkhubianishvili N. №30, 3-4, p. 203
 Chkhubianishvili Ts. №30, 1-2, p. 174
 Chkonia T. №30, 3-4, p. 392
 Chogovadze T. №30, 1-2, p. 47

D

- Devdariani R. №30, 3-4, p. 380
 Djandjalia M. №30, 1-2, p. 97
 Dobrokhotov G. №30, 3-4, p. 377
 Doliashvili E. №30, 3-4, p. 340
 Dolidze A. №30, 1-2, p. 43,
 №30, 1-2, p. 77,
 №30, 1-2, p. 174,
 №30, 3-4, p. 386
 Dolidze V. №30, 1-2, p. 65
 Dundua R. №30, 3-4, p. 325,
 №30, 3-4, p. 377
 Dzagania M. №30, 3-4, p. 293,
 №30, 3-4, p. 308
 Dzanashvili D. №30, 3-4, p. 395
 Dzhaparidze K. №30, 3-4, p. 192

E

- Edilashvili I. №30, 1-2, p. 129,
 №30, 1-2, p. 131,
 №30, 1-2, p. 178,
 №30, 3-4, p. 253
 Ehlukidze N. №30, 3-4, p. 203

Eprikashvili L. №30, 3-4, p. 293,
№30, 3-4, p. 301,
№30, 3-4, p. 308

G

Gabisonia L. №30, 3-4, p. 229
Gabisonia Ts. №30, 1-2, p. 141
Gabunia T. №30, 1-2, p. 129,
№30, 3-4, p. 253,
№30, 1-2, p. 178
Gachechiladze M. №30, 3-4, p. 359
Gachechiladze Z. №30, 3-4, p. 354,
№30, 3-4, p. 359
Gakhutishvili M. №30, 3-4, p. 198,
№30, 3-4, p. 208
Gamisonia M. №30, 3-4, p. 367,
№30, 3-4, p. 376
Gaprindashvili V. №30, 1-2, p. 168,
№30, 3-4, p. 331,
№30, 3-4, p. 335
Gasviani N. №30, 1-2, p. 141
Gelagutashvili E. №30, 1-2, p. 97
Gelashvili N. №30, 1-2, p. 171
Getsadze G. №30, 3-4, p. 389
Gigauri R. №30, 1-2, p. 30,
№30, 3-4, p. 198,
№30, 3-4, p. 208,
№30, 3-4, p. 215
Giorgadze N. №30, 1-2, p. 171,
№30, 3-4, p. 260
Giorgadze R. №30, 3-4, p. 208
Gobechia G. №30, 3-4, p. 325
Goderdzishvili K. №30, 1-2, p. 129,
№30, 1-2, p. 178
Gogichaishvili B. №30, 3-4, p. 220,
№30, 3-4, p. 224
Gogvadze T. №30, 3-4, p. 340
Grdzlishvili E. №30, 1-2, p. 148,
№30, 3-4, p. 344
Gudavadze M. №30, 3-4, p. 248
Gudushauri Ts. №30, 1-2, p. 96
Gujejiani B. №30, 3-4, p. 367
Gvakharia V. №30, 3-4, p. 331
Gvasalia L. №30, 3-4, p. 376

Gvelesiani G. №30, 3-4, p. 281,
№30, 3-4, p. 311
Gvelesiani M. №30, 1-2, p. 174
Gverdsiteli D. №30, 3-4, p. 253
Gverdsiteli M. №30, 3-4, p. 192
Gvidani S. №30, 1-2, p. 43

I

Ignatashvili S. №30, 1-2, p. 17
Ioseliani D. №30, 1-2, p. 171,
№30, 3-4, p. 260

J

Jabishvili N. №30, 3-4, p. 234,
№30, 1-2, p. 157
Janjgava R. №30, 1-2, p. 105
Japaridze A. №30, 1-2, p. 65
Japaridze K. №30, 1-2, p. 12
Javashvili I. №30, 3-4, p. 234

K

Kalabegashvili N. №30, 1-2, p. 171,
№30, 3-4, p. 260
Kardava M. №30, 3-4, p. 367,
№30, 3-4, p. 376
Kardava N. №30, 1-2, p. 157
Kartsivadze I. №30, 1-2, p. 17
Kartvelishvili D. №30, 1-2, p. 105
Katsitadze M. №30, 1-2, p. 47
Kavtaradze N. №30, 1-2, p. 77
Kereselidze J. №30, 1-2, p. 52,
№30, 1-2, p. 60
Kereselidze K. №30, 1-2, p. 161
Kereselidze M. №30, 1-2, p. 71,
№30, 1-2, p. 125,
№30, 1-2, p. 180
Khabuliani L. №30, 3-4, p. 389
Khananashvili L. №30, 3-4, p. 265
Kharabadze N. №30, 1-2, p. 105
Kharadze N. №30, 3-4, p. 367
Khavtasi N. №30, 3-4, p. 395
Khazaradze N. №30, 3-4, p. 376
Khetsuriani N. №30, 1-2, p. 131



საქართველოს
რესპუბლიკის
ეროვნული ბიბლიოთეკა

Khidesheli G. №30, 1-2, p. 114
 Khitiry G. №30, 1-2, p. 129
 Khubuluri I. №30, 3-4, p. 234
 Khuchua L. №30, 3-4, p. 389
 Khurtsilava I. №30, 1-2, p. 71
 Khutsishvili M. №30, 1-2, p. 141
 Kikalishvili M. №30, 3-4, p. 198,
 №30, 3-4, p. 215
 Kintsurashvili L. №30, 1-2, p. 165
 Kipiani G. №30, 1-2, p. 141
 Kiriakidi A. №30, 1-2, p. 81
 Klarjeishvili N. №30, 3-4, p. 234
 Kochiashvili K. №30, 1-2, p. 174
 Kokilashvili R. №30, 1-2, p. 141
 Kopaleishvili N. №30, 3-4, p. 340
 Kordzakhia T. №30, 3-4, p. 301
 Kozmanishvili A. №30, 1-2, p. 25
 Kublashvili R. №30, 3-4, p. 241,
 №30, 3-4, p. 248
 Kurtskhalia Ts. №30, 3-4, p. 203
 Kvariani K. №30, 3-4, p. 301
 Kvernadze T. №30, 3-4, p. 380,
 №30, 3-4, p. 383
 Kvirkvelia N. №30, 1-2, p. 17
 Kvitsiani M. №30, 1-2, p. 25

L

Labartkava M. №30, 3-4, p. 241,
 №30, 3-4, p. 265
 Lanchava Z. №30, 3-4, p. 354
 Landia M. №30, 3-4, p. 234
 Lekishvili N. №30, 3-4, p. 240
 Lezhava N. №30, 3-4, p. 318
 Lomtadze O. №30, 3-4, p. 386

M

Machaidze Z. №30, 3-4, p. 208
 Macharadze G. №30, 1-2, p. 114
 Makhatadze Sh. №30, 1-2, p. 109,
 №30, 3-4, p. 312
 Mamardashvili M. №30, 1-2, p. 35
 Manjgaladze O. №30, 1-2, p. 12,
 №30, 3-4, p. 192
 Markarashvili E. №30, 3-4, p. 240

Marsagishvili T. №30, 3-4, p. 394
 Maslentsova T. №30, 3-4, p. 392
 Mechurchlishvili M. №30, 3-4, p. 331
 Mechurchlishvili T. №30, 3-4, p. 331
 Megrelidze A. №30, 3-4, p. 389
 Mikaberidze G. №30, 3-4, p. 340
 Mikadze I. №30, 1-2, p. 43,
 №30, 3-4, p. 386
 Mosidze V. №30, 1-2, p. 105
 Mukbaniani N. №30, 1-2, p. 53,
 №30, 3-4, p. 265
 Mukbaniani O. №30, 1-2, p. 53,
 №30, 3-4, p. 265
 Murachashvili D. №30, 3-4, p. 240
 Murvanidze Ch. №30, 3-4, p. 350
 Museliani T. №30, 1-2, p. 71
 Mzareulova D. №30, 3-4, p. 350

N

Nadiradze A. №30, 3-4, p. 281
 Nadiradze N. №30, 3-4, p. 281
 Nakaidze L. №30, 1-2, p. 47
 Naskidashvili Ts. №30, 1-2, p. 171,
 №30, 3-4, p. 260
 Natidze V. №30, 3-4, p. 234
 Nonikashvili N. №30, 1-2, p. 77

O

Osipova N. №30, 3-4, p. 380,
 №30, 3-4, p. 383

P

Pachulia Z. №30, 1-2, p. 52
 Panchvidze M. №30, 1-2, p. 114
 Pareshishvili N. №30, 1-2, p. 30
 Pirtskhalava N. №30, 3-4, p. 293,
 №30, 3-4, p. 308
 Pirtskheliani N. №30, 3-4, p. 265
 Pruidze I. №30, 1-2, p. 43
 Purtseladze B. №30, 3-4, p. 392

Q

Qaadze Q. №30, 1-2, p. 120



R

Rakviashvili I. №30, 3-4, p. 392
 Ramishvili M. №30, 1-2, p. 81
 Razmadze R. №30, 1-2, p. 125
 Razmadze T. №30, 1-2, p. 60
 Rcheulishvili A. №30, 1-2, p. 120
 Rekhviashvili I. №30, 3-4, p. 350
 Robakidze N. №30, 1-2, p. 30
 Rtskhiladze V. №30, 1-2, p. 125,
 №30, 1-2, p. 180
 Rukhaia K. №30, 3-4, p. 198

S

Samakashvili Sh. №30, 3-4, p. 240
 Samsonia G. №30, 1-2, p. 81
 Samsonia Sh. №30, 1-2, p. 161,
 №30, 3-4, p. 241
 Samsonia T. №30, 1-2, p. 77
 Sarukhanishvili A. №30, 1-2, p. 86
 Shalikyan K. №30, 3-4, p. 203
 Shanidze G. №30, 1-2, p. 17,
 №30, 1-2, p. 114
 Sharashenidze T. №30, 1-2, p. 171
 Shavgulidze G. №30, 1-2, p. 131
 Shoshiashvili E. №30, 3-4, p. 392
 Shubitidze A. №30, 1-2, p. 60
 Shveleshvili A. №30, 1-2, p. 25
 Sikharulidze L. №30, 1-2, p. 30
 Skhirtladze N. №30, 1-2, p. 129,
 №30, 1-2, p. 178,
 №30, 3-4, p. 253
 Sophromadze T. №30, 3-4, p. 248
 Sulakadze Ts. №30, 1-2, p. 168,
 №30, 3-4, p. 335
 Sumbadze Ts. №30, 1-2, p. 43
 Svanidze M. №30, 3-4, p. 392

T

Tabashidze N. №30, 3-4, p. 253
 Tatishvili G. №30, 3-4, p. 273
 Tatrishvili T. №30, 1-2, p. 53,
 №30, 3-4, p. 265

Tcheishvili T. №30, 1-2, p. 86,
 №30, 1-2, p. 91
 Telia N. №30, 1-2, p. 12,
 №30, 3-4, p. 192
 Titvinidze G. №30, 1-2, p. 53
 Topuria E. №30, 1-2, p. 178,
 №30, 3-4, p. 253
 Tsagareishvili D. №30, 3-4, p. 281
 Tsagareli G. №30, 1-2, p. 109,
 №30, 3-4, p. 312
 Tsaqadze Q. №30, 1-2, p. 120
 Tsereteli B. №30, 1-2, p. 65
 Tsintsadze G. №30, 1-2, p. 21
 Tsiskarishvili R. №30, 1-2, p. 174
 Tskalobadze L. №30, 1-2, p. 168,
 №30, 3-4, p. 335
 Tskhvediani V. №30, 3-4, p. 392
 Tskitishvili M. №30, 1-2, p. 21,
 №30, 1-2, p. 25
 Tsomaia N. №30, 3-4, p. 240
 Tugushi D. №30, 1-2, p. 161
 Turmanidze M. №30, 3-4, p. 293
 Tushurashvili R. №30, 1-2, p. 35,
 №30, 1-2, p. 114,
 №30, 3-4, p. 229

U

Ugrekheldidze Sh. №30, 1-2, p. 65
 Ugrelidze K. №30, 3-4, p. 325
 Urotadze S. №30, 3-4, p. 380,
 №30, 3-4, p. 383
 Usharauli E. №30, 1-2, p. 131

V

Vacheishvili M. №30, 3-4, p. 260
 Vachnadze V. №30, 1-2, p. 165

Z

Zakariadze N. №30, 3-4, p. 386
 Zautashvili M. №30, 3-4, p. 293,
 №30, 3-4, p. 308
 Zhorzholiani N. №30, 1-2, p. 21,
 №30, 1-2, p. 25

