



საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცემი

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

784-ქ.  
2007

**ქიმიის სერია**

**CHEMICAL SERIES**

**СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

ISSN – 0132 – 6074

2007 № 2

ტომი  
Volume 33

Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ



სამართემლოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე  
 PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
 ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია  
**CHEMICAL SERIES**  
**СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

ISSN - 0132 - 6074

ტომი  
 Volume 33 № 2  
 Том

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

წელიწადში 4 ნომერი  
 4 numbers annually  
 4 номера в год

თბილისი - TBILISI - ТБИЛИСИ

## სარედაქციო კოლეგია

თანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თაგლაძე, იბარათაშვილი, გ.გველესიანი, ი.რუჟილო (პოლონეთი), ე.ქემერთელიძე, შ.სამსონია, გ.ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კ.ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯ.ჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
0186 თბილისი, ჯიქიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-68; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge

## EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, G.Gvelesiani, K.Japaridze (Associate Editor), J.Japaridze, E.Kemertelidze, Jan K.Rózylo (Poland), Sh.Samsonia, G.Tsintsadze (Associate Editor), G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Associate Editor)

Executive Secretary R.Tsiskarishvili  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
5 Jikia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-68; e-mail: chematsne@posta.ge

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, И.Б.Бараташвили, Г.Г.Гвелесани, Дж.И.Джапаридзе, К.Г.Джапаридзе (заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружи́ло (Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе (заместитель редактора), Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (заместитель редактора)

Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
0186 Тбилиси, ул. Джикия 5; тел. 54-15-68; эл.почта: chematsne@posta.ge

**შენიშვნა**

**არაორგანული ქიმია**

ოქონია, იანხაძე, ბფურცელაძე, ე.შოშიაშვილი, თ.ლეჟავა. ორგანო-მინერალური სასუქის მიღება პოტაშის მეთოდით 137

ოქონია, ბფურცელაძე, ე.შოშიაშვილი, თ.მასლენცოვა, იანხაძე, მ.სვანიძე, თ.ლეჟავა. მანგანუმის მადნებიდან და ლამებიდან მანგანუმის კონცენტრატების მიღება NaCl და HNO<sub>3</sub> გამოყენებით 141

ოქონია, თ.მასლენცოვა, ბფურცელაძე, ე.შოშიაშვილი. ოზონის გამოყენება კალიუმის მანგანატის დაქანვევისათვის 150

ნეფეური, მ.რუსია, ზ.კასრაძე, ნ.ფარეშიაშვილი, რ.გვიგური. ტუტემეტალთა არსენატებიდან (V) დარიშხანმჟავას მიღება 155

**ელექტროქიმია**

ჯგაფარიძე, ვ.ნავთიშვილი, ზ.ხუციშვილი, თ.ლოლაძე. ტერაოქტილჩანაცვლებული ამონიუმის კათიონების აღსორბცია ლითონ-ხსნარის საზღვარზე 161

**ორგანული ქიმია**

მამლაძერიძე, ზ.კოპაძე, ნ.ლომაძე. პოლიქროპრენის წებოს ლატენტურ გამამყარებელთან სტრუქტურირების პროცესის კვლევა 166

**ფიზიკური ქიმია**

თამარაშვილი, ვ.ტატიშვილი. რადიოტალური დიაპაზონის ელექტრომაგნიტური გამოსხივება ჰეტეროგენულ კონდენსირებულ სისტემებში 173

ლ.კობიაშვილი, ი.რუბაშვილი, თ.კორძაია, ნ.ფირცხალავა, მ.ძვანია. აირ-თხევად-მყარფაზურ ქრომატოგრაფიაში აღსორბცისა და გახსნის წვლილის განაწილება C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> ალკანების შერევაში 180

ვახუშტაძე, ლ.ჯაფარიძე, ცვაბელია, ლ.კაშია, თ.კვერნაძე, ს.სურთაძე. ბუნებრივი ასკანგელის ორგანოფელიზაცია ორგანულ არეებში 188

ცვაბელია, ლ.ჯაფარიძე, ე.სალუქვაძე, ლ.კაშია, ნ.სიახოვა, ს.სურთაძე. გამდიდრებული ასკანგელის კარბონიზირებული მოდიფიკაციების მიღება მათი შედგინაში გამოყენების მიზნით 193

ვეციშვილი, ს.სურთაძე, ნ.სიახოვა, თ.კვერნაძე. დინამიკურ პირობებში სკოლეციტზე მიმდინარე იონმიმოცვლის კინეტიკის დახასიათება 198

აკანდელაძე, ვ.მაღლაძე, ლ.რუხაძე. ნიკელის ოქსიდის სპირტი (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) აღდგენის თერმოდინამიკური ანალიზი 204

**ნანოტექნოლოგია**

კაპაგა, ნ.დოხტორიშვილი, ნ.მაისურაძე, ა.ფეიქრიშვილი, ნ.გელაშვილი, ე.გავაშვილიძე, ქებრაძიძე. ნანოკრისტალური ალუმინით პლაკირებული ბორის მიღება 208

კაპაგა, ნ.მაისურაძე, ნ.დოხტორიშვილი, ა.ფეიქრიშვილი, ნ.გელაშვილი, ე.გავაშვილიძე, ქებრაძიძე. ქიმიური მეთოდით ნანოკრისტალური ვოლფრამის პლაკირება სპილენძით 211



მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის

*ინიტრეკაშვილი, ზ.მოლოდინაშვილი, ვაპაჟა, მგურგენიშვილი, ქებრალიძე, ნ.ნოტენაშვილი, ზ.თაბუკაშვილი.* პოლიმერული კომპონიციები კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერებისა და დიატომიტის საფუძველზე 213

კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმიის

*მჭაბუკიანი, მრუსია, იკარტოზია, ზ.კასრაძე, რ.კვიციანი.* დ-მეტალთა მონოსელენორსენატების (V) კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი 2,2'დიპირიდითან 218

აბრარული ქიმიის

*მკვარციანი, თ.სხარტლაძე, თ.ჭუჭუაშვილი, ბ.წერეთელი.* ღვინომასალაში ამინომჟავათა უნაგვითი დეჰამინირების და ცილა-ალდეჰიდის ურთიერთქმედების პროცესის შესწავლა 226

ქიმიური ტექნოლოგია

*მჭაბუკიანი, თადეუაშვილი, ვ.ფარცხალაძე.* ბიო-წყალბადის გამოყენება დაბალტექნოლოგიურ სათბობის ელემენტებში 231

*დ.ჭიპაშვილი, თ.ფურცხვანიძე, ვ.ჭიპაშვილი, ნ.ლუარსაბიშვილი.* მეტასტაბილური ცვეთამდევი და კავიტაციამდევი აუსტენიტური 50X12AГ8ФР და 75X12AГ8ФР-მარკის ფოლადების ჭრის დამუშავების შესაძლებლობები 236

*ი.ელიაშვილი, ნ.ხეცურიანი, ი.თაყაიშვილი, ვ.შვეციანი.* მანავის საბადოს №12 ჭაბურღილის ნეთობის შესწავლა 241

*ნ.დოლიძე, მ.დათუაშვილი, ლ.ლურსმანაშვილი, ქ.ჩირვაძე.* ხელოვნური ბუწის შედუღებითი ნაკერის სტრუქტურული ცვლილებების რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა 244

*ნ.დოლიძე, მ.დათუაშვილი, ლ.ლურსმანაშვილი, ქ.ჩირვაძე.* პოლიმერული მასალების ულტრაბგერითი შედუღების ნაკერის წარმოქმნის მექანიზმი 248

*დ.რამაზაშვილი, ი.ლორთქიფანიძე, ე.გოზალიშვილი, ლ.ახვლედიანი, მ.მეჩხერიაძე, ლ.თავაძე, ვ.მეჩხერიაძე.* მოლიბდენის მონოკრისტალების ელექტროქიმიური ქცევა 251

*ნ.ლომთაძე, მ.ქარქაძე, მ.შალამურიძე, ზ.კოპაძე.* ორგანული და არაორგანული ადჰეზიურ-მაკტიკელები ნეთიერებების გავლენა საფენსაცმელ რეზინების ადჰეზიურ თვისებებზე 254

*ნ.ლომთაძე, მ.ქარქაძე, მ.შალამურიძე, ზ.კოპაძე.* ადჰეზიურ და კოჰეზიურ სიმტკიცეს შორის თანაფარდობის გავლენის კვლევა საფენსაცმელ რეზინების შეწებების სიმტკიცეზე 258

*ლ.წიკლაური, ვ.სანა, ც.სულაქველიძე, მ.ბენიძე, ე.ჯავახიანი, პ.ჯიუნჯელი, ე.ქაქაბაძე.* პრეპარატ ტრიბუსკონინის ტაბლეტების პირდაპირი დაწინებვის ტექნოლოგიის დამუშავება 261

მეცნიერების ისტორია

*ვ.ვაციანიძე, ვ.აკოშვილი, ნ.ლოლაბერიძე, მ.სულაძე.* საქართველოს ტერიტორიაზე ბუნებრივი ცელითების გეოლოგიური კვლევა-ძიების ისტორია 266

ინფორმაცია

ინფორმაცია 270

ინფორმაცია ავტორებისათვის 271



## CONTENTS

### INORGANIC CHEMISTRY

*T.Chkonia, I.Chkhaidze, B.Purtseladze, E.Shoshiashvili, T.Lezhava.* Preparation of Organo-Mineral Fertilizer by Potash Method 137

*T.Chkonia, B.Purtseladze, E.Shoshiashvili, T.Maslentsova, I.Chkhaidze, M.Svanidze, T.Lezhava.* Preparation of Manganese Concentrates from Oxide Manganese Ores and Sludges Using NaCl and HNO<sub>3</sub> 141

*T.Chkonia, T.Maslentsova, B.Purtseladze, E.Shoshiashvili.* Use of Ozone as an Oxidizer of Manganate Potassium 150

*N.Gigauri, M.Rusia, Kh.Kasradze, N.Pareshishvili, R.Gigauri.* Synthesis of Arsenic Acid from Alkali Metal Arsenate 155

### ELECTROCHEMISTRY

*J.Japaridze, V.Chagelishvili, Z.Khutzishvili, T.Lotadze.* Adsorption of Tetraoctyl Ammonia Cations on Metal-Solution Boundary Surface 161

### ORGANIC CHEMISTRY

*M.Shalamberidze, Z.Kopadze, N.Lomtadze.* Study of Structurization Process of Polychloroprene Glues with Latent Solidifier 166

### PHYSICAL CHEMISTRY

*T.Marsagishvili, G.Tatishvili.* Electromagnetic Radiation of Radio-Wave Band in Heterogeneous Systems 173

*L.Eprikashvili, I.Rubashvili, T.Kordzakhia, N.Pirtskhalava, M.Dzagania.* Distribution of Contributions of Adsorption and Dissolving to Retention of C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> Alkanes in Gas-Liquid-Solid-Phase Chromatography 180

*E.Salukvadze, L.Japaridze, Ts.Gabelia, L.Kashia, T.Kvernadze, S.Urotadze.* Organophilization Of Natural Askangel In Organic Areas 188

*E.Salukvadze, L.Japaridze, Ts.Gabelia, L.Kashia, N.Osipova, S.Urotadze.* Preparation of Carbonized Modifications of Enriched Ascangel for Medical Application 193

*V.Tsitsishvili, S.Urotadze, N.Osipova, T.Kvernadze.* Characterization of Ion Exchange Kinetics on Scolecite in Dynamic Conditions 198

*A.Kandelaki, J.Bagdadadze, L.Rukhadze.* Thermodynamic Analysis of NiO Reduction by Spirit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 204

### NANOTECHNOLOGY

*G.Papava, N.Dokhturishvili, N.Maisuradze, A.Peikrishvili, N.Gelashvili, E.Gavashelidze, K.Ebralidze.* Preparation of Boron Cladded by Nanocrystalline Aluminium 208

*G.Papava, N.Maisuradze, N.Dokhturishvili, A.Peikrishvili, N.Gelashvili, E.Gavashelidze, K.Ebralidze.* Chemical Cladding Method of Nanocrystalline Tungsten by Copper 211

### CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS

*I.Chitrekashvili, Z.Molodinashvili, G.Papava, M.Gurgenishvili, K.Ebralidze, N.Khotenashvili, Z.Tabukashvili.* Polymer Compositions on The Base of Carbamid-Formaldehyde Oligomeres and Diatomite 213

**CHEMISTRY OF COORDINATIONAL COMPOUNDS**

*M.Chabukiani, M.Rusia, I.Kartozia, Kh.Kasradze, R.Gigauri.* Synthesis of Coordination Compounds of d-Metal Monoselenoarsenate(V) with Dipyrindile 218

**AGRARIAN CHEMISTRY**

*M.Japaridze, T.Skhirtladze, T.Chuchulashvili, B.Tsereteli.* Exploration of Process of Oxidative Dezaminization of Amino Acids and Protein-Aldehyde Interactions in Wine 226

**CHEMICAL TECHNOLOGY**

*M.Berezhiani, T.Dudaui, G.Partsshaladze.* Use of Biohydrogen in Low-Temperature Fuel Cells 231

*D.Chipashvili, T.Purtskvanidze, G.Chipashvili, N.Luarsabishvili.* Possibilities of Cutting Processes of Metastable Austenitic Steels of 50X12AГ8ФR and 75X12AГ8ФRC Marks 236

*I.Edilashvili, N.Khetsuriani, I.Tavdumadze, G.Shavgulidze.* Studies of Oil from Oilfield Manavi Well No12 241

*N.Dolidze, M.Datuashvili, L.Lursmanashvili, K.Chirgadze.* X-Ray Research of Structural Changes in Welded Seam of Artificial Fur 244

*N.Dolidze, M.Datuashvili, L.Lursmanashvili, K.Chirgadze.* Mechanism of Formation of Welded Seam in Polymer Materials 248

*D.Ramazashvili, I.Lordkipanidze, E.Gozalishvili, L.Akhvlediani, M.Mikaberidze, L.Tavadze, G.Mikaberidze.* Electrochemical Behavior of Molybdenum Monocrystals 251

*N.Lomtadze, M.Karkashadze, M.Shalamberidze, Z.Kopadze.* Influence of Organic And Inorganic Adhesive-Active Substances on Adhesive Properties of Footwear Rubbers 254

*N.Lomtadze, M.Karkashadze, M.Shalamberidze, Z.Kopadze.* Influence of Adhesive / Cohesive Durability Ratio on Pasting Durability of Footwear Rubbers 258

*L.Tsiklauri, V.Sanna, Ts.Sulakvelidze, M.Benidze, E.Gavini, P.Giunchedi, E.Kemertelidze.* Development of Technology for Producing Tribusponin Tablets by Direct Compression Method 261

**HYSTORY OF SCIENCE**

*V.Tsitsishvili, Dj.Ikoshvili, N.Dolaberidze, M.Suladze.* History of Geological Discovery of Natural Zeolites in Georgia 266

**INFORMATION**

**INFORMATION for AUTHORS** 270

271



СОДЕРЖАНИЕ

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Т.К.Чкония, И.В.Чхаидзе, Б.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашивили, Т.Т.Лежва.* 137  
Получение органо-минерального удобрения поташным методом

*Т.К.Чкония, Б.Х.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашивили, Т.А.Масленцова, И.В.Чхаидзе, М.И.Сванидзе, Т.Т.Лежва.* 141  
Получение марганцевых концентратов из оксидных марганцевых руд и шламов с использованием NaCl и HNO<sub>3</sub>

*Т.К.Чкония, Т.А.Масленцова, Б.Х.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашивили.* 150  
Применение озона в качестве окислителя манганата калия

*Н.Ш.Гигаури, М.Ш.Русия, Х.Ф.Касрадзе, Н.Г.Паремешвили, Р.Д.Гигаури.* 155  
К вопросу получения мышьяковой кислоты из щелочноземельных арсенатов(V)

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

*Дж.И.Джапаридзе, В.А.Чагелишвили, З.А.Хуцишвили, Т.Ж.Лоладзе.* 161  
Адсорбция тетраоктил-замещенных аммониевых катионов на поверхности границы металл-раствор

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе.* 166  
Исследование процесса структурирования полихлоропреновых клеев с латентным отвердителем

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Т.А.Марсагишвили, Г.Д.Татишвили.* 173  
Электромагнитное излучение радиоволнового диапазона в гетерогенных системах

*Л.Г.Эприкашвили, И.М.Рубашвили, Т.Н.Корджахия, Н.В.Пирцхалава, М.А.Дзаганя.* 180  
К распределению вкладов адсорбции и растворения в удерживание C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> алканов в газо-жидко-твердофазной хроматографии

*Е.Ш.Салуквадзе, Л.К.Джапаридзе, Ц.С.Габелия, Л.Д.Кашиа, Т.К.Квернадзе, С.Л.Уротадзе.* 188  
Гидрофобизация природного аскангеля в органических средах

*Ц.С.Габелия, Л.К.Джапаридзе, Е.Ш.Салуквадзе, Л.Д.Кашиа, Н.А.Осипова, С.Л.Уротадзе.* 193  
Карбонизированные адсорбенты на основе обогащенного аскангеля и возможности их применения в медицине

*В.Г.Цицишвили, С.Л.Уротадзе, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе.* 198  
Характеристика кинетики ионного обмена на сколеците в динамических условиях

*А.З.Канделаки, Д.И.Багдавадзе, Л.Н.Рухадзе.* 204  
Термодинамический анализ восстановления оксида никеля этиловым спиртом

**НАНОТЕХНОЛОГИЯ**

*Г.Ш.Папавა, Н.С.Дохтуришвили, Н.А.Майсурадзе, А.В.Пеикришвили, Н.С.Гелашвили, К.Г.Эбралидзе.* 208  
Получение бора, плакированного нанокристаллическим алюминием

*Г.Ш.Папавა, Н.А.Майсурадзе, Н.А.Дохтуришвили, А.В.Пеикришвили, Н.С.Гелашвили, Е.Ш.Гавашелидзе, К.Г.Эбралидзе.* 211  
Химический метод плакирования медью нанокристаллического вольфрама





**ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*И.А. Читрекашвили, З.Ф. Молодинашвили, Г.Ш. Папава, М.Б. Гургеншвили, К.Г. Эбралидзе, Н.З. Хотенашвили, З.Ш. Табукашвили.* Получение композиций на основе карбамид-формальдегидных олигомеров и диатомита 213

**ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*М.Чабукиани, М.Русия, И.Картозия, Х.Касрадзе, Р.Гигаури.* Синтез координационных соединений моноарсенатов(V) d-металлов из 2,2'-дипиридила 218

**АГРОХИМИЯ**

*М.Ш. Джанпаридзе, Т.А. Схиртладзе, Т.А. Чучулашвили, Б.С. Церетели.* Изучение процесса окислительного дезаминирования аминокислот и белково-альдегидного взаимодействия в виноматериалах 226

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

*М.Г. Бережiani, Т.В. Дудаури, Г.Ш. Парцхаладзе.* Использование био-водорода в низкотемпературных топливных элементах 231

*Д. Чипашвили, А. Пурицхванидзе, Г. Чипашвили, Н. Луарсабишвили.* Исследование обрабатываемости резанием метастабильных аустенитных сталей 50X12AG8FR и 75X12AG8FR 236

*И.Л. Эдилашвили, Н.Т. Хецуриани, И.П. Тавдумадзе, Г.Г. Шавгулидзе.* Исследование нефти месторождения Манави скважины №12 241

*Н.А. Долидзе, М.В. Датуашвили, Л.Г. Лурсманашвили, К.А. Чиргадзе.* Рентгенографическое исследование структурных изменений сварного соединения искусственного меха 244

*Н.А. Долидзе, М.В. Датуашвили, Л.Г. Лурсманашвили, К.А. Чиргадзе.* Механизм образования сварных соединений при ультразвуковой сварке полимерных материалов 248

*Д.Р. Рамазашвили, И.Н. Лордкипанидзе, Э.И. Гозалишвили, Л.А. Ахведиани, М.П. Микаберидзе, Л.Ф. Тавадзе, Г.В. Микаберидзе.* Электрохимическое поведение монокристаллов молибдена 251

*Н.З. Ломтадзе, М.И. Каркашадзе, М.М. Шаламберидзе З.В. Копадзе.* Влияние органических и неорганических адгезионно-активных веществ на адгезионные свойства обувных резин 254

*Н.З. Ломтадзе, М.И. Каркашадзе, М.М. Шаламберидзе З.В. Копадзе.* Влияние соотношения между адгезионной и когезионной прочностями на прочность склеивания обувных резин 258

*Л.К. Циклаури, В.Дж. Сапна, Ц.П. Сулаквелидзе, М.М. Бенидзе, Е.Б. Джавити, П.С. Джукиеди, Э.П. Кемертелидзе.* РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТАБЛЕТОК ТРИБУСТОНИНА ПРЯМЫМ ПРЕССОВАНИЕМ 261

**ИСТОРИЯ НАУКИ**

*В.Г. Цицишвили, Дж.В. Икошвили, Н.М. Долаберидзе, М.Б. Суладзе.* История геологических изысканий природных цеолитов на территории Грузии 266

**ИНФОРМАЦИЯ  
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ**

270  
271



ორგანო-მინერალური სასუქის მიღება პროტაზის მითოდით

თენგიზ ჭყონია, იზოლდა ჩხაიძე, ბორის ფურცელაძე, ეთერ შოშიაშვილი, თამარ ლუკვაძე

რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ტორფი შეიცავს ყველა იმ ელემენტს, რომელიც საჭიროა მცენარის განვითარებისათვის, მაგრამ ისინი ძველად შესათვისებელ ფორმაშია გუმიინის მჟავების სახით. ნებისმიერი ადვილმდებარეობის ტორფის გამოყენება დამუშავების გარეშე არ იძლევა სასურველ შედეგს.

ტორფში ორგანული მასის გააქტიურების მიზნით ჯერ კიდევ 30-იან წლებში დრაგუნოვის [1] მიერ შემოთავაზებული იყო ტორფის ამიაკით დამუშავება და შემდგომში ჭარბი ამიაკის განეიტრალება ფოსფორმჟავით. ამ პირობებში ტორფში არსებული უხსნადი გუმიინის მჟავები გადადიან წყალში ამონიუმის გუმატების სახით, რომლებსაც ადვილად ითვისებენ მცენარეები. ამ მეთოდმა თავის დროზე ვერ მიიღო პრაქტიკული გამოყენება მცენარეთა კვებაში გუმიინის მჟავას როლის არცოდნის გამო. მიღებული სასუქები იცდებოდა, როგორც მცენარეთა კვების მინერალური წყარო.

მცენარეებში გუმიინის მჟავას ფიზიოლოგიური როლი ახსნა ქრისტევას მიერ შემუშავებულმა თეორიამ [2], რომლის თანახმადაც გუმიინის მჟავები ე.წ. "იონოდისპერსულ" მდგომარეობაში შეიძლება ათვისებულ იყოს მცენარის ფესვთა სისტემის მიერ. გარდა ამისა, დადგინდა იქნა, რომ გუმიინის მჟავას კონცენტრაცია არ უნდა აღემატებოდეს 0,001-0,002%, წინააღმდეგ შემთხვევაში ჭარბი რაოდენობით გამოყენება დამლუხველად მოქმედებს მცენარეებზე.

ქრისტევა [3] მიიჩნევს, რომ გუმიინის მჟავები მიუხედავად მათი სხვადასხვა წარმოშობისა, ამჟღავნებენ ერთნაირ ფიზიოლოგიურ ეფექტს, რაც უშუალო კავშირშია მათი მოლეკულების ქიმიურ აღნაგობასთან.

ექსპერიმენტული გამოკვლევების შედეგად მიღებული მონაცემებით პიოვაროვი [4] მივიდა იმ დასკვნამდე, რომ ტორფში არსებული გუმიინის მჟავები თავისი ქიმიური შედგენილობით ამჟღავნებენ მსგავსებას ნიადაგში არსებულ ორგანულ ნივთიერებებთან და შეიძლება გუმიინის მჟავების გამოყენება ჩაითვალოს ისევე აუცილებლად, როგორც ნიადაგში მინერალური სასუქების შეტანა.

მაღალეფექტური ორგანო-მინერალური სასუქის წარმოებისას საჭიროა გამოსავალ ნელდელუს, კერძოდ ტორფს, გააჩნდეს გარკვეული ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. ტექნიკური პირობების თანახმად, გამოსავალი ტორფი, რომელიც დამუშავებას ექვემდებარება უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ მოთხოვნებს: დაშლის ხარისხი არ უნდა იყოს 20%-ზე ნაკლები, ნაცრიანობა არ უნდა აღემატებოდეს 35%-ს. შთანთქმითი უნარი ამიაკის მიმართ არანაკლებ 0,5%, სინესტე არა უმეტეს 50-60%-ისა.

ცხრილში 1 მოტანილია სხვადასხვა ადვილმდებარეობისა და სიღრმეების ტორფის ქიმიური ანალიზი.

ცხრილიდან 1 ჩანს, რომ ტორფის ყველა სახეობა ვარგისია ორგანო-მინერალური სასუქის დასამზადებლად, ვინაიდან აკმაყოფილებს ტექნიკური პირობების მოთხოვნებს.

ცხრილში 2 მოტანილია დაუმუშავებელ ტორფში აზოტისა და ფოსფორის საერთო და ადვილადპიდროლიზებადი ელემენტების შემცველობა.

ცხრილი 1. სხვადასხვა ადვილმდებარეობის ტორფის ქიმიური ანალიზი

ადვილმდებარეობის დასახელება	ტორფის აღების სიღრმე, მ	სინესტი, %	ნაცრიანობა, %	დაშლის ხარისხი, %	pH
ქობულეთი	0,5	86,5	18,1	40,0	5,3-5,5
	1,0	90,2	12,7	40,5	5,5-5,8
	1,5	90,7	13,7	41,5	5,5-5,6
ზუგდიდი	0,5	81,3	15,2	45,2	5,0-5,3
	1,0	83,6	13,3	46,0	5,5-5,7
	1,5	83,7	12,1	46,7	5,5-5,6
ფოთი (მალთაყვა)	0,5	87,1	15,2	35,9	5,2-5,4
	1,0	91,0	12,6	36,5	5,0-5,2
	1,5	90,7	11,9	38,0	5,5-5,8

ცხრილი 2. დამუშავებულ ტორფში ძირითადი ელემენტების ქიმიური ანალიზი

შემცველობა, %	ქობულეთი	ზუგდიდი	ფოთი (მალთაყვა)	შენიშვნა
საერთო აზოტი	1,45	1,52	1,45	გადათვლილია აბსოლუტურად შშრალ ნივთიერებაზე
ადვილადჰიდროლიზებადი აზოტი	0,14	0,07	0,17	
საერთო ფოსფორი	0,182	0,209	0,182	
ადვილადჰიდროლიზებადი ფოსფორი	0,011	0,027	0,012	

ცხრილიდან 1 ჩანს, რომ ტორფის ყველა სახეობა ვარგისია ორგანო-მინერალური სასუქის დასამზადებლად, ვინაიდან აკმაყოფილებს ტექნიკური პირობების მოთხოვნებს.

ტორფის დამუშავების გავრცელებული მეთოდებიდან, როდესაც ხდება უხსნადი გუმინის მჟავის გადაყვანა ხსნად, მცენარისთვის ადვილად შესათვისებელ გუმატებში, აღსანიშნავია ტორფის ამიაკის წყალხსნართა და ტუტეებით დამუშავება. ორივე მეთოდი ხასიათდება უარყოფითი თვისებებით. კერძოდ, ამიაკის წყალხსნართ ტორფის დამუშავებისას აზოტის მნიშვნელოვანი ნაწილი უკვალოდ იკარგება. დამუშავებისა და შენახვის პროცესში გამოყოფილი თავისუფალი ამიაკი წამლავს ატმოსფეროს, რის გამოც იქმნება მძიმე სამუშაო პირობები.

რაც შეეხება ტუტეებით დამუშავებას, აქ პრაქტიკულად ძნელად განსახორციელებელია მორეაგირე კომპონენტების იდეალური შერევა, რის საფუძველზეც რჩება თავისუფალი ტუტეპრომილიც დამლუპველად მოქმედებს მცენარის ფესვთა სისტემაზე.

ახალი სახის ორგანო-მინერალური სასუქის მიღების მიზნით ჩვენს მიერ გამოყენებულ იქნა პოტაშის ხსნარი, რომელსაც უხსნადი გუმინის მჟავები გადაჰყავს რა ხსნად გუმატებში, ამავ დროს სასუქს არ ახასიათებს ზემოთ ჩამოთვლილი უარყოფითი თვისებები.

ტორფში არსებული გუმინის მჟავების პოტაშით ხსნად გუმატებში გადაყვანის ქიმიზმი შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი რეაქციით:



ვინაიდან ტორფის ორგანულ მასაში შემაჯავლი უხსნადი გუმინის მჟავების გადაყვანა ხსნად გუმატებში მიმდინარეობს ერთვალენტთან კათიონთა თანაობისას, ტორფის დასახსიათებლად მნიშვნელოვანია მასში ამიაკის შთანთქმის უნარის განსაზღვრა, რომლის საფუძველზეც ხდება ნებისმიერი კათიონშემცველი ნივთიერებების ექვივალენტური რაოდენობის გამოთვლა.

ორგანო-მინერალური სასუქის დასამზადებლად აღებული იყო დასაწყობებული ფოთის ფრეზირებული ტორფი, რომელშიც სინესტე 50%; ამიაკის შთანთქმის უნარი 1,75% (გათვლილი აბსოლუტურად მშრალ ნივთიერებაზე); ნივთიერებათა შემცველობა (%): გუმინის მჟავა - 16,8; N - 0,51; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,75; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 0,26.

ტორფს ემატება პოტაში 20%-იანი ხსნარის სახით. პოტაშის ოდენობა დგინდება ტორფის მიერ პოტაშის შთანთქმის უნარით P(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), რომლის გაანგარიშება ხდება (2) ფორმულით:

$$P(K_2CO_3) = [(\%NH_3) \times M(K_2CO_3)] : [M(NH_3) \times 2] \quad (2).$$

ჩვენს შემთხვევაში პოტაშის რაოდენობა 100 კგ აბსოლუტურად მშრალ ტორფზე ფორმულის (2) თანახმად შეადგენს:

$$P(K_2CO_3) = (1,75 \times 138) : (17 \times 2) = 7,1 \text{ კგ.}$$

ამრიგად, 1 ტონა აბსოლუტურად მშრალ ტორფზე პოტაშის რაოდენობა შეადგენს 71 კგ-ს. ვინაიდან დასამუშავებელი ტორფის სინესტე 50%-ია, 1 ტონა ტორფი საჭიროებს 35,5 კგ პოტაშს. მორეაგირე კომპონენტების კარგად არევის შემდეგ, მიღებული მასა გროვდება ზეინად და დაწოიების მიზნით ყოვნდება 8 დღე-ღამის განმავლობაში. შემდეგ ემატება 40 კგ ამონიუმის გვარჯილა და 70 კგ სუპერფოსფატი. ხელახალი არევის შემდეგ იგი კვლავ ყოვნდება 8 დღე-ღამე.

ჩვენი ტექნოლოგიის საფუძველზე რუსთავის ს.გ. "აზოტში" საცდელ დანადგარზე მიღებულ იქნა 10 ტონა ორგანო-მინერალური სასუქი პოტაშის მეთოდით. მიღებულ სასუქში საკები ელემენტების შემცველობა შეადგენს (%): ხსნადი გუმატები - 8,8; N - 1,73; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1,53; K<sub>2</sub>O - 1,65; pH არე 7,2. მისი ეფექტურობის დადგენის მიზნით ორგანო-მინერალური სასუქი გამოცდილი იყო, როგორც სოფლის მეურნეობის კულტურებზე, ასევე სამკურნალო მცენარეებზე ქობულეთის სამეცნიერო საკვლევ ინსტიტუტში, თამბაქოზე - ლავოდეხში.

დადგენილია, რომ მოსავლის საშუალო ნამატმა არსებული მინერალური სასუქების (NPK) ფონზე შეადგინა (%): სიმინდზე - 7,7; საზამთროზე - 15,4; ყურძენზე - 15,2; თამბაქოზე - 15,6; თირკმელების ჩაიზე - 6,4; ვარდისფერ კატარანტუსზე - 6,7; გლუვ სტეფანიაზე - 5,4.

თუ ვაითვალისწინებთ, რომ საკონტროლო და საცდელ ფართობებზე შეტანილი მინერალური საკები ელემენტების რაოდენობა თანაბარი იყო, უნდა ვიფიქროთ, რომ მოსავლის ნამატი განპირობებულია სასუქში არსებული ხსნადი გუმატის დადებითი გავლენით.

მიღებული სასუქის უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ ტორფის პოტაშით დამუშავებისას არ ხდება გარემოს დაბინძურება და სასუქის დამუშავებისა და შენახვის პირობებში არ იქმნება მძიმე სამუშაო პირობები.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Драгунов. С.С. Органо-минеральные удобрения. Труды НИУИФ, вып. 127, Ленинград, 1936, с. 7-17.
2. Христева Л.А. Роль гуминовых кислот в питании высших растений. Труды Почвенного института АН СССР, т.38. Москва, 1951, с. 108-180.
3. Христева Л.А. Физиологическая функция гуминовой кислоты в процессах обмена веществ высших растений. В сб.: «Гуминовые удобрения, теория и практика их применения». Харьков: Изд. Харьковского ГУ, 1957, с. 95-108.
4. Пивоваров Л.Р. О природе физиологической активности кислот в связи с их строением. В сб.: «Гуминовые удобрения, теория и практика их применения, ч. II». Киев: Гос. изд. сельскохозяйственной литературы Украинской ССР, 1962, с. 101-118.

## PREPARATION OF ORGANO-MINERAL FERTILIZER BY POTASH METHOD

Tengiz Chkonia, Izolda Chkhaidze, Boris Purtseladze, Etheri Shoshiashvili, Tamar Lezhava  
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

## SUMMARY

New technology of preparation of organo-mineral fertilizers by potash method is offered. After processing of peat with potash, in peat insoluble gumine acids pass in soluble gummates easily absorbed by plants, resulting in high efficiency of the fertilizer.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ ПОТАШНЫМ МЕТОДОМ

Т.К.Чкония, И.В.Чхаидзе, Б.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашвили, Т.Т.Лежава  
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.Агладзе

## РЕЗЮМЕ

Предложена новая технология получения органо-минеральных удобрений поташным методом. После обработки торфа поташом, имеющиеся в торфе нерастворимые гуминовые кислоты переходят в растворимые гуматы, легко усваиваемые растениями, что обуславливает повышение эффективности удобрения.

### ПОЛУЧЕНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ОКСИДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД И ШЛАМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NaCl и HNO<sub>3</sub>

Т.К.Чкония, Б.Х.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашвили, Т.А.Масленцова, И.В.Чахадзе, М.И.Сванидзе, Т.Т.Лежава

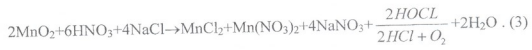
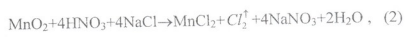
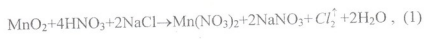
*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

Большинство предложенных процессов химического обогащения оксидных руд и шламов марганца предусматривает стадию восстановительного обжига исходного сырья, требующую сложное оборудование в виде печей, воздухоуловков, циклонов и т.д. Поэтому представляет значительный интерес разработка способа химического обогащения низкосортных руд марганца, минуя стадию их восстановления.

Из существующих способов обогащения оксидных руд марганца без стадии восстановительного обжига исходного сырья заслуживают внимание способы, где в качестве исходного реагента используется сернистый газ [1,2], а также предложенный Глобусом способ [3], сущность которого заключается в следующем: оксидная или окисленная руда марганца смешивается с элементарной серой и концентрированной серной кислотой, после чего полученная шихта прокаливается при 300-350°C в течение 3-5 часов. В этих условиях находящиеся в руде Mn<sup>4+</sup> и Mn<sup>2+</sup> переходят в сульфат марганца. Однако, при проверке этого способа было установлено, что при нагревании шихта спекается и тем самым нарушается технологический режим.

Учитывая недостатки существующих способов, нами предложен метод химического обогащения окисных руд и шламов марганца [4], где в качестве исходных реагентов используется хлористый натрий (калий) и азотная кислота.

Химизм предложенного способа можно изобразить следующими уравнениями:



Незначительное количество, выделившегося хлора улавливается известным способом. Приведенные уравнения показывают, что минимальные расходы реагентов (NaCl, HNO<sub>3</sub>) будет иметь место при первой реакции, которая позволяет получить в растворе смесь нитратов марганца и натрия без хлористого марганца.

В качестве исходного сырья была выбрана легкопористая руда Чиатурского месторождения, которая до настоящего времени не находит применения.

Химический состав исследуемой руды по фракциям приводится в таблице 1. Первые опыты были проведены с использованием руды фракции -0,25мм. Стехиометрический расход HNO<sub>3</sub> определялся в зависимости от находящихся в руде кислоторастворимых компонентов, а NaCl – в зависимости от содержания четырехвалентного марганца.

Tab. 1. Химический состав легкопористой руды Чиатурского месторождения

№	Фракция, мм	Определено в %								
		MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>об</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	-1+0,5	53,5	37,71	4,55	20,1	6,15	1,21	0,23	0,95	0,45
2	-0,5	50,89	35,44	4,91	21,09	7,05	1,14	0,51	0,27	0,25
3	-0,25	47,03	33,2	4,64	21,34	7,27	1,14	0,16	0,6	0,32

Расчет показывает, что для 100 г вышеуказанной руды при стехиометрическом соотношении необходимо брать HNO<sub>3</sub> – 156,7 г в пересчете на моногидрат и NaCl – 63,3 г.

Во время опытов были использованы техническая 45-48%-ная HNO<sub>3</sub> и кристаллический NaCl. При проведении опытов температура поддерживалась в интервале 80-90°C.

На рис. 1 показана скорость процесса выщелачивания легкопористой руды фракции -0,25 мм при различных соотношениях реагирующих компонентов.

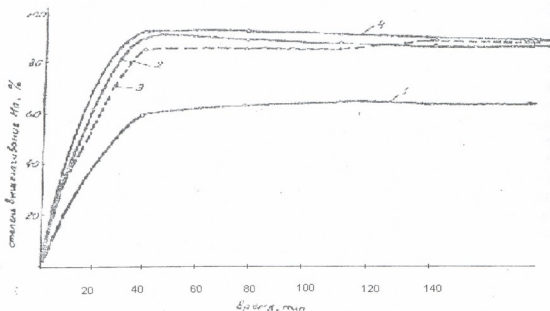


Рис. 1. Скорость процесса выщелачивания легкопористой руды фракции -0,25мм в зависимости от соотношения реагирующих компонентов.

Кривые: 1 – стехиометрическое соотношение

2 – 120% HNO<sub>3</sub> и 120% NaCl

3 – 120% HNO<sub>3</sub> и 130% NaCl

4 – 130% HNO<sub>3</sub> и 120% NaCl

Согласно полученным данным, при использовании стехиометрического количества HNO<sub>3</sub> и NaCl степень выщелачивания полезного компонента за 1 час составляет ~65%, а после 2-х часов – ~70%.

При избытке HNO<sub>3</sub> и NaCl в 20-30% увеличивается степень выщелачивания марганца из руд и после 30 минут перемешивания достигает 86-95%, а через 1 час до 90-97%.

Из этого видно, что максимальная степень выщелачивания марганца достигается в том случае, когда HNO<sub>3</sub> берется в 30%, а NaCl в 20%-ном избытке.

На рисунке 2 приводится схема динамики выщелачивания легкопористой руды различных фракций.

Опыты были проведены при температуре 80-90°C и избытке  $\text{HNO}_3$  – в 30%, а  $\text{NaCl}$  – 20%.

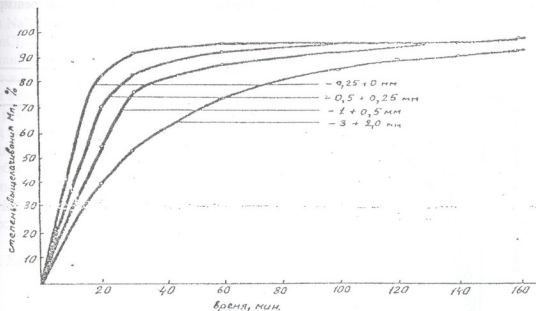


Рис. 2. Динамика выщелачивания легкопористой руды различных фракций

Согласно полученным данным скорость выщелачивания руд зависит от дисперсности; например, при использовании фракции -0,25мм за 30 минут степень выщелачивания составляет 92%, а при использовании фракции -3+2 этот показатель снижается до 54%.

В таблице 2 приводится химический состав исходного сырья, а на рисунке 3 – степень выщелачивания полезного компонента в зависимости от его дисперсности.

Таб. 2. Химический состав металлургической руды II сорта

№	Фракция, мм	Определено в %								
		MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>об</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	-5+3	32,05	38,1	23,24	12,84	3,22	3,43	0,59	0,63	0,46
2	-3+2	38,9	40,72	21,07	13,85	2,1	4,18	0,63	0,65	0,29
3	-2+1	42,04	41,94	20,1	15,86	3,22	9,29	0,44	0,60	0,44
4	-1	45,4	4,13	14,98	15,53	3,08	6,0	0,27	0,58	0,34

Выщелачивание проводили при 80-90° при использовании  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaCl}$  в количестве 130 и 120% от стехиометрии.

Как показывают приведенные данные, максимальное выщелачивание для фракций -5+3 и -3+2 за 1 час не превышает 80%, в то время для мелких фракций -1 и ниже указанная величина достигает 92%, и процесс выщелачивания для испытуемых фракций фактически заканчивается за 90 минут.

Сравнение этих данных с данными по выщелачиванию тех же фракций для легкопористой руды показывает, что эти результаты мало расходятся друг с другом.



Таким образом, скорость выщелачивания изученных нами руд зависит в основном от тонкости помола, а степень полного извлечения марганца остается постоянным.

При проведении предложенного нами процесса наряду с растворением марганца в газовую фазу выделяется некоторое количество хлора и окислов азота, причем количество выделившейся газовой фазы меняется в зависимости от соотношения реагирующих компонентов.

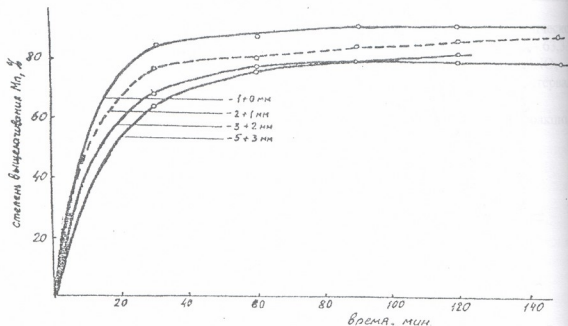


Рис. 3. Динамика выщелачивания металлургической руды II сорта различных фракций

В таблице 3 приводятся условия ведения процесса (исходя из реакций 1, 2, 3) перехода марганца в раствор.

Таб. 3. Степень извлечения марганца в зависимости от соотношения реагирующих компонентов

№ реакции	Взято, г							
	Mn		N <sub>общ.</sub>		Cl		Na	
I	14,68		14,83		18,41		11,94	
II	14,68		14,86		36,78		23,86	
III	14,68		11,13		18,41		11,94	
	Состав раствора							
	Mn		N		Cl		Na	
	г	%	г	%	г	%	г	%
I	13,05	88,9	14,18	95,3	2,21	12,0	11,85	99,2
II	14,65	99,8	14,09	94,7	21,13	57,4	23,8	100
III	10,72	73,4	10,72	96,8	5,85	31,7	11,0	99,9
	Состав газовой фазы							
	N				Cl			
	г		%		г		%	
I	0,7		4,71		16,2		88,0	
II	0,79		5,31		15,65		42,55	
III	0,35		3,14		12,56		68,3	

Из полученных данных следует, что при проведении первой реакции степень выщелачивания марганца составляет 88,9%, при осуществлении второй реакции она увеличивается до 99,8%, а для третьей реакции этот показатель не превышает 73,4%. Здесь же надо отметить то обстоятельство, что при протекании первой реакции, хлор в основном выделяется в газовой фазе, а основная часть натрия связывается с нитрат-ионом, образуя  $\text{NaNO}_3$ , в то время как при второй реакции ~40-42% хлора остается в растворе в виде  $\text{MnCl}_2$ .

Установлено, что во время указанных реакций в газовую фазу выделяется не только хлор, но и незначительное количество азота в виде  $\text{NO}_2$ .

Как видно из таблицы 3, минимальное количество окислов азота – 3,14% выделяется при III реакции, а максимальное – 5,31% при II реакции. В то время как при I реакции переход хлора в газовую фазу достигает 88,0%, минимальное количество наблюдается при II реакции – численно оно равно 42,55%.

Чтобы установить возможность получения чистого нитрата натрия из смешанных нитратных растворов, полученных после осуществления I, II и III реакций, жидкую фазу сперва выпаривали до  $120^\circ\text{C}$ , а затем путем охлаждения производили кристаллизацию. Химический состав кристаллов приводится в таблице 4.

Tab. 4. Химический состав кристаллов, полученных из выпаренного до  $120^\circ\text{C}$  исходного раствора в различных условиях

№ реакции	Содержание основного вещества в кристалле, %			
	$\text{NaNO}_3$	Mn	Cl	$\text{H}_2\text{O}$
I	97,92	0,25	0,115	1,71
II	89,8	0,14	0,55	9,51
III	91,06	0,33	0,28	8,33

Согласно полученным данным установлено, что в результате протекания вышеуказанных реакций подавляющая часть натрия связывается с азотом с образованием  $\text{NaNO}_3$ , в котором хлор-ион практически отсутствует.

В таблице 5 приводится химический состав маточных растворов, полученных по I, II и III реакциям.

Tab. 5. Химический состав маточных растворов, полученных по I, II и III реакциям

№ реакции	В маточном растворе, г			
	Mn	$\text{N}_{\text{общ}}$	Cl	Na
I	10,63	5,54	1,55	0,888
II	11,35	1,83	15,74	3,38
III	9,24	5,33	4,59	3,56

В результате проведенных исследований установлено, что в маточном растворе по первой реакции марганец в основном представлен в виде  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , в то время как при протекании II и III реакций образуется смесь нитрата и хлорида марганца.

Процесс фильтрации проводился на воронке Бюхнера – 70 мм; конечная толщина осадка 20 мм; объем фильтрата 550 мл; степень выщелачивания 90%; концентрация фильтрата по Mn – 79,66 г/л; вязкость раствора 4,2 сп; фильтровальный материал – бейтинг.

На рисунке 4 приводится скорость фильтрации полученной кислой суспензии до удаления из нее примесей в зависимости от разрежения.

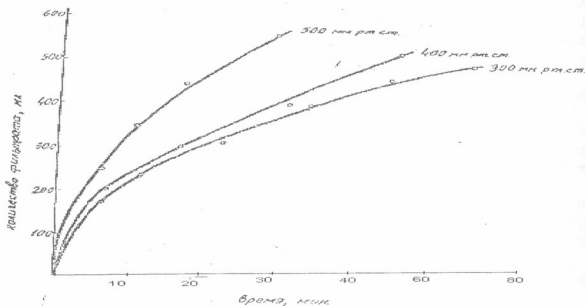


Рис. 4. Скорость фильтрации суспензии в зависимости от разрежения

Расчеты показывают, что средняя скорость фильтрации при разрежении 300 мм составляет  $167 \text{ л/м}^2\text{час}$  или  $43,2 \text{ кг Mn(NO}_3)_2 \text{ на м}^2\text{час}$ ; при 400 мм –  $204 \text{ л/м}^2\text{час}$  или  $52,8 \text{ кг Mn(NO}_3)_2 \text{ м}^2\text{час}$ ; при 500 мм –  $343 \text{ м}^2\text{час}$  или  $88,7 \text{ кг Mn(NO}_3)_2 \text{ на м}^2\text{час}$ .

На рисунке 5 показаны данные скорости фильтрации суспензий, из которых предварительно осаждались примеси при pH 4,5 с помощью известкового молока.

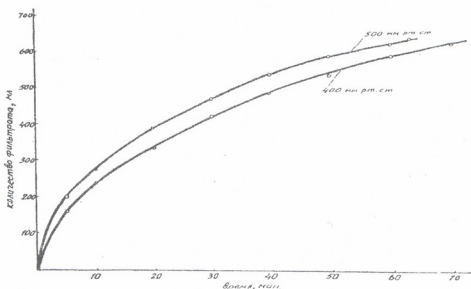


Рис. 5. Скорость фильтрации суспензии при pH 4,5



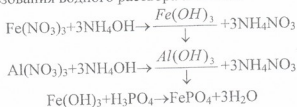
Жидкая фаза суспензии содержала: Mn – 59,32 г/л. Средняя скорость фильтрации при 400 мм – 134 л/м<sup>2</sup>час или 7,9 кг Mn или 25 кг Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> м<sup>2</sup>час, а при 500 мм – 149 л/м<sup>2</sup>час или 28,7 кг Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Очистка полученной жидкой фазы от примесей проводилась при выщелачивании исходного сырья предложенным нами способом; при этом, наряду с полезными компонентами, в жидкую фазу переходит некоторое количество примесей, в частности, фосфор, который резко ухудшает качество полученного концентрата.

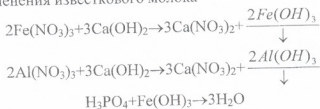
Поэтому после выщелачивания руды образовавшаяся суспензия обрабатывается при pH 3,5-4 аммиаком, известковым молоком или карбонатом натрия.

При осаждении примесей из жидкой фазы химизм процесса можно описать следующими уравнениями:

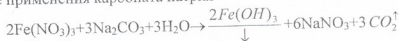
ა) В случае использования водного раствора аммиака.



ბ) В случае применения известкового молока

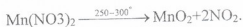


ვ) В случае применения карбоната натрия



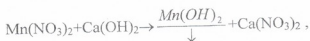
В результате проведенных исследований установлено, что степень осаждения примесей из полученных растворов, практически не зависит от исходного реагента и при pH 3,5-4 железо и фосфор почти полностью переходят в осадок.

При термическом разложении нитрата марганца мы исходили из того положения, что в исходной жидкой фазе находящиеся соли разлагаются при различных температурах, в частности Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 170-200°C, NaNO<sub>3</sub> – 380-450°C. Поэтому при выпарке исходного раствора и прокатке до 250-300° происходит термическое разложение только нитрата марганца по схеме:

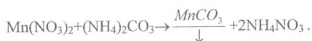


Незначительное количество выделившегося NO<sub>2</sub> улавливается любым известным способом. Указанным путем полученный плав экстрагируется водой, твердая фаза после промывки сушится.

При применении в качестве осадителя полезного компонента в виде известкового молока, из раствора будет осаждаться только гидрат закиси марганца по схеме:



а в случае применения карбоната аммония:



В таблице 6 приводится химический состав концентратов полученных в различных условиях, а в таблице 7 – состав жидкой фазы после выделения марганца.

Таб. 6. Химический состав марганцевых концентратов

№	Варианты получения концентратов	Определено, %				
		Mn <sub>общ.</sub>	CaO + MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	Концентрат, полученный термическим разложением Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> при 200°C	60,13	0,53	сл.	сл.	нет
2	Осаждением полезного компонента известковым молоком при pH 8-10 и последующим разложением при 800°C	55,4	3,41	сл.	сл.	отс.
3	Осаждением Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> с помощью (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и термическим разложением при 800°C	50,1	20,5	сл.	сл.	отс.

Таб. 7. Химический состав жидкой фазы после выделения из него марганца

№	Наименование проб	Содержание основного вещества в маточном растворе, г/л					
		Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NaCl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
1	Раствор после разложения при 200°C	следы	621,1	48,16	144,22	34,45	–
2	Раствор после осаждения Mn с помощью Ca(OH) <sub>2</sub>	следы	747,56	5,35	–	49,39	–
3	Осаждением Mn с помощью (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,15	6,18	27,95	33,63	86,18	642,53
№	Наименование проб	Содержание основного вещества, %					
		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NaCl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	
1	Раствор после разложения при 200°C	73,32	5,67	17,00	4,00	–	
2	Раствор после осаждения Mn с помощью Ca(OH) <sub>2</sub>	88,22	5,94	–	5,83	–	
3	Осаждением Mn с помощью (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,77	3,51	4,22	10,82	80,67	



Исходя из полученных данных, видно, что все марганцевые концентраты, полученные в различных условиях, практически не содержат вредных примесей, в частности, фосфора и с успехом могут быть использованы в металлургической промышленности для выплавки специальных сплавов. Что же касается образовавшейся жидкой фазы в виде нитратов кальция, магния и натрия, то эти растворы или его сухие соли можно использовать в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ravitz S. Патент США. №2747965, 25.05.1956.
2. Джaparidze Л.Н., Келбакиани И.В. Выщелачивание марганцевых шламов и бедных марганцевых руд сернистым газом. В кн.: "Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии". Тбилиси: изд-во "Тбилиси", 1970.
3. Глобус С. Патент США. №3106451, 8.10.1963.
4. Пурцеладзе Х.Г., Шoшhиашvили Э.Н. и др. Авт. свид № 429638, 11.7.1972.

მანგანუმის მადნეპიდან და ლამეპიდან მანგანუმის კონცენტრატების მიღება NaCl და HNO<sub>3</sub> გამოყენებით

თენგიზ ჭყონია, ბორის ფურცელაძე, ეთერ შოშიაშვილი, თამარ მასლენცოვა, იზოლდა ჩხაიძე, მსვანიძე, თამარ ლეჟავა  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

წარმოდგენილია სუფრის მარილისა და აზოტმკეავას გამოყენებით ოქსიდური მადნებისა და ლამების გამდიდრების გამოკვლევების შედეგები. დადგენილია, რომ მადნიდან მანგანუმის გამოტუტვა ოთახის ტემპერატურაზე მიმდინარეობს ნელი ტემპით, მაშინ, როდესაც ~90°C-ზე ეს პროცესი პრაქტიკულად მთავრდება 20-30 წუთის განმავლობაში. მანგანუმის მაქსიმალური გამოტუტვისათვის საჭიროა აღებულ იქნას HNO<sub>3</sub>-ისა და NaCl-ის ჭარბი რაოდენობა, მადანში არსებულ ხსნად კომპონენტებთან შეფარდებით.

PREPARATION OF MANGANESE CONCENTRATES FROM OXIDE MANGANESE ORES AND SLUDGES USING NaCl AND HNO<sub>3</sub>

Tengiz Chkonia, Boris Purtseladze, Eter Shoshiashvili, Tamar Maslentsova, Izolda Chkhaidze, M.Svanidze, Tamar Lezhava  
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

The results of an investigation of oxide manganese ores and sludge concentration with sodium chloride and nitric acid are presented. It has been shown that leaching of manganese from ore by HNO<sub>3</sub> and NaCl at room temperature proceeded slowly; at ~90°C this process was finished in 20-30 minutes practically. For the greatest extraction of manganese it is necessary to take an excess of NaCl and HNO<sub>3</sub> in respect to the soluble ore components.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНА В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЯ МАНГАНАТА КАЛИЯ

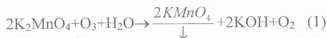
Т.К.Чкония, Т.А.Масленцова, Б.Х.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашвили

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

Предложен способ окисления манганата в перманганат с помощью озона. Изучены процессы, происходящие при окислении  $K_2MnO_4$  в щелочном растворе и установлены пределы концентраций  $K_2MnO_4$  и КОН, при которых возможно образование двойной соли.

Процесс перевода манганата калия в перманганат, осуществляется обычно электрохимическим способом. Мы предлагаем для этой цели использовать сильнейший окислитель – озон.

В литературе кроме патента Бауэра [1], где указана лишь принципиальная возможность получения перманганата калия окислением манганата озонем, нет данных по кинетике и технологическим параметрам процесса. Как показали проведенные нами кинетические исследования, реакция взаимодействия озона с манганатом калия является быстропротекающей [2]. Так, кинетика скорости реакции в водных растворах описывается константой  $K_{эф} = (1.75 \pm 0.005) 10^2 \text{ моль}^{-1} / \text{лсек}^{-1}$ , а в щелочных растворах ее значение составляет  $K_{эф} = (0.45 \pm 0.002) 10^2 \text{ моль}^{-1} / \text{л сек}^{-1}$ . Для ее успешного осуществления большое значение имеет конструкция реактора и способ подачи газовой фазы в раствор, обеспечивающие большую поверхность соприкосновения жидкой и газовой фаз. Реакция взаимодействия манганата калия с озонем:



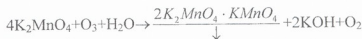
протекает в многокомпонентной системе  $K_2MnO_4$ - $KMnO_4$ - $KOH$ - $H_2O$ , которая неустойчива из-за способности манганата и перманганата калия к взаимопревращениям в зависимости от содержания КОН в растворе по реакции:



Известно, что в концентрированных растворах КОН превращение манганата калия в перманганат протекает с образованием двойной соли  $K_2MnO_4 \cdot KMnO_4$  [3].

Указанные факты необходимо учитывать при производстве перманганата калия во избежание потерь манганата за счет его кристаллизации в твердую фазу совместно с перманганатом калия в виде двойной соли.

С целью установления технологических параметров процесса, а также выяснения условий образования при этом двойной соли, проведены лабораторные исследования. При образовании двойной соли по реакции:



расход озона в 2 раза меньше, чем по реакции (1).

Сопоставляя данные убыли концентрации  $K_2MnO_4$  в растворе с величиной расхода озона, можно сделать однозначный вывод идет или не идет образование двойной соли.

В первой серии опытов по озонированию был использован раствор состава, г/л:  $K_2MnO_4$  – 172,5;  $KMnO_4$  – 22,7; КОН – 42,2;  $K_2CO_3$  – 9,3.

Условия проведения опытов и полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Динамика окисления раствора  $K_2MnO_4$  озоном

№ оп.	Время от начала опыта	Содержание, г/л			Q озонатора г $O_3$ /час	Пропущено $O_3$ , г	Прелевок $O_3$ , г	Расход $O_3$ на окисление $K_2MnO_4$	$\Sigma O_3$ , г	Степень использован на $O_3$ , г	Примечание
		$K_2MnO_4$	$KMnO_4$	KOH							
1	0	172,5	22,7	42,2	11,92						Объём раствора 0,32л.
2	5	138,5	28,5	57,8	11,92	0,993	0,028 4	0,936	0,964	94,3	
3	10	89,8	23,5	68,3	11,92	1,986	0,061 5	1,895	1,856	95,4	Скорость $O_3/O_2$ смести 168 л/час
4	20	70,0	33,5	80,1	12,49	4,16	0,80	4,020	4,200	96,6	Время контакта 6,8 сек
5	30	43,0	23,1	88,4	12,76	6,38	0,328	5,060	5,358	79,4	
6	51	0,0	22,3	100,6	12,76	10,68	1,704	6,730	8,436	62,02	Процесс окончен

В условиях проведенных опытов максимальная степень использования озона составляет 95-96%. По мере убыли концентрации  $K_2MnO_4$  эта величина снижается и в конце опыта составляет 62%. Расход озона соответствует количеству окисленного  $K_2MnO_4$  в  $KMnO_4$ . Следовательно, в условиях этого опыта образование  $K_2MnO_4$  в  $KMnO_4$  не происходит.

С целью выяснения условий образования двойной соли при озонировании растворов различного состава проведена следующая серия опытов.

Объём раствора 0,4 л, скорость подачи озono-воздушной смеси 350 л/час, время контакта – 4 сек. Содержание  $K_2MnO_4$  в растворах, подлежащих озонированию 200-220 г/л, а содержание KOH варьировалось в интервале 76,8-250 г/л. В каждом отдельном опыте был пропущен озон в количестве, достаточном для окисления  $K_2MnO_4$  в  $KMnO_4$ . Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Окисление раствора  $K_2MnO_4$  различного состава

№ оп.	Содержание в исходном растворе, г/л			Продолжительность опыта, мин.	Q озонатора г $O_3$ /час	Получено $O_3$ , г
	$K_2MnO_4$	$KMnO_4$	KOH			
1	221,2	6,4	76,8	80	7,52	10,03
2	198,6	1,5	146,1	75	7,04	8,80
3	198,6	1,5	227,0	80	7,46	9,61
4	198,6	1,5	250,0	75	7,52	9,40

№ оп.	Содержание в фильтрате, г/л			Количество фильтрата, мл	Количество влажного осадка, г	Содержание в осадке, г			Молярное соотношение $KMnO_4:K_2MnO_4$
	$K_2MnO_4$	$KMnO_4$	KOH			$K_2MnO_4$	$KMnO_4$	Mn обш	
1	25,3	16,4	136,0	380	83,6	9,43	71,3	24,8	9,5 : 1
2	39,4	11,0	202,7	330	71,4	11,8	65,5	28,3	6,9 : 1
3	3,94	13,3	262,1	370	74,5	23,6	59,2	27,2	3,1 : 1
4	25,6	3,6	268,0	380	89,0	43,4	33,2	22,4	1 : 1



Анализ данных показывает, что из растворов, содержащих  $K_2MnO_4 - 220$  г/л;  $KOH - 76,8$  г/л, при озонировании осаждается практически  $KMnO_4$ . С увеличением концентрации  $KOH$  содержание  $KMnO_4$  в осадке снижается, а из раствора состава, г/л:  $K_2MnO_4 - 198,6$ ;  $KOH - 250$ , осаждается двойная соль  $KMnO_4 \cdot K_2MnO_4$ .

При проведении лабораторных опытов применялись различные конструкции реакторов. Хорошо зарекомендовал себя реактор закрытого типа, снабженный турбомешалкой. Способ подачи газа непосредственно под лопасти мешалки обеспечивал практически полное поглощение озона, а состав исходного раствора исключал возможность образования двойной соли. После фильтрации и промывки осадка 5%-ым раствором  $KOH$  получено 290 г влажного осадка с содержанием  $KMnO_4 - 85\%$ . Выход продукта 85%. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3. Получение  $KMnO_4$  в реакторе

№ оп.	Время, мин.	Содержание, г/л			Q озонатора г $O_3$ /час	За время опыта $O_3$ , г	Прессок $O_3$ , г	Окислитель $K_2MnO_4$ , г	Расход на Окисление $O_3$	Степень использования $O_3$ , %	
		$K_2MnO_4$	$KMnO_4$	$KOH$							
	0	135,5	25,2	44,1	20,1						Объем раствора - 3 л Скорость $O_3/O_2$ смеси 1 м <sup>3</sup> /час Время контакта - 10,8 сек
1	20	117,3	25,3	49,2	20,1	6,7	0,0	54,6	6,66	100,0	
2	40	98,8	25,2	54,9	20,1	13,4	0,0	110,1	13,43	100,0	
3	60	80,5	20,1	59,8	20,1	20,1	0,0	165,0	20,13	100,0	
4	120	23,3	24,0	75,0	20,1	40,2	0,55	311,7	39,6	98,6	
5	140	6,1	21,2	80,5	20,1	46,1	2,56	362,3	44,2	94,2	

Для уточнения некоторых технологических параметров процесса получения перманганата калия были проведены крупнolaborаторные опыты. Для этой цели использовали реактор емкостью 60 л и промышленный озонатор ОП-121. Состав исходного раствора  $K_2MnO_4$ , согласно проведенным исследованиям, практически исключал возможность образования двойной соли и содержал в г/л:  $K_2MnO_4 - 199,5$ ;  $KOH - 85,0$ .

Средние показатели работы озонатора были:

Скорость газового потока -  $20$  м<sup>3</sup>/час.

Концентрация -  $17$  г  $O_3$ /час

Производительность -  $340$  г  $O_3$ /час.

Время контакта -  $3,6$  сек.

Динамика процесса озонирования контролировалась отбором проб через определенные промежутки времени. Данные этого опыта представлены графически на рисунке 1. За 100 минут опыта было пропущено через раствор  $566,7$  г  $O_3$ .

В результате проведенного опыта было получено  $3733$  г влажного осадка содержанием  $85\%$   $KMnO_4$ . Расход озона на получение такого количества  $KMnO_4$  составляет  $3733 \times 0,85 \times 48 : 316 = 482$  г  $O_3$ .

Выход продукта по озону составил  $85,2\%$ .

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при получении  $\text{KMnO}_4$  окислением раствора  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , щелочность не должна превышать 156 г/л  $\text{KOH}$ , а концентрация  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  – 200 г/л.

Для полного использования озона необходимо процесс осуществлять в непрерывном режиме в противотоке в нескольких последовательно включенных реакторах с растворами разных концентраций.

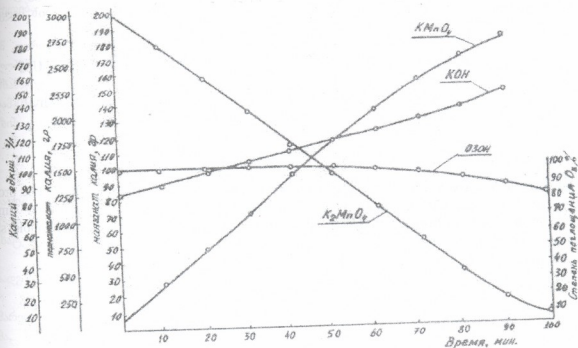


Рисунок 1. Получение  $\text{KMnO}_4$

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Чкония Т.К., Пурцеладзе Б.Х., Дж.Джаспаридзе, Шოშიაშვილი Э.Н., Ананиაშვილი Н.Ш. «Кинетика окисления водных растворов  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  озоном», Известия Академии наук Грузии, т.31, №3-4, 2005.
2. Бауер – DBR патент № 118232, 1900.
3. Писный В.М., Маркова В.М., Вульфкович И.М. «К вопросу об изучении физико-химических свойств системы  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ - $\text{KMnO}_4$ - $\text{KOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ ». Сб. Научных трудов. Химия и технология соединений марганца. Вып. 1, Москва, 1975, с. 85-88.

ოზონის გამოყენება კალიუმის მანგანატის დაჟანგვისათვის

თენგიზ ჭყონია, თამარ მასლენცოვა, ბორის ფურცელაძე, ეთერ შოშიაშვილი  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შემოთავაზებულია მანგანატის პერმანგანატში ოზონით დაჟანგვის ხერხი. შესწავლილია  $K_2MnO_4$ -ის დაჟანგვა ტუტე ხსნარებში და დადგენილია  $K_2MnO_4$  და  $KOH$  კონცენტრაციების ზღვრები, რომლებიც საშუალებას იძლევა თავიდან ავიცილოთ ორმაგი მარილების მიღება.

USE OF OZONE AS AN OXIDIZER OF MANGANATE POTASSIUM

Tengiz Chkonia, Tamara Maslentsova, Boris Purtseladze, Eter Shoshiashvili  
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

The way of the oxidation of manganate in permanganate by ozone is offered. The processes occurring at oxidation  $K_2MnO_4$  in an alkaline solution are investigated and limits of concentrations of  $K_2MnO_4$  and  $KOH$ , allowing to avoid the formations of double salt are established.

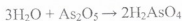


## ტუტამეტალთა არსენატებიდან (V) ღარიშხანმჟავას მიღება

ნაირა გიგაური, მაია რუსია, ხათუნა კასრაძე, ნინო ფარეშიშვილი, რომან გიგაური

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

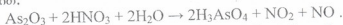
ღარიშხანმჟავას მიღებას შესაბამისი ანჰიდრიდის წყალში გახსნით პრაქტიკული ღირებულება არა აქვს,



რადგან ღარიშხანის პენტაოქსიდს, როგორც წესი, თვით ღარიშხანმჟავას დეჰიდრატაციით ღებულობენ [1]. ამიტომ, პრაქტიკულად (როგორც ლაბორატორიაში, ისე ტექნიკაში) ღარიშხანმჟავას აწარმოებენ, უმთავრესად თეთრი ღარიშხანის დაჟანგვით. იმის მიხედვით, თუ რა დამჟანგავია გამოყენებული, ან როგორ აღწევენ დასახულ მიზანს, ღარიშხანმჟავას სინთეზის ყველა ხერხი შეიძლება დაიყოს სამ ჯგუფად:

1. ღარიშხანისა და მისი (III) ნაერთების პეროქსიდური დაჟანგვა;
2. კატალიზური დაჟანგვა ჰაერის ჟანგბადით ან ჰალოგენებით ( $\text{Cl}_2$ );
3. თეთრი ღარიშხანის ელექტროლიტური დაჟანგვა.

ღარიშხანის(III) ოქსიდის ჰიდროქსიდური დაჟანგვა კონცენტრირებული აზოტმჟავით ქიმიურად სუფთა ღარიშხანმჟავას მიღების ერთ-ერთი უძველესი ხერხია [2-5]. რეაქცია გამოისატება ტოლობით:



რადგან ეს ხერხი აუცილებლად დაკავშირებულია აზოტის ოქსიდების გამოყოფასთან, ხოლო ეს უკანასკნელი ძირულად აუარესებენ გარემომცველი ბუნების ეკოლოგიურ მდგომარეობას, საწარმოო აღიარება ჰპოვა ღარიშხანმჟავას სინთეზის შედარებით ახალმა ხერხმა, სადაც თეთრი ღარიშხანის დამჟანგავად გვევლინება სხვადასხვა კონცენტრაციის წყალბადის პეროქსიდი [6-7]:

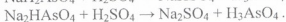
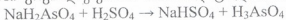


დამჟანგავს, როგორც წესი, სარეაქციოდ იღებენ 20-40%-ით მეტს თეორიულთან შედარებით, ხოლო პროცესის წარმართვისთვის ოპტიმალურ პირობას რეაქციის 60-70°C-ზე ჩატარება წარმოადგენს.

თუმცა დასახელებული ტექნოლოგიებით სასურველი შედეგი მიიღწევა, მაგრამ ღარიშხანმჟავას პრაქტიკული მიღების ეს ხერხები ერთგვარად მაინც შეზღუდულია, რადგან გამოსავალ მასალად გამოიყენება ისეთი ნაერთი, რომელიც მინარევის სახით მცირე რაოდენობითაც კი არ შეიცავს სხვა ელემენტებს, არამცთუ ქიმიური ნაერთის სახით. როგორც ყველა ჟანგბადიანი მჟავა, ღარიშხანმჟავაც შეიძლება მიღებულ იქნას არსენატებზე(V) სხვა რომელიმე ძლიერი მჟავას მოქმედებით, მაგრამ ამ ხერხითაც თითქმის შეუძლებელია ქიმიურად სუფთა მიზნობრივი პროდუქტის გამოყოფა. მაგალითად, გამოსავალი არსენატის(V) ვოკირდმჟავით დამუშავებისას, გარდა ღარიშხანმჟავისა, ადგილი აქვს ხსნადი სულფატების წარმოქმნასაც, რომელთა დაცილება მიზნობრივი პროდუქტისგან დიდ პრეპარატორულ-ტექნიკურ სიძნელებებთან არის დაკავშირებული, ხოლო ზოგჯერ – შეუძლებელიც.

ჩატარებული სამუშაოს მიზანი იყო დაგვემუშაებინა ღარიშხანმჟავას მიღების ახალი ხერხი ტუტამეტალთა არსენატების(V) საფუძველზე. ეს საჭიროდ ვცანით იმიტომ, რომ წარმოებაში, ხსენებული არსენატების მნიშვნელოვანი ნაწილი გამოკრისტალების შემდეგ, რჩება დედა-ხსნარში და ჩამდინარე წყლებში მოხვედრისას ხდება ძირითადი მიზეზი გარემოს გაბინძურებისა ტოქსიკური ნაერთებით.

დარიშხანშემცველ გამოსავალ მასალად გამოიყენეთ ნატრიუმის დიჰიდრო- და ჰიდროარსენატების კრისტალოჰიდრატები შედგენილობით:  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  და  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ცნობილია  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  შედგენილობის ჰიდროარსენატებიც). წყალხსარებში აღნიშნული არსენატები შედიან რეაქციაში გოგირდმჟავასთან თანახმად ტოლობისა:



როგორც ვხედავთ, ორივე შემთხვევაში რეაქციის ძირითად პროდუქტს დარიშხანშემცველ წარმოადგენს, ხოლო მეორე პროდუქტად ასევე ხსნადი მარილები მიიღება.

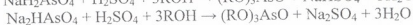
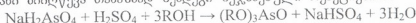
ორი ათეული წლის წინათ [6-9] გაზანის ქიმიკოსთა სკოლის მიერ ნაჩვენები იყო, რომ გარკვეულ პირობებში დარიშხანშემცველ განიცდის ეთერიფიკაციას ერთატომიანი ალიფატური სპირტებით, რის შედეგადაც სიმეტრიული ტრიალკილარსენიტები მიიღება:



ეს რეაქცია, ისევე როგორც ზოგადად ეთერიფიკაცია, შექცევადი პროცესია. წინასწორება რომ გადასწიონ მარჯვნივ და ამით დარიშხანშემცველს ეთერის გამოსავლიანობა გაზარდონ, სარეაქციოდ სპირტს იღებენ 30-50%-ით მეტს თეორიულთან შედარებით, ხოლო რეაქციას ატარებენ დინა-სტარკის დამჭერიან რეაქტორში, რათა მაქსიმალურად მოცილებულ იქნას რეაქციის მეორე პროდუქტი - წყალი, აზეოტროპული შრობის მეთოდით. თუ ყოველივე ამას მხედველობაში მივიღებთ, ადვილად დავრწმუნდებით, რომ დაბალი რივის ერთატომიანი სპირტები სასურველ შედეგს ამ გამოიღებს, რადგან  $\text{ROH}$ , სადაც  $R \leq \text{Pr}$ , განუსაზღვრელი რაოდენობით იხსნება წყალში, ამიტომ მათი განცალკევება აზეოტროპული შრობის მეთოდით შეუძლებელია. მეორეს მხრივ, ერთატომიანი სპირტების პირველი წარმომადგენლები შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე იწყებენ დუღილს, ამიტომ არც ეს ფაქტორია ხელსაყრელი, - წინასწორობის დამყარებას დიდი დრო ესაჭიროება.

ზემონათქვამიდან გამომდინარე, მიზანშეწონილად ვცანით დასახული მიზნის მისაღწევად წინასწარ დაგეგმვაში გამოსავალი ნატრიუმის მჟავა არსენატები(V) ექვივალენტური რაოდენობა გოგირდმჟავით, ხოლო მიღებული პროდუქტები, ქიმიურად სუფთა მდგომარეობაში გამოყოფის გარეშე, დაგეგმვაში მაღალი რივის ერთატომიანი სპირტებით.

მრავალი ექსპერიმენტის საფუძველზე გამოირკვა, რომ თუ გამოსავალ დარიშხანშემცველ ნატრიუმის მარილების წყალხსნარებს გოგირდმჟავას დავამატებთ ისეთი რაოდენობით, რომ კოლბის შიგთავსის pH აღმოჩნდეს ~3-ის ფარგლებში (ინდიკატორი უნივერსალური ქაღალდი), ასეთნაირად მიღებული დარიშხანშემცველ თითქმის რაოდენობრივად გამოიწველილება მაღალი რივის ერთატომიანი სპირტებით ( $R \geq \text{Au}$ ), თუ გამხსნელად აღებულ და რეაქციის შედეგად გამოყოფილ წყალს მაქსიმალურად მოვაცილებთ აზეოტროპული შრობის მეთოდით. მაშასადამე, მიზანი მიიღწევა თანახმად შემდეგი შეჯამებული რეაქციებისა:



სადაც  $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$ , იზო- $\text{C}_5\text{H}_{11}$  ან  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ .

როგორც აღვნიშნეთ, თითოეული ეს რეაქცია წარმოადგენს რამდენიმე თანმიმდევრულ (და პარალელურ) რეაქციათა შეჯამებულ სახეს, სადაც ერთი ან რამდენიმე საკრებო, გამოირცხული არ არის იყოს შექცევადი პროცესი. მაგრამ მოტანილი შეჯამებული რეაქციები, მათგან განსხვავებით, მხოლოდ ცალმხრივ მიმართული პროცესებია, რადგან სულფატისაგან დარიშხანშემცველს რთული ეთერის მოქმედებით გოგირდმჟავას მიღება გათვალისწინებული არ ექვემდებარება, არამედ პრაქტიკულად შესაძლებელ რეაქციას.

ცხრილში 1 მოტანილია გამოსავალ ნივთიერებათა რაოდენობა, ხსნარის pH და დარიშხანშემცველს გამოწველივის ხარისხი (%-ში). იმის გამო, რომ გამხსნელის ( $\text{H}_2\text{O}$ ) რაოდენობა წინასწარ შეზღუდულია (გამოსავალ მასალად გამოიყენება მხოლოდ ნაჯერი ხსნარი, რომ გამხსნელის მოცილებას დიდი დრო და, მაშასადამე, ენერგო-დანახარჯები არ





წარმოების ჩვენს მიერ მოწოდებული ტექნოლოგია მიიღებს უწყვეტ და, ამასთან, ციკლურ ხასიათს, რაც თანამედროვე წარმოების ერთ-ერთი ძირითადი მოთხოვნაა. მხედველობაში ისიც უნდა ვიქონიოთ, რომ ამილის სპირტებთან შედარებით, დარიშხანმჟავას წარმოებაში დაბალი რივის სპირტები ( $R < Bu$ ) წყალში შედარებით კარგი ხსნადობის გამო ნაკლებად მისაღებია, ხოლო მაღალი რივის სპირტების გამოყენებისას, ვიდრე ჰექსილის სპირტია, თუმცა სასურველი შედეგი მიიღწევა, მაგრამ ნაკლებად პერსპექტიული არიან წმინდა ეკონომიკური თვალსაზრისით: შედარებით მაღალი ალიფატური სპირტები ნაკლებად ხელმისაწვდომია, მაღალი ფასების გამო.

წარმოდგენილი კვლევის შედეგად უკეთ გამოჩვენების მიზნით შედარებით დაწვრილებით აღწერეთ ექსპერიმენტის ჩატარების მხოლოდ ერთ მაგალითს.

### ექსპერიმენტული ნაწილი

დარიშხანმჟავას გამოწველივა ნატრიუმის ჰიდროარსენატის(V) გოგირდმჟავა ხსნარიდან.

მაგალითი 1. 100 მლ-იან მრგვალიძირა კოლბაში 9,51 გ ნატრიუმის ჰიდროარსენატის(V) მონოჰიდრატი გავხსენით მინიმალური რაოდენობის დისტილირებულ წყალში (ნაჯერი ხსნარის მიღებად). კოლბის შიგთავსს დავამატეთ კონცენტრირებული ( $d = 1,84$ ) გოგირდმჟავა ისეთი რაოდენობით, რომ ხსნარის pH 3-ზე ოდნავ მეტი იყო (ინდიკატორი – უნივერსალური ქაღალდი), ინტენსიური მორცვის შემდეგ – 33,5 გ ამილის სპირტი (კვალიფიკაცია “ქიმიურად სუფთა”). კოლბას მოვარგეთ დინა-სტარკის დამჭერი უსუსტიკითა და ქლორკალციუმთან მიღით და სარეაქციო მასა ინტენსიურად ვადუღეთ 7 საათის განმავლობაში წყლის სრული გამოყოფის შეწყვეტამდე. გაცივების შემდეგ მყარ ფაზას მაქსიმალურად მოვაცილეთ სპირტხსნარი დეკანტაციით (ნაწილი სპირტისა დარჩა დინა-სტარკის გრადუირებულ დამჭერში). შედეგად მივიღეთ 27,6 გ ექსტრაქტი, რომელშიც დარიშხანის მასური წილი აღმოჩნდა 13,20%, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ დარიშხანმჟავას გამოწველივის ხარისხი შეადგენს 93,0%-ს.

ასეთივე თანმიმდევრობით ჩატარებულ იქნა სხვა ცდებიც. გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და დარიშხანმჟავას გამოწველივის ხარისხები მოტანილია ცხრილში 1 (2-5 მაგალითები).

დარიშხანმჟავას მიღება სპირტული ექსტრაქტების ჰიდროლიზით.

მაგალითი 1. 100 მლ-იან საწვეთ ძაბრში 25,2 გ ექსტრაქტს, მიღებულს ნატრიუმის დიჰიდროარსენატის(V) გოგირდმჟავა ხსნარიდან ამილის სპირტით, დავამატეთ 4,0 მლ დისტილირებული წყალი და სარეაქციო მასა ინტენსიურად ვანჯღრიეთ 30 წუთის განმავლობაში. წყალხსნარი მოვაცილეთ, სპირტხსნარს კვლავ დავამატეთ 3,0 მლ წყალი და იგივე პროცესი გავიმეორეთ. სპირტხსნარი მესამედაც დავამუშავეთ 3,0 მლ წყლით (სულ – 10,0 მლ  $H_2O$ ). შედეგად მივიღეთ 12,8 გ დარიშხანმჟავას წყალხსნარი, რომელშიც დარიშხანის მასური წილი პრაქტიკულად აღმოჩნდა 25,23%, ე.ი. მიზნობრივი პროდუქტის ( $H_3AsO_4$ ) გამოსავლიანობა შეადგენს 97,1%-ს.

დარიშხანმჟავას ქიმიურად სუფთა მდგომარეობაში მიღების მიზნით ანალიზის შემდეგ დარჩენილი ექსტრაქტი უდანაკარგოდ გადავიტანეთ კვარცის კრისტალიზატორში და ფრთხილად ავიორთქლეთ წყლის აბაზანაზე. გაცხელება გავარძელეთ 130-140°C-ზე (გუდის შეჩანდნობი!) დაახლოებით 1 საათის განმავლობაში, გავაციეთ ვაკუუმ-ექსიკატორში ფოსფორის პენტაოქსიდზე და პარაფინზე. მივიღეთ ოდნავ მოყვითალო, შეიძლება ითქვას, უფერო მხვილკრისტალური ნივთიერება, რომელსაც ჩაუტარეთ ანალიზი დარიშხანის რაოდენობრივ შემოწველობაზე. ნაპოვნია, %: As 49,41  $H_3AsO_4 \cdot 0,5H_2O$ . გამოთვლილია, %: As 49,63.

ასეთივე თანმიმდევრობით იქნა მიღებული დარიშხანმჟავას წყალხსნარები სხვა ექსტრაქტებიდანაც. გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და დარიშხანმჟავას გამოსავლიანობა მოტანილია ცხრილში 2 (2-5 მაგალითები). მიღებული წყალხსნარებიდან მიზნობრივი



პროდუქტი ქიმიურად სუფთა მდგომარეობაში მიღებულ იქნა მხოლოდ ჰექსილის სპირტთან ექსტრაქტის დაჰიდროლიზების შედეგად დარჩენილი წყალხსნარიდან დარიშხანმეგას გამოსავლიანობა ამ შემთხვევაშიც, ისევე როგორც წინა აღწერილ ცდაში, რაოდენობრივად

როგორც გამოსავალ, ისე გარდაქმნის პროდუქტებში დარიშხანი რაოდენობრივად ისაზღვრებოდა ევინსის მეთოდით [8].

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ბორნემანი გ. არაორგანული პრეპარატები. თბილისი: თსუ, 1952, გვ. 96-98.
2. Sineon A., Thaler E. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1927, v. 161, p. 143.
3. Guerin H H. Bull. Soc. Chim. France, 1955, v. 22, p.1536.
4. Kotarow N. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1941, v. 246, p.14.
5. Брауэр Т. Руководство по неорганическому синтезу (перевод с немецкого). Москва: Мир, 1985, т. 2, с. 624.
6. Гегенава А.Т. Технология получения кислого мышьяковокислого олова. В кн.: «Достижения ветеринарной гельминтологии – в практику», Тбилиси: Сабчота Сакарტველო, 1971, с. 81-92.
7. Гегенава А.Т. Изучение химизма получения мышьяковокислого олова и установление оптимальных веществ. Ibid., с. 93-96.
8. Гегенава А.Т., Угулава М.М., Качейшвили Т.Б. Методика химического анализа и химический состав мышьяковокислого олова, применяемого в ветеринарии. Ibid., с. 97-105.
9. Технологический регламент №25 производства цезия мышьяковокислого 1 замещенного. Фонд РГХЗ, 1982, 13 с.

#### SYNTHESIS OF ARSENIC ACID FROM ALKALI METAL ARSENATE

Naira Gigauri, Maia Rusia, Khatuna Kasradze, Nino Pareshishvili, Roman Gigauri  
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

#### SUMMARY

The aim of the study was the development of a new method for preparation of arsenic acid from the alkali metal arsenate(V). The crystal hydrates of sodium dihydro and hydro arsenate have been used as initial substances. This substances was pre-treated with equivalent amount of sulfuric acid. The products have been treated with monoatomic high range alcohols, and after the hydrolysis of ethers the pure arsenic acid and regenerated alcohol have been extracted.

#### К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ МЫШЬЯКОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ АРСЕНАТОВ(V)

Н.Ш.Гигаური, М.Ш.Русия, Х.Ф.Касрадзе, Н.Г.Парешешвили, Р.Д.Гигаური  
Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили

#### РЕЗЮМЕ

Целью работы являлась разработка новых методов получения мышьяковой кислоты на основе щелочноземельных арсенатов(V). В качестве исходных веществ использовались кристаллогидраты дигидро- и гидроарсенатов натрия, которые предварительно обрабатывались эквивалентным количеством серной кислоты, полученные продукты без выделения обрабатывались высшими одноатомными спиртами. В результате гидролиза полученных эфиров выделялись чистая мышьяковая кислота и регенированный спирт.

## ტეტრაოქტილჩანაცვლებული ამონიუმის კათიონების აღსორცხვა ლითონ-ხსნარის საზღვარზე

ჯონდო ჯაფარიძე, ვაჟა ჩაგელიშვილი, ზოია ხუციშვილი, თონა ლოლაძე

რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

არაწყალხსნარებიდან ელექტროდზე ორგანულ ნაერთთა აღსორცხვის კანონზომიერებების დადგენის აუცილებლობა განაპირობა ორგანული გამხსნელების ფართო გამოყენებამ ტექნიკურ ელექტროქიმიაში, აგრეთვე მაღალმოლეკულურ ორგანულ ნაერთთა კარგად ხსნადობამ არაწყალხსნარებში.

ორატომიანი სპირტები, როგორც გამხსნელები, საშუალებას იძლევიან შევისწავლოთ ტეტრაალკილჩანაცვლებული (TAA) მარილების აღსორცხვა მეტალ/ხსნარის საზღვარზე ელექტროდის პოტენციალის, ელექტროლიტის და აღსორცხვის კონცენტრაციის ფართო უბანში [1-3].

ტეტრაალკილჩანაცვლებული ამონიუმის კათიონების (TAA<sup>+</sup>) აღსორცხვითი მახასიათებლების შესწავლა მნიშვნელოვანია იმ თვალსაზრისით, რომ ამ კათიონების აღსორცხვა და მათი ზემოქმედება ორმაგი ელექტრული შრის სტრუქტურაზე განპირობებული რამოდენიმე ფაქტორით. მათ შორის, აღსორცხვა შესაძლოა განისაზღვროს:

- ხსნარიდან დიდი მოცულობის მქონე ორგანული ნაწილაკის სოლვოფობური გამოძევებით;
- ორგანული კათიონის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით ელექტროდის უარყოფითად დამუხტულ ზედაპირთან.

ნაშრომებში [1-5] განხილულია შედარებით მცირე ზომის ორგანული კათიონების აღსორცხვა და დადგენილია, რომ მათი აღსორცხვა განისაზღვრება ზემოთ აღნიშნული ფაქტორებით.

ამონიუმის სტრუქტურაში ჩანაცვლებული ერთვალენტიანი ორგანული რადიკალის ზრდით მცირდება აღსორცხვად ნაწილაკზე მუხტის სიმკვრივე. ამან მნიშვნელოვნად უნდა შეამციროს კათოდზე მათი აღსორცხვა, გამოწვეული მუხტების ურთიერთქმედებით. მიუხედავად ამისა, ჯამური აღსორცხვის უნარი მოსალოდნელია გაიზარდოს კიდევ აღსორცხვის მოცულობის ზრდის გამო. ამ კანონზომიერებების დადგენა მიესადაგება თეორიული და პრაქტიკული ელექტროქიმიის ამოცანებს.

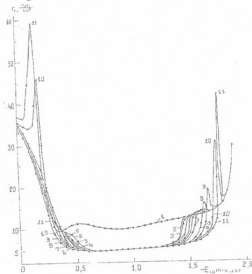
წინამდებარე სამუშაოს მიზანია ორგანული კათიონის ზომის შემდგომი გაზრდით ჯამურ აღსორცხვაში ზემოთ აღნიშნული ფაქტორების წვლილის დადგენა.

მოცემულ სამუშაოში ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის (C) პოტენციალზე (E) დამოკიდებულებით მიღებული მრუდების ანალიზით შესწავლილია ტეტრაოქტილჩანაცვლებული ამონიუმის (TOA<sup>+</sup>) კათიონის აღსორცხვითი ქცევა ვერცხლისწყალ/ეთილენგლიკოლის გამყოფ საზღვარზე სპეციფიურად არააღსორცხვადი NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ანიონების თანაობისას. მიღებული მონაცემები შედარებულია ანალოგიურ სისტემებში ტეტრაბუთილ (TBA<sup>+</sup>) [1,2] და ტეტრაპეტელ (THA<sup>+</sup>) [3] ჩანაცვლებული ამონიუმის კათიონების მონაცემებთან. გამოყენებული მარილი - TOANO<sub>3</sub> მიღებულია TOABr-ის წყალ/აცეტონ ხსნარზე AgNO<sub>3</sub>-ის დამატებით, ნალექის მრავალჯერადი გარეცხვით და შემდგომი გამოშრობით ვაკუუმში.\* ელექტროლიტის ფონად აღებულია 0,01 და 0,1 N NaNO<sub>3</sub>. შესწავლილი სისტემების C, E-

\* ატორები მადლობას ეუხდით ფერარის უნივერსიტეტის პროფ. ა. დე ბატისტას TGA-ს და TOA-ს შემკველი მარილების მოწოდებისათვის.

მრუდები მიღებულია დაბალი სიხშირის იმპედანსურ დანადგარზე, ვერცხლისწყლის სტაციონალური ელექტროდის პოლარიზაციის სამელექტროდიანი სქემის გამოყენებით [6]. ელექტროდის პოტენციალები ათვლილია ნაჯერი კალომელის ელექტროდის მიმართ (ნაჯ.კ.ე.). ელექტროქროქიმიური უჯრედიდან აღმოსაფერული ფანჯბადის მაქსიმალური გამოდევნის მიზნით მასში არსებული ხსნარი ერთი საათის განმავლობაში განიბერებოდა ჰელიუმით ("OCF"), ხოლო გაზომვების პროცესში განიბერებოდა ხსნარის ზემოთ უჯრედის მოცულობა. ელექტროლიტის კონცენტრაციის ცვლილების თავიდან აცილების მიზნით ინერტული აირი წინასწარ გადიოდა ჭურჭელში, რომელიც ნახევრად შეესვებული იყო სამუშაო ხსნარით. გამოყენებული არაორგანული მარილების გასუფთავება წარმოებდა ბიდისტილატიდან სამჯერადი გადაკრისტალებით. ეთილენგლიკოლის გასუფთავება წარმოებდა ორჯერადი ფრაქციული გადადენით ვაკუუმში. გამოყენებოდა P-0 მარკის ვერცხლისწყალი.

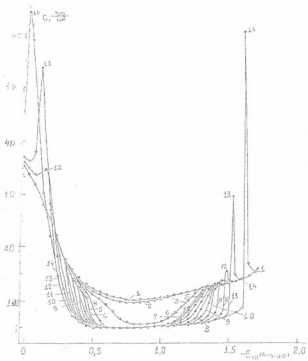
ნახაზებზე 1 და 2 მოცემულია ვერცხლისწყლის ელექტროდის C,E-მრუდები ადსორბატის სხვადასხვა რაოდენობით შემცველობის დროს. ნახაზებიდან ჩანს, რომ TOA კათიონის განსაზღვრული რაოდენობის დამატების შემდეგ C,E-მრუდებზე შეიმჩნევა მკვეთრად გამოხატული ანოდური (მარცხნივ) და კათოდური (მარჯვნივ) ადსორბციულ-დესორბციული პიკები. პიკებს შორის არსებულ პოტენციალთა უბანში მინიმალური ტევადობის (C) მნიშვნელობა ტოლია 4,8 მკფ/სმ<sup>2</sup>. ეს სიდიდე დამახასიათებელია მაღალმოლეკულური ორგანული ნაერთით ელექტროდის სრული დაფარვის შემთხვევისათვის [7]. პიკების ინტენსივობა და მდებარეობა კანონზომიერად იცვლება ელექტროლიტში ადსორბატის რაოდენობის ზრდის შესაბამისად; იზრდება ადსორბციის პოტენციალის უბანი, ხდება პიკების გადანაცვლება უფრო კათოდურ და ანოდურ მხარეს; იცვლება კათოდური და ანოდური პიკების ინტენსივობაც. ქცევის ასეთი სახე მიუთითებს, რომ ამ კათიონის ადსორბცია, მცირე ზომის TAA<sup>+</sup> კათიონების ადსორბციასთან შედარებით, უფრო მეტად ემსგავსება ნეიტრალური ორგანული მოლეკულის ადსორბციას [1-4].



ნახაზი 1. C, E მრუდები ვერცხლისწყლის ელექტროდის 0,01 N NaNO<sub>3</sub>-ის ეთილენგლიკოლის ხსნარში, TOA<sup>+</sup>-ს სხვადასხვა დანამატებით მოლებში: 1-0; 2-7·10<sup>-6</sup>; 3-8·10<sup>-6</sup>; 4-9·10<sup>-6</sup>; 5-10<sup>-6</sup>; 6-2·10<sup>-5</sup>; 7-5·10<sup>-5</sup>; 8-10<sup>-4</sup>; 9-2·10<sup>-4</sup>; 10-5·10<sup>-4</sup>; 11-10<sup>-3</sup>M; t=20<sup>0</sup>C; ω=7 პერც.

ექსპერიმენტული C-E მრუდები ფორმით სრულყოფილად ემსგავსება წყალხსნარებიდან და არაწყალხსნარებიდან ნეიტრალური ორგანული მაღალმოლეკულური ნაერთების ადსორბციის სურათს, მაგრამ ნეიტრალური ორგანული მოლეკულების ადსორბციისგან განსხვავებით, TOA<sup>+</sup>-ს კათოდური ადსორბციულ-დესორბციული პიკის პოტენციალის წანაცვლება (ΔE<sub>c</sub>), ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციის ერთი რიგით გაზრდით

შეადგენს 140 მკ-ს ანოდურ მხარეს, მაშინ როცა მცირე ზომის TAA<sup>+</sup> კათიონებისათვის ანალოგიური სიდიდე შეადგენს: THA<sup>+</sup> - 170 მკ [3] და TBA<sup>+</sup> - 250 მკ [1,2] (იხ. ცხრილი 1), ხოლო ნეიტრალური ორგანული ნივთიერებებისათვის ( $\Delta E_3=58$  მკ [8]).



ნახაზი 2. C, E მრუდები კერცხლისწყლის ელექტროდის 0.1N NaNO<sub>3</sub>-ის ელენგლიკოლის ხსნარში, TOA<sup>+</sup>-ს სხვადასხვა დანამატებით მოლებში: 1-0; 2-2·10<sup>-6</sup>; 3-3·10<sup>-6</sup>; 4-4·10<sup>-6</sup>; 5-5·10<sup>-6</sup>; 6-7·10<sup>-6</sup>; 7-9·10<sup>-6</sup>; 8-10<sup>-5</sup>; 9-2·10<sup>-5</sup>; 10-5·10<sup>-5</sup>; 11-10<sup>-4</sup>; 12-2·10<sup>-4</sup>; 13-5·10<sup>-4</sup>; 14-10<sup>-3</sup> M; t=20°C; ω=7 ჰერცი.

ჩვენი აზრით, განსხვავება TAA<sup>+</sup>-ს კათოდური აღსორბციულ-დესორბციული პიკის პოტენციალის წანაცვლებების მნიშვნელობებს შორის, განპირობებული უნდა იყოს აღსორბატის მუხტის სიმკვრივის ცვლილებით ნაწილაკების ზომის ცვლილების გამო.

ავტორთა [4] მიერ მიკვლეულია, რომ TAA<sup>+</sup>-ის ნახშირბადოვანი ჯაჭვის სიგრძის ზრდით, მათი გავლენა მნელად აღსადგენი ანიონების ელექტროაღდგენის სიჩქარეზე იზრდება, რაც წინააღმდეგობაშია ზემოთ აღნიშნულ მოსაზრებასთან. ეს მოჩვენებითი წინააღმდეგობა ალბათ გამოწვეულია იმით, რომ ჩვენს მიერ გამოყენებული სისტემები არ შეიცავს ზედაპირულად აქტიურ ფონურ ანიონს, მაშინ როცა აღნიშნული სამუშაოს ავტორების მიერ შესწავლილ სისტემაში გამოყენებულია ზედაპირულად აქტიური ბრომის ანიონი, რომელიც, ავტორთა აზრით შესაძლებელია იწვევდეს აღსორბირებადი ორგანული კათიონების დამატებით აღსორბციას.

TBA<sup>+</sup>, THA<sup>+</sup> და TOA<sup>+</sup> კათიონებისათვის პიკის პოტენციალთა ძვრის სურათი გვიჩვენებს, რომ რაც უფრო მცირე ზომის არის ორგანული კათიონი, ე.ი. რაც უფრო დიდია მასზე მუხტის სიმკვრივე, მით მეტია სხვაობა ორგანულ კათიონებსა და ნეიტრალურ მოლეკულას შორის აღსორბციულ ქცევაში. მაგალითად, ეს სხვაობა TBA<sup>+</sup>-თვის ტოლია 192მკ (250-58), ხოლო TOA<sup>+</sup>-თვის - 82მკ (140-58). ასეთი სურათი აისხნება ფონური კათიონების (Na<sup>+</sup>) და აღსორბატის კათიონების მუხტების კონკურენციით ორმაგ შრეში. ორგანული კათიონის ზომის ზრდით მუხტის სიმკვრივე მასზე მცირდება და აღსორბციაში მუხტის გავლენაც მცირდება.

## ცხრილი 1

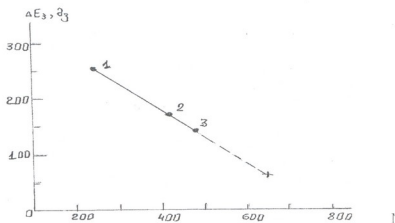
№	კათიონის დასახელება	მოლეკულური მასა	$c$ , მოლი/ლ $\theta=1$ -თვის	$C'_{min,\theta=1}$ , მკგ/სმ <sup>2</sup>	$\Delta E_3$ , მკ
1	TMA <sup>+</sup>	74	10 <sup>-3</sup>	10.35	-
2	TEA <sup>+</sup>	130	2·10 <sup>-3</sup>	9.0	-
3	TBA <sup>+</sup>	242	2·10 <sup>-2</sup>	6-8.4	250
4	THA <sup>+</sup>	410	5·10 <sup>-5</sup>	4.8	170
5	TOA <sup>+</sup>	466	4·10 <sup>-6</sup>	4.8	140

$c_{\theta=1}$  – კონცენტრაციის ის მინიმალური მნიშვნელობა, რომლის დროსაც მიიღწევა ორგანული კათიონებით ზედაპირის სრული დაფარვა  $\theta=1$ ;

$C'_{min,\theta=1}$  – მინიმალური ტევადობის მნიშვნელობა, ზედაპირის სრული დაფარვის დროს;

$\Delta E_3$  – კათოდური აღსორბციულ-დესორბციული პიკების პოტენციალთა გადანაცვლება გამოწვეული ხსნარებში ფონის კონცენტრაციის ერთი რიგით ზრდით.

ცხრილში 1 მოცემული  $\Delta E_3$  მონაცემების მიხედვით, აგებულია ამ სიდიდეების TBA<sup>+</sup>-ს, THA<sup>+</sup>-ს და TOA<sup>+</sup>-ს მოლეკულურ წონასთან დამოკიდებულების მრუდი (ნახ.3), რომელიც გვიჩვენებს მეტად საინტერესო ფაქტს. სახეზე გვაქვს წრფივი დამოკიდებულება  $\Delta E_3$ -სა და TAA<sup>+</sup>-ს კათიონის მასას შორის.



ნახაზი 3. კათოდური პიკის შესაბამის პოტენციალთა სხვაობასა  $\Delta E_3$  და ტეტრაკათიონის მასას  $M$ -ს შორის დამოკიდებულება: 1 – TBA<sup>+</sup>; 2 – TEA<sup>+</sup>; 3 – TOA<sup>+</sup>, ფონის კონცენტრაციის ერთი რიგით გაზრდისას.

წრფის დახრის სიდიდე მიუთითებს იმაზე, რომ ბუთილის რადიკალიდან ოქტილის რადიკალამდე ყოველი ერთი CH<sub>2</sub> ჯგუფით გაზრდისას TAA<sup>+</sup> კათიონის ორგანულ რადიკალში იწვევს  $\Delta E_3$ -ის მნიშვნელობის შემცირებას დაახლოებით 30 მკ-ით. თუ ასეთი დამოკიდებულება კანონზომიერია, მაშინ მოსალოდნელია, რომ C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub>-ის შემცველი ტეტრაალკილამონიუმის რადიკალის აღსორბციული ქცევა დაემსგავსოს ელექტრონიტრალური მაღალმოლეკულური ნაწილაკის აღსორბციულ ქცევას, რაც მიანიშნებს იმაზე, რომ ტეტრადეცილამონიუმის კათიონის მუხტის წვლილი ჯამურ აღსორბციულ ქცევაში ნულს მიუახლოვდება და ამ ნაწილაკების აღსორბცია განპირობებული იქნება ძირითადად, კონდენსირებული სისტემიდან მათი გამოძევების ძალებით. ნახაზზე 3 წარმოდგენილი წრფივი

დამოკიდებულება მოულოდნელია. უფრო მეტად მოსალოდნელი იყო ორგანული კათიონების ადსორბციის მექანიზმის ახსნა მათი სტოქსის რადიუსისაგან დამოკიდებულებით. ეს საკითხები კვლევის პროცესშია და მიღებული უახლოეს დროში გამოქვეყნდება. უნდა აღინიშნოს, რომ წინამდებარე ნაშრომში არ არის გათვალისწინებული სისტემების ნულოვანი მუხტის პოტენციალის ცვლილება, გამოწვეული ფონისა თუ ადსორბატის კონცენტრაციების ცვლილებით. ჩვენი აზრით, სხვადასხვა ზომის TAA<sup>+</sup> -ის კათიონებისათვის ეს სიდიდეები დიდ არ უნდა განსხვავდებოდნენ.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Japaridze J., Chagelishvili V., Khutzhishvili Z.A., De Battisti A., Trasati S. Colloids and Surfaces, 1987, v.28, p.135-146.
2. ზუციშვილი ზ.ა., ჩაგელიშვილი ვ.ა., ჯაფარიძე ვ.ა. საქ. მეცნ. აკად. მოამბე, 1985. ტ. 120, №3, გვ. 557-560.
3. ზუციშვილი ზ., ჩაგელიშვილი ვ., ლოლაძე თ., ხაუჩიშვილი ნ. ქიმიურ მეცნ. ჟურნალი, 2006, გვ. 535
4. Николаева-Федорович Н.В., Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1960, v. 25, № 12, p. 2982-2992.
5. Дамаскин Б.Б., Карпов С.И., Дяткина С.Л. Электрохимия, 1982, т.18, №2. с. 261-268.
6. Джапаридзе Дж., Тедорадзе Г.А., Джапаридзе Ш.С. Электрохимия, 1969, вып.5, с.955.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. Москва: Высшая школа, 1987. с.175.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. Москва: Высшая школа, 1975, с.45..

ADSORPTION OF TETRAOCTYL AMMONIA CATIONS ON METAL-SOLUTION BOUNDARY SURFACE

Jondo Japaridze, Vaja Chagelishvili, Zoia Khutzhishvili, Theona Loladze  
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

It has been shown that an adsorption of tetraoctyl ammonia cations on the boundary surface of Hg/ethylene glycol is mainly due to solvophobic forces for their removal from the bulk of solution. A charge density of the adsorbate particles gives a considerable share in the adsorption of tetracations too: this component reduces in series: TBA<sup>+</sup>> TNA<sup>+</sup>>TOA<sup>+</sup>.

АДСОРБЦИЯ ТЕТРАОКТИЛЗАМЕЩЕННЫХ АММОНИЕВЫХ КАТИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАНИЦЫ МЕТАЛЛ-РАСТВОР

Дж.И.Джапаридзе, В.А.Чагелишвили, З.А.Хуцишвили, Т.Ж.Лоладзе  
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.Агладзе

РЕЗЮМЕ

Установлено, что адсорбция катионов тетраоктиламмония на поверхности границы раздела Hg / этиленгликоль в основном определяется сольвофобными силами их вытеснения из объема раствора. Заметный вклад в адсорбцию тетракатионов вносит и плотность заряда частиц адсорбата: это составляющая ослабляется в ряду: TBA<sup>+</sup>> TNA<sup>+</sup>>TOA<sup>+</sup>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ  
ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КЛЕЕВ С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

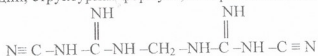
М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе

*Кутаисский государственный университет им. А.Церетели*

Полихлоропреновые клеевые композиций на обувных предприятиях используются в виде двухкомпонентных составов. В качестве второго компонента применяют изоцианатсодержащие отвердители. Введение отвердителей способствуют улучшению адгезионных и когезионных свойств клея, повышает прочность и термическую устойчивость клеевых соединений [1-2]. При введении изоцианатных отвердителей в раствор клея происходит химическая реакция между хлоропреновыми и NCO – группами полиизоцианата, в результате чего происходит процесс структурирования (желатинизация в жидкой фазе) линейных полихлоропреновых каучуков. Жизнеспособность клея после введения полиизоцианатных отвердителей не превышает 4–6 часов, наблюдается постепенное повышение вязкости клея и уменьшение прочности клеевых соединений. В производственных условиях это связано с большими потерями дорогостоящих полихлоропреновых каучуков и растворителей [3-4].

Вышеуказанные недостатки можно устранить путем замены полиизоцианатных отвердителей на латентные ("скрытые") отвердители – это вещество, проявляющие свою активность при повышенных температурах, что позволит не только увеличить жизнеспособность, но и сохранить технологическую вязкость растворов клея при длительном хранении.

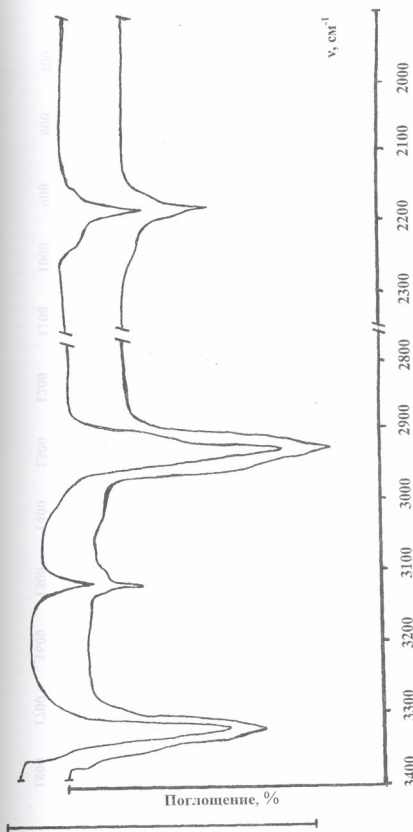
В качестве латентного отвердителя (ЛО-2) был выбран 1,3-этил-бис-дициандигуанидин, структурная формула, которого имеет вид:



Известно, что температура активации и процесс структурирования полимерных материалов на основе ЛО-2 протекает при температуре 80–100<sup>0</sup>С. Вышеуказанный температурный интервал вполне соответствует температурному интервалу термоактивации полихлоропреновых клеевых пленок перед склеиванием.

Исследование процесса структурирования полихлоропреновых каучуков с латентным отвердителем методом ИК-спектроскопии дает возможность выяснить за счет каких функциональных групп происходит процесс образования поперечных химических связей, а также установить структурную формулу сшитых хлоропреновых полимеров.

На рис.1 представлены ИК-спектрограммы полихлоропреновых каучуков с латентным отвердителем без предварительной термоактивации. При рассмотрении спектров полихлоропреновых каучуков ДКТ –80 и НТ с 1,3-этил-бис-дициандигуанидином (ЛО-2) обращают на себя внимание полосы поглощения 3340 см<sup>-1</sup> и 3120 см<sup>-1</sup>, относящиеся к поглощению –NH–и = NH групп, характеризующие валентные колебания N–H связи латентного отвердителя ЛО-2. Полоса поглощения 2170 см<sup>-1</sup> характерна валентным колебаниям только цианогруппы – C≡N ЛО-2. Полоса поглощения в области 1640 см<sup>-1</sup> относится к ассоциированным группам вторичных аминов =C=NH, а полоса поглощения 1580 см<sup>-1</sup> и 1140 см<sup>-1</sup> –деформационным и валентным колебаниям ≡C–NH– и =C=NH групп соответственно.



რის. 1. ИК – спектрограммы (область 3400-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) полихлоропреновых клеевых пленок с латентным отвердителем без предварительной термоактивации;  
 1 – найрит ДКТ – 80, 2 – найрит НТ.



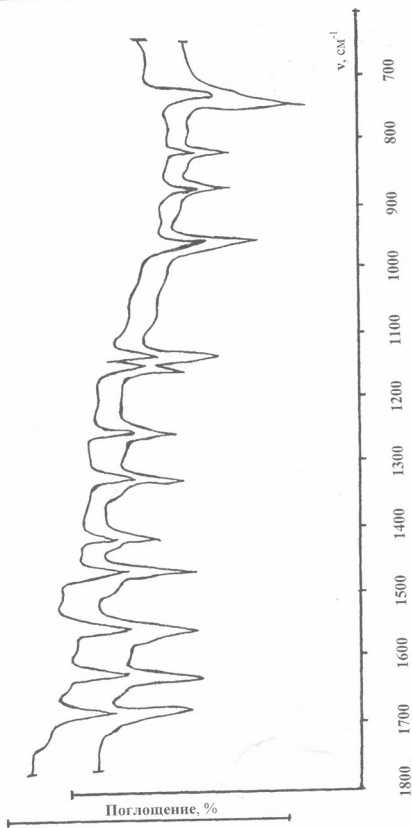


Рис. 1. ИК – спектрограммы (область 1800-650  $\text{cm}^{-1}$ ) полихлоропропеновых клеевых пленок с латентным отвердителем без предварительной термоактивации; 1 – найрит ДКТ – 80, 2 – найрит НТ.

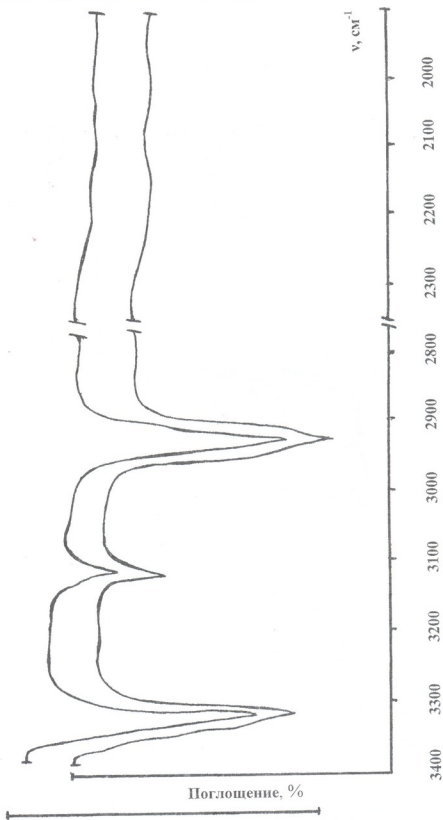


Рис. 2. ИК – спектрограммы (область  $3400-1800 \text{ cm}^{-1}$ ) полихлоропреновых клеевых пленок с латентным отвердителем с предварительной термоактивацией; 1 – найрит ДКТ – 80, 2 – найрит НТ.

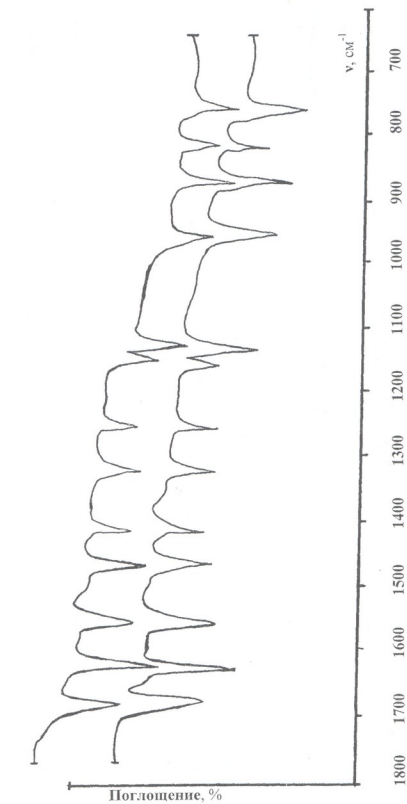


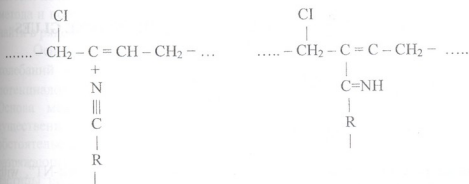
Рис. 2. ИК – спектрограммы (область 1800-650  $\text{cm}^{-1}$ ) полихлоропреновых клеевых пленок с латентным отвердителем с предварительной термоактивацией;  
 1 – найрит ДКТ – 80, 2 – найрит НТ.



Полоса поглощения в области  $1265\text{ см}^{-1}$  относится к плоским деформационным колебаниям  $\text{-NH}$  группы, связанным с валентным колебанием  $\equiv\text{C-N=}$  группы, а полоса поглощения в области  $880\text{ см}^{-1}$  относится к скелетным колебаниям  $\equiv\text{C-NH-}$  и  $\text{HN=C=}$  группировок [5-6].

После термоактивации клеевых пленок с латентным отвердителем на спектрограммах (рис. 2) появляются следующие перегруппировки: исчезает полоса поглощения в области  $2170\text{ см}^{-1}$  и увеличивается интенсивность полос поглощения в области  $3340\text{ см}^{-1}$ ,  $3120\text{ см}^{-1}$ ,  $1640\text{ см}^{-1}$  и  $880\text{ см}^{-1}$ , а также происходит смещение полосы поглощения в области  $750\text{ см}^{-1}$  в сторону высокочастотной области  $770\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует связь  $\text{C-Cl}$ .

Можно предположить, что реакция структурирования линейных полимеров протекает с участием цианогруппы латентного отвердителя. Так как цианогруппа латентного отвердителя характеризуется большой степенью ненасыщенности при термоактивации клеевых пленок, происходит миграция атома водорода от основной цепи каучука в сторону отвердителя (присоединением цианогруппой атома водорода). Поэтому на спектрограммах исчезает полоса поглощения в области  $2170\text{ см}^{-1}$ , которая характерна только для цианогруппы  $\text{-C}\equiv\text{N}$  латентного отвердителя ЛО-2. При этом увеличивается интенсивность полос поглощения в области  $3340\text{ см}^{-1}$ ,  $3120\text{ см}^{-1}$ ,  $1640\text{ см}^{-1}$  и  $880\text{ см}^{-1}$ , что непосредственно связано с появлением новой группы  $\text{-C=NH}$ . Исходя из вышесказанного, общую схему процесса структурирования полихлоропреновых каучуков с латентным отвердителем можно представить следующим образом:



Таким образом, методом ИК-спектроскопии выявлено, за счет каких функциональных групп происходит процесс сшивания линейных хлоропреновых полимеров с латентным отвердителем ЛО-2, а также представлен механизм реакции структурирования. При использовании латентных отвердителей в полихлоропреновых клеевых композициях образуются высокопрочные клеевые швы и изделия становятся более надежным и стабильным при эксплуатации.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Басин В.Е. Адгезионная прочность. Москва: "Химия", 1982, 207 с.
2. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. Москва: "Химия", 1984, 221 с.
3. Технология производства обуви. Часть VII. Рецептура клеев, отделочных и вспомогательных материалов. Методы приготовления и применения. Москва: ЦНИИТЭН легкой пром., 1989, с. 10-13.
4. Морозова Л.П. Обувные клеи. Москва: "Легкая и пищевая промышленность", 1983, 128 с.

5. *Казычина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрокопии в органической химии. Москва: Изд-во МГУ, 1979, 220 с.
6. *Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О.* Спектральный анализ полимеров. Ленинград: "Химия", 1986, 247 с.

პოლიქლოროპრენის წებოს ლატენტურ გამამყარებელთან სტრუქტურირების პროცესის კვლევა

მერაბ შალამბერიძე, ზურაბ კოპაძე, ნატალია ლომთაძე  
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

გამოკვლეულია პოლიქლოროპრენის კაუჩუკების "ნაირიტი DKT-80" და "ნაირიტი-HT" ლატენტურ გამამყარებელთან, 1,3-ეთილ-ბის-დიციანდიგუანიდინთან (J10-2) სტრუქტურირების პროცესი. წარმოდგენილია ლატენტურ გამამყარებელიანი პოლიქლოროპრენის კაუჩუკების სტრუქტურირების რეაქციის მექანიზმი.

STUDY OF STRUCTURIZATION PROCESS OF POLYCHLOROPRENE GLUES WITH LATENT SOLIDIFIER

Merab Shalamberidze, Zurab Kopadze, and Natalia Lomtadze  
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

SUMMARY

Structurization process of polychloroprene rubbers, "Nairit DKT-80" and "Nairit-NT", with latent solidifier 1-3-ethyl-bis-dicyandiguanydine, (J10-2), has been studied. Mechanism of structurization reaction for latent solidifical polychloroprene rubbers is presented.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ РАДИОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Т.А.Марсагишвили, Г.Д.Татишвили

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

Представлены теоретические основы спектрального метода для изучения гетерогенных систем, основанного на регистрации электромагнитного излучения в радиоволновом диапазоне частот. К границе раздела фаз металл-раствор одновременно прикладывается два потенциала, постоянный потенциал и слабый переменный потенциал. Постоянный потенциал по величине близок к соответствующему потенциалу адсорбции каких-либо ионов, а переменный потенциал имеет малую амплитуду (в пределах от 2 до 20 мВ) и частоту от десятков герц до десятков килогерц. Получены аналитические выражения для распределения вектор-потенциала электромагнитного поля излучения в гетерогенной системе для различных моделей.

**Введение.** Последние 15-20 лет в практике экспериментальных исследований гетерогенных систем появился новый метод, основанный на регистрации электромагнитного излучения в радиоволновом диапазоне частот. Этот метод позволяет регистрировать электромагнитное излучение, связанное с процессами адсорбции-десорбции на границе раздела фаз, снятием так называемых СВГ,Е (сигнал второй гармоники, потенциал) кривых. Дальнейшая модификация метода для электрохимических систем, позволила проводить измерения микротоков в этих системах. Отдельные аспекты метода и полученных с его помощью результатов в рамках упрощенных моделей, можно найти в ряде работ [1-10].

Основы классической теории генерирования электрохимической системой колебаний с удвоенной частотой  $2\omega_0$  при воздействии на систему суммарным потенциалом (постоянный плюс переменный частоты  $\omega_0$ ), можно найти в работах [11, 12]. Основа механизма работы такого нелинейного электрохимического генератора - существенно нелинейная форма вольтамперной кривой. При этом важным является то обстоятельство, что происходит перенос заряда в электрохимической системе с разряжающейся (восстанавливающейся) или адсорбирующей (десорбирующей) частицы на электрод (с электрода). Использование метода сигнала второй гармоники (СВГ), приводит к существенным результатам, поскольку появляется возможность использовать еще один метод для экспериментального изучения гетерогенных систем и получать информацию, которую другими методами получить не всегда возможно.

### **Теоретические расчеты.**

В настоящей работе представлены теоретические расчеты по распределению вектор-потенциала электромагнитного поля в гетерогенной системе.

Можно рассмотреть несколько типов процессов, приводящих к электромагнитному излучению. Это процессы, связанные с неравномерным движением отдельных заряженных частиц в объеме (электролита) и релаксационные процессы, проходящие вблизи поверхности электрода при каждом элементарном акте переноса заряда через границу раздела фаз, связанного как с электрохимическими реакциями, так и адсорбционно - десорбционными явлениями.

В первую очередь мы рассмотрим процесс, при котором на плоско - параллельный электрод подается электромагнитный сигнал, представляющий собой постоянную составляющую с потенциалом электрического поля  $E_0$  и переменную составляющую  $E_1$ , равную:

$$E_1(t) = E_{10} \cos \omega_0 t \quad (1)$$

Вектор-потенциал электромагнитного излучения в точке  $\vec{r}$ , связанный с движением отдельных зарядов  $q$ , будет равен:

$$A(\vec{r}; \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \int \frac{qV(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2)$$

где  $V(\vec{r}', t)$  - скорость движения отдельных частиц.

Раз мы имеем плоскую поверхность металлического электрода, то рассматриваем формально одномерную картину по направлению  $Z$ , перпендикулярному поверхности электрода. Движение в электролите рассматриваем как движение в вязкой среде с коэффициентом трения  $\kappa$ .

Уравнение движения заряженной частицы будет иметь вид:

$$m \frac{dZ'(t)}{dt} = q[E_0(Z') + E_{10}(Z') \cos \omega_0 t] - \kappa Z'(t), \quad (3)$$

где  $m$  - масса частицы.

Это уравнение фактически является линейным неоднородным дифференциальным уравнением первого порядка относительно  $Z'$ . Его решение с учетом условия, что при  $t = 0$ ,  $Z'(t) = 0$ , дает следующее выражение:

$$Z'(t) = \frac{q}{m} \left[ \frac{m}{\kappa} E_0(Z') \left( 1 - e^{-\frac{\kappa}{m} t} \right) + \frac{E_{10}(Z')}{\frac{\kappa^2}{m^2} + \omega_0^2} \left( \frac{\kappa}{m} \cos \omega_0 t + \omega_0 \sin \omega_0 t - \frac{\kappa}{m} e^{-\frac{\kappa}{m} t} \right) \right] \quad (4)$$

и, учитывая, что при  $t = 0$ ,  $Z'(t) = Z'_0$ , для координаты  $Z'$  получаем:

$$Z' = Z'_0 + \frac{q}{m} \left[ \frac{m}{\kappa} E_0(Z') \left( t + \frac{m}{\kappa} e^{-\frac{\kappa}{m} t} - \frac{m}{\kappa} \right) + \frac{E_{10}(Z')}{\frac{\kappa^2}{m^2} + \omega_0^2} \left( m\omega_0 \sin \omega_0 t - \cos \omega_0 t + e^{-\frac{\kappa}{m} t} \right) \right] \quad (5)$$

Если это соотношение разложить в ряд точно до квадратичного члена вблизи точки  $t = 0$ , получится, что  $Z' = Z'_0$ .

Полученные выражения для скорости и координаты подставим в уравнение (2) (предполагается, что поле включается в момент  $t = 0$ , из-за чего нижний предел интегрирования по  $t$  берем равным нулю):

$$A(Z; \omega) = \frac{q^2}{m} \int \frac{dX dY dZ'}{\sqrt{(X - X')^2 + (Y - Y')^2 + (Z - Z_0')^2}} \cdot \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \left[ E_0(Z') \frac{m}{\kappa} \left( 1 - e^{-\frac{\kappa}{m} t} \right) + \frac{E_{10}(Z')}{\frac{\kappa^2}{m^2} + \omega_0^2} \left( \frac{\kappa}{m} \cos \omega_0 t + \omega_0 \sin \omega_0 t - \frac{\kappa}{m} e^{-\frac{\kappa}{m} t} \right) \right] \quad (6)$$

Для того, чтобы в соотношении (6) взять интеграл по  $t$ , введем интегрирующий параметр  $\gamma$  ( $\gamma \rightarrow 0$ ). Что касается  $X'$  и  $Y'$ , интегралы по ним вычисляются аналитически (в отличие от  $Z'$ ). Пределами интегрирования по  $X'$  берем 0 и  $a$ , по  $Y'$  - 0 и  $b$ . В итоге получим:

$$A(Z; \omega) = \frac{q^2}{m} \int dZ' \left\{ E_0(Z') \frac{m}{\kappa} \left[ \frac{1}{\gamma - i\omega} - \frac{1}{\kappa/m - i\omega} \right] + \frac{E_{10}(Z')}{\frac{\kappa^2}{m^2} + \omega_0^2} \left[ \frac{\kappa/m (\gamma - i\omega)}{\omega_0^2 + (\gamma - i\omega)^2} + \right. \right.$$



$$\begin{aligned}
 & \left. \left. + \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + (\gamma - i\omega)^2} - \frac{\kappa/m}{\kappa/m - i\omega} \right\} \cdot \left\{ (Y-b) \ln \frac{X-a + \sqrt{(X-a)^2 + (Y-b)^2 + (Z-Z'_0)^2}}{X + \sqrt{X^2 + (Y-b)^2 + (Z-Z'_0)^2}} \right. \\
 & - Y \ln \frac{X-a + \sqrt{(X-a)^2 + Y^2 + (Z-Z'_0)^2}}{X + \sqrt{X^2 + Y^2 + (Z-Z'_0)^2}} + a \ln \left| \frac{Y-b}{Y} \right| - (Z-Z'_0) \cdot \\
 & \cdot \left[ \arcsin \frac{-(X-a) \left[ X-a + \sqrt{(X-a)^2 + (Y-b)^2 + (Z-Z'_0)^2} \right] - (Z-Z'_0)^2}{\left| X-a + \sqrt{(X-a)^2 + (Y-b)^2 + (Z-Z'_0)^2} \right| \sqrt{(X-a)^2 + (Z-Z'_0)^2}} \right. \\
 & - \arcsin \frac{-(X-a) \left[ X-a + \sqrt{(X-a)^2 + Y^2 + (Z-Z'_0)^2} \right] - (Z-Z'_0)^2}{\left| X-a + \sqrt{(X-a)^2 + Y^2 + (Z-Z'_0)^2} \right| \sqrt{(X-a)^2 + (Z-Z'_0)^2}} \\
 & - \arcsin \frac{-X \left[ X + \sqrt{X^2 + (Y-b)^2 + (Z-Z'_0)^2} \right] - (Z-Z'_0)^2}{\left| X + \sqrt{X^2 + (Y-b)^2 + (Z-Z'_0)^2} \right| \sqrt{(X-a)^2 + (Z-Z'_0)^2}} + \\
 & \left. \left. + \arcsin \frac{-X \left[ X + \sqrt{X^2 + Y^2 + (Z-Z'_0)^2} \right] - (Z-Z'_0)^2}{\left| X + \sqrt{X^2 + Y^2 + (Z-Z'_0)^2} \right| \sqrt{(X-a)^2 + (Z-Z'_0)^2}} \right] \right\} \quad (7)
 \end{aligned}$$

Оставшийся интеграл по  $Z'$  удобно вычислять численно для конкретных систем. При этом, следует учитывать строение двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности электрода (нижний предел при интегрировании по  $Z'$  определяется толщиной ДЭС), а также вид функций  $E_0(Z')$ ,  $E_{10}(Z')$ .

Теперь рассмотрим случай, когда наблюдение будет происходить на расстоянии гораздо большем, чем перемещение частицы. Тогда Фурье – компонента вектор – потенциала электромагнитного поля в точке  $R_0$ , излучаемого движущейся частицей с зарядом  $q$  и скоростью  $V$ , может быть представлена в виде:

$$A_\omega = \frac{qe^{ikR_0}}{cR_0} \int dt V(Z,t) e^{i(\omega t - kZ(t))} \quad (8)$$

где  $\omega$  - частота,  $k$  - волновой вектор,  $c$  - скорость света в жидкости.

Уравнение движения частицы имеет вид:

$$m \frac{dV(Z,t)}{dt} = qE(Z,t) - \kappa V(Z,t) \quad (9)$$

где  $E(Z,t)$  - потенциал электрического поля,  $m$  - масса частицы,  $\kappa$  - коэффициент трения.

Переписав это уравнение в представлении Фурье по времени, довольно легко найдем Фурье – образы для скорости и координаты:

$$V(Z;\omega) = \frac{q}{\kappa + i\omega m} E(Z;\omega) \quad (10)$$

$$Z(\omega) = \frac{q}{i\omega(\kappa + i\omega m)} E(Z;\omega) \quad (11)$$



Допустим, что на плоско-параллельный электрод подается сигнал с напряженностью электрического поля вида (1). Тогда выражения для скорости (10) и координаты (11) примут вид:

$$V(Z; \omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{q}{\kappa + i\omega m} E_{10}(Z) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (12)$$

$$Z(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{q}{i\omega(\kappa + i\omega m)} E_{10}(Z) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (13)$$

Сделав в этих соотношениях обратное Фурье – преобразование, получаем:

$$V(Z, t) = qE_{10}(Z) \frac{\kappa \cos \omega_0 t + \omega_0 m \sin \omega_0 t}{\kappa^2 + \omega_0^2 m^2} \quad (14)$$

$$Z(t) = qE_{10}(Z) \frac{\kappa \sin \omega_0 t - \omega_0 m \cos \omega_0 t}{\omega_0(\kappa^2 + \omega_0^2 m^2)} \quad (15)$$

Подставив выражения (14) и (15) в формулу (8), после несложных преобразований получим:

$$A_\omega = \frac{q^2 e^{ikR_0}}{2cR_0} \frac{E_{10}(Z)}{\kappa^2 + \omega_0^2 m^2} \cdot \left\{ (\kappa - i\omega_0 m) \int e^{i(\omega + \omega_0)t} \exp \left[ \frac{ikqE_{10}(Z)}{\omega_0(\kappa^2 + \omega_0^2 m^2)} (\omega_0 m \cdot ch(i\omega_0 t) + i\kappa \cdot sh(i\omega_0 t)) \right] dt + (\kappa + i\omega_0 m) \int e^{i(\omega - \omega_0)t} \exp \left[ \frac{ikqE_{10}(Z)}{\omega_0(\kappa^2 + \omega_0^2 m^2)} (\omega_0 m \cdot ch(i\omega_0 t) + i\kappa \cdot sh(i\omega_0 t)) \right] dt \right\} \quad (16)$$

Входящие в (16) два интеграла аналитически берутся в трех частных случаях: а)  $\kappa \ll \omega_0 m$ ; б)  $\kappa = \omega_0 m$ ; в)  $\kappa \gg \omega_0 m$ .

### Модельные результаты.

Ниже, при каждом из этих трех случаев, для Фурье – компоненты вектор – потенциала приводим по два выражения, соответственно при целом и нецелом значениях величины

Случай а):

при целом  $\omega / \omega_0$ :

$$A_\omega(Z) = -\frac{q}{ckR_0} \frac{\omega}{\omega_0} \exp \left[ i \left( kR_0 + \frac{\pi}{2} \frac{\omega}{\omega_0} \right) \right] \left\{ \left[ \pi + 2i \left( \ln \frac{km\alpha}{2} + C_3 \right) - i \left( \sum_{j=1}^p \frac{1}{j} + \sum_{j=1}^{\omega/\omega_0 + p} \frac{1}{j} \right) \right] \cdot \left( \frac{km\alpha}{2} \right)^{\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (\omega/\omega_0 + p)!} - i \left( \frac{km\alpha}{2} \right)^{-\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\omega/\omega_0 - 1} \frac{(\omega/\omega_0 - p - 1)!}{p!} \right\} \left( \frac{km\alpha}{2} \right)^{2p} \quad (17)$$

где  $\alpha \equiv \frac{qE_{10}(Z)}{\omega_0^2 m^2}$ ;  $C_3 \approx 0,577$

при нецелом  $\omega / \omega_0$ :

$$A_\omega(Z) = -i \frac{\pi q}{ckR_0} \exp \left[ i \left( kR_0 - \frac{\pi}{2} \frac{\omega}{\omega_0} \right) \right] \sin^{-1} \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right) \left( \frac{km\alpha}{2} \right)^{2p} \left[ e^{-i\pi \frac{\omega}{\omega_0}} \left( \frac{km\alpha}{2} \right)^{\omega/\omega_0} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (\omega/\omega_0 + p) \Gamma(\omega/\omega_0 + p)} - \left( \frac{km\alpha}{2} \right)^{-\omega/\omega_0} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (-\omega/\omega_0 + p) \Gamma(-\omega/\omega_0 + p)} \right] \quad (18)$$

$$\text{где } \alpha \equiv \frac{qE_{10}(Z)}{\omega_0^2 m^2}.$$

Случай б):

при целом  $\omega/\omega_0$ :

$$A_{\omega}(Z) = \frac{\sqrt{2} \cdot m q}{cR_0} \alpha \frac{\omega}{\omega_0} \exp \left[ i \left( kR_0 + \frac{\pi \omega}{4 \omega_0} \right) \right] \left\{ \left[ 2 \left( \ln \frac{\sqrt{2} k m \alpha}{2} + C_{\gamma} \right) - \sum_{j=1}^p \frac{1}{j} - \sum_{j=1}^{\omega/\omega_0+1} \frac{1}{j} - i\pi \right] \cdot \left( \frac{\sqrt{2} k m \alpha}{2} \right)^{\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (\omega/\omega_0 + p)!} - i \left( \frac{\sqrt{2} k m \alpha}{2} \right)^{-\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\omega/\omega_0-1} \frac{(\omega/\omega_0 - p - 1)!}{p!} \right\} \left( \frac{\sqrt{2} k m \alpha}{2} \right)^{2p} \quad (19)$$

$$\text{где } \alpha \equiv \pi \frac{qE_{10}(Z)}{\omega_0^2 m^2}.$$

при нецелом  $\omega/\omega_0$ :

$$A_{\omega}(Z) = \frac{\sqrt{2} \pi q m}{c k R_0} \alpha \frac{\omega}{\omega_0} \exp \left[ i \left( kR_0 + \frac{\pi \omega}{4 \omega_0} \right) \right] \sin^{-1} \left( \frac{\omega}{\omega_0} \pi \right) \left( \frac{\sqrt{2} k m \alpha}{2} \right)^{2p} \cdot \left[ e^{-i\pi \frac{\omega}{\omega_0}} \left( \frac{\sqrt{2} k m \alpha}{2} \right)^{\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (\omega/\omega_0 + p) \Gamma(\omega/\omega_0 + p)} - \left( \frac{\sqrt{2} k m \alpha}{2} \right)^{-\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (-\omega/\omega_0 + p) \Gamma(-\omega/\omega_0 + p)} \right] \quad (20)$$

$$\text{где } \alpha \equiv \pi \frac{qE_{10}(Z)}{\omega_0^2 m^2}.$$

Случай в):

при целом  $\omega/\omega_0$ :

$$A_{\omega}(Z) = \frac{q}{c k R_0} \frac{\omega}{\omega_0} \exp \left[ i \left( kR_0 + \pi \frac{\omega}{\omega_0} \right) \right] \left\{ \left[ \pi + i 2 \left( \ln \left( -\frac{k \kappa \alpha}{2 \omega_0} \right) + C_{\gamma} \right) - i \left( \sum_{j=1}^p \frac{1}{j} + \sum_{j=1}^{\omega/\omega_0+p} \frac{1}{j} \right) \right] \cdot \left( -\frac{k \kappa \alpha}{2 \omega_0} \right)^{\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (\omega/\omega_0 + p)!} - i \left( -\frac{k \kappa \alpha}{2 \omega_0} \right)^{-\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\omega/\omega_0-1} \frac{(\omega/\omega_0 - p - 1)!}{p!} \right\} \left( -\frac{k \kappa \alpha}{2 \omega_0} \right)^{2p} \quad (21)$$

$$\text{где } \alpha \equiv 2\pi \frac{qE_{10}(Z)}{\kappa^2}.$$

при нецелом  $\omega/\omega_0$ :

$$A_{\omega}(Z) = \frac{i \pi q}{c k R_0} \frac{\omega}{\omega_0} \exp \left[ i \left( kR_0 + \pi \frac{\omega}{\omega_0} \right) \right] \sin^{-1} \left( \frac{\omega}{\omega_0} \pi \right) \left( -\frac{k \kappa \alpha}{2 \omega_0} \right)^{2p} \left[ e^{-i\pi \frac{\omega}{\omega_0}} \left( -\frac{k \kappa \alpha}{2 \omega_0} \right)^{\omega/\omega_0} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (\omega/\omega_0 + p) \Gamma(\omega/\omega_0 + p)} - \left( -\frac{k \kappa \alpha}{2 \omega_0} \right)^{-\omega/\omega_0} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p! (-\omega/\omega_0 + p) \Gamma(-\omega/\omega_0 + p)} \right] \quad (22)$$

$$\text{где } \alpha \equiv 2\pi \frac{qE_{10}(Z)}{\kappa^2}.$$



Как показывают приведенные результаты, общие соотношения для пространственного распределения вектор-потенциала поля излучения электромагнитных волн гетерогенной системой довольно сложные. Заметных упрощений можно достичь, если рассмотреть излучение только на частотах второй, третьей и т.д., гармоник для сред с малым коэффициентом трения (с малой вязкостью). В этом случае теоретические формулы могут быть легко использованы для интерпретации экспериментальных данных [13].

### Заключение.

В работе представлены теоретические основы для нового радиоволнового спектрального метода для изучения гетерогенных систем. Метод основан на регистрации электромагнитного излучения гетерогенной системы в радиоволновом диапазоне частот при одновременном воздействии на систему постоянным и переменным потенциалом.

Получены аналитические выражения для распределения вектор-потенциала электромагнитного поля излучения в гетерогенной системе для различных моделей. Показано, что при определенных соотношениях между частотами внешнего воздействия на систему и излученного сигнала, можно получить достаточно простые выражения, которые нетрудно использовать для обработки экспериментальных данных.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Khatiashvili N.G.* Proceedings of conference «Physical properties of the mineral systems of the earth's interior». Prague, 1985.
2. *Хатиашвили Н.Г., Джaparидзе Дж.И., Чагелишвили В.А.* Электрохимия, 1984, т. 20, с. 1402
3. *Чагелишвили В.А., Хатиашвили Н.Г., Джaparидзе Дж.И.* Электрохимия, 1986, т. 22, с. 70.
4. *Khatiashvili N.G., Perelman M.E.* Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1989, v. 57, 169-177.
5. *Хатиашвили Н.Г., Перельман М.Е.* Сообщения АН Грузии, 1988, т. 129, с.81.
6. *Хатиашвили Н.Г., Перельман М.Е.* Тезисы X юбилейного всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ростов на Дону, 1986.
7. *Japaridze J.I., Damaskin B.B., Khokhashvili M.O., Chagelishvili V.A.* Russian J. of Electrochemistry. 1997, v. 33, p.
8. *Хатиашвили Н.Г.* Электрохимическое излучение при разрушении кристаллов. Мецниереба, Тбилиси, 1990. *Electrochemical radiation when destruction of rocks and crystals.* Metsniereba: Tbilisi, 1990.
9. *Чагелишвили В.А., Хохашвили М.О., Джaparидзе Дж.И.* Электрохимия, 1987, 23, с. 1660.
10. *Дамаскин Б.Б., Джaparидзе Дж.И., Хохашвили М.О.* Электрохимия, 1989, т. 25, с. 979.
11. *Дамаскин Б.Б.* Принципы инструментальных методов изучения электрохимических реакций (Principles of Contemporary Methods of Studying of Electrochemical Reactions). Publishing house of Moscow State University: Moscow, 1965.
12. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. Изд. «Высшая школа», Москва, 1975.
13. *Джaparидзе Дж.И., Марсагишвили Т.А., Мачавариани М.Н., Чагелишвили В.А.* Электрохимия, 2007, №7 (в печати).



## რადიოტალღური დიაპაზონის ელექტრომაგნიტური გამოსხივება ჰეტეროგენულ კონდენსირებულ სისტემაში

თამაზ მარსაგიშვილი, გრიგოლ ტატიშვილი  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

ჰეტეროგენული სისტემების შესასწავლად მოცემულია სისშირის რადიოტალღურ დიაპაზონში ელექტრომაგნიტური გამოსხივების რეგისტრაციაზე დაფუძნებული სპექტრალური მეთოდის თეორიული საფუძვლები. მეტალი-ნსნარის ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ერთდროულად მოდებულა ორი – მუდმივი და სუსტი ცვლადი პოტენციალი. მუდმივი პოტენციალი სიდიდით ახლოსაა რომელიმე იონების ადსორბციის შესაბამის პოტენციალთან, ცვლად პოტენციალს კი მცირე ამპლიტუდა აქვს (2-დან 20-მდე მილივოლტის ფარგლებში) და სისშირე კი რამდენიმე ათეული ჰერციდან რამდენიმე ათეულ კილოჰერცამდეა. სხვადასხვა მოდულების შემთხვევაში მიღებული ანალიზური გამოსახულებები ჰეტეროგენულ სისტემაში გამოსხივების ელექტრომაგნიტური ველის ვექტორ-პოტენციალის განაწილებისათვის.

## ELECTROMAGNETIC RADIATION OF RADIO-WAVE BAND IN HETEROGENEOUS SYSTEMS

Tamaz A. Marsagishvili, Grigol D. Tatishvili  
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

### SUMMARY

Theoretical basis of spectral method for study of heterogeneous systems, based on electromagnetic radiation registration in radio-wave range of frequencies has been presented. Two potentials are applied simultaneously on the interface metal-solution, constant potential and weak alternating potential. Value of constant potential is near to corresponding adsorption potential of some ions, and alternating potential has small amplitude (within the limits from 2 up to 20mV) and frequency from dozens of Hertz up to dozens of kiloHertz. Analytic expressions for distribution of vector-potential of electromagnetic field of radiation in heterogeneous system for different models are obtained.

## К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ВКЛАДОВ АДсорбЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ В УДЕРЖИВАНИЕ $C_5-C_{11}$ АЛКАНОВ В ГАЗО-ЖИДКО-ТВЕРДОФАЗНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Л.Г.Эприкашвили, И.М.Рубашвили, Т.Н.Кордзахия, Н.В.Пирицхалава, М.А.Дзаганя

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили (rubashvili@yahoo.fr)*

Исследовано влияние различных факторов на характер распределения вкладов адсорбции и растворения в удерживание  $C_5-C_{11}$  алканов в газо-жидко-твердофазной хроматографии. Показано, что полярность и молекулярная масса сорбата, природа неподвижной жидкости, степень пропитки со твердого носителя, физико-химические свойства твердого носителя, а также температура нагрева хроматографической колонки оказывают существенное влияние на характер распределения этих вкладов в процесс газо-жидкостной хроматографии.

На ранней стадии газовой хроматографии, при определении параметров удерживания, в частности, удельного удерживаемого объема, в расчет принимались только природа и количество неподвижной жидкости, нанесенной на твердый носитель (ТН) [1].

Однако, в настоящее время, показано, что представление о „чистой“ газо-жидкостной хроматографии, в которой величины удерживания и другие хроматографические параметры определяются лишь свойствами неподвижной жидкости, не является точным. Это связано с тем, что не учитывается полифазность неподвижной жидкой фазы (НЖФ). В газо-жидкостном хроматографическом процессе принимают участие не только две объемные фазы – газ (ГФ) и неподвижная жидкость, но и две межфазные поверхности раздела – ГФ-НЖФ и НЖФ-ТН. На поверхности НЖФ-ТН происходит процесс адсорбции, вносящий определенный вклад в удерживание хроматографируемых соединений [2,3]. Установлено, что вклад адсорбции в удерживание хроматографируемого вещества на поверхности НЖФ-ТН для некоторых систем является весьма существенным, от нескольких процентов до нескольких десятков процентов от общего значения объема удерживания [4]. В ряде случаев вклад адсорбции в процесс хроматографирования значителен даже при высоких степенях пропитки неподвижной жидкостью твердого носителя [5]. Поэтому, при характеристике хроматографических процессов, следует принимать во внимание адсорбционные явления на поверхности твердого носителя.

Целью настоящей работы являлось: 1) показать влияние природы твердого носителя и нагрева хроматографической колонки на характер распределения вкладов адсорбции и растворения в удерживание  $C_5-C_{11}$  алканов; 2) выявить характер распределения вкладов адсорбции и растворения в зависимости от молекулярной массы сорбатов в процессе их хроматографирования на насадочных колонках; 3) определить коэффициент адсорбции на поверхности раздела жидкость-твердое тело и его изменение в зависимости от степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкостью и нагрева хроматографической колонки.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служили два твердых носителя, изготовленные на основе природных диатомитов, наиболее часто используемых в практике газовой хроматографии: Целит-545 (США) и Хроматон N-AW (Чехия) [5,6]. По химическому составу они практически идентичны за исключением высокого содержания окислов железа в Целите-545, что вызывает некоторое повышение его каталитической активности, а Хроматон N-AW характеризуется повышенной адсорбционной емкостью [4]. Также наблюдается



некоторая разность в насыпной плотности, в суммарном объеме пор и их эффективных радиусах. Эффективный радиус пор для Целита-545 равен 3,1 мкм, а для Хроматона N-AW - 6 мкм; общий объем пор соответственно равен 1,88 и 1,4 см<sup>3</sup>/г.

В качестве неподвижной жидкости использовался диметилсиликоновый каучук (универсального назначения), торговой марки SE-30 с молекулярной массой 1·10<sup>6</sup>, с плотностью 0,996 г/см<sup>3</sup>, неполярный, с максимальной рабочей температурой 350<sup>0</sup>С, растворимый в хлороформе, толуоле [7,8]. Сорбатами служили предельные углеводороды нормального строения (пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан). Эксперимент проводился на хроматографе марки ЛХМ-80. Длина хроматографической колонки - 2,85 м, диаметр - 3 мм. Рабочий режим нагрева хроматографической колонки - изотермический: 100<sup>0</sup>С, 120<sup>0</sup>С, 140<sup>0</sup>С. Детектор - катарометр; газом-носителем служил азот, расход которого составлял - 50мл/мин.

Вклады растворения и адсорбции на поверхности раздела НЖФ-ТН в удерживание вышеуказанных органических соединений определялись по следующей формуле:

$$V_g^T = (Г/\rho) + Г_3 S_3 100/\Pi,$$

где  $V_g^T$  - удельный удерживаемый объем (см<sup>3</sup>/г), Т - температура нагрева хроматографической колонки (К), g - масса жидкой фазы (г), Г - коэффициент Генри (см<sup>-1</sup>), ρ - плотность неподвижной жидкости (г/см<sup>3</sup>), Г<sub>3</sub> - коэффициент адсорбции на поверхности раздела НЖФ-ТН (см<sup>-1</sup>), S<sub>3</sub> - удельная поверхность твердого носителя (см<sup>2</sup>/г). Π - степень пропитки (%) твердого носителя неподвижной жидкостью [5]. Первая часть уравнения характеризует вклад растворения (Р), которая может быть найдена с помощью графика, связывающего значения  $V_g^T$  и 100/Π, а вторая - вклад адсорбции (А) в удерживании исследуемых органических соединений. По вышеприведенному уравнению легко может быть рассчитан коэффициент Г<sub>3</sub>.

Определение вкладов растворения и адсорбции при помощи вышеприведенного уравнения легко позволяет подсчитать процентные доли этих вкладов в удерживание исследуемых органических соединений в процессе их хроматографирования.

### Результаты и их обсуждение

В таблицах 1 и 2 приведены результаты измерений показателей, отражающих протекающие на неподвижных фазах процессы адсорбции и растворения, которые вносят определенные вклады в удерживание C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub> алканов. Как видно из данных, эти показатели в значительной мере зависят от молекулярной массы сорбата и степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкостью.

Из данных таблицы 1 видно, что в удерживание отдельных сорбатов на хроматографической колонке, заполненной НЖФ - SE-30, нанесенной на твердый носитель - Целит-545, как следовало ожидать, с увеличением степени пропитки твердого носителя вклад адсорбции (А%) и величина коэффициента адсорбции - (Г<sub>3</sub>) уменьшаются, соответственно возрастает вклад растворения (Р%). Так, для пентана при степени пропитки 5% вклад адсорбции составлял 85% и коэффициент адсорбции - 0,327·10<sup>-4</sup>см<sup>-1</sup>, а при 20%-ной степени пропитки соответственно: 59,4% и 0,28·10<sup>-4</sup>см<sup>-1</sup>.

По всей видимости, при низких степенях пропитки - 5 и 10%, имеет место образование капельно-островного покрытия поверхности твердого носителя, причем, с увеличением степени пропитки должно происходить постепенное образование равномерного слоя неподвижной жидкости, которая в виде тонкой пленки обволакивает поверхность твердого носителя и экранирует его активные центры. При полном покрытии поверхности твердого носителя слоем неподвижной жидкости, вклад адсорбции должен равняться нулю, т.е. будет иметь место „чистая“ газо-жидкостная хроматография. Однако, практически этого не происходит. В процессе хроматографирования, под воздействием адсорбата,

возникает опасность смыва неподвижной жидкости и, так называемое, „оголение“ твердого носителя.

Таб. 1. Влияние степени пропитки на вклады растворения (Р%) и адсорбции (А%) в удерживание алканов и на величину коэффициента адсорбции [ $\Gamma_3$  ( $10^{-4}$  см)] на поверхности раздела НЖФ-ТН(Целит-545)

Сорбат	Показатели	Целит-545			
		Степень пропитки в %			
		5%	10%	15%	20%
Пентан	$\Gamma_3$	0.327	0.310	0.291	0.280
	А%	85.0	74.6	64.5	59.4
	Р%	15.0	25.4	45.5	40.6
Гексан	$\Gamma_3$	0.08	0.07	0.06	0.05
	А%	57.0	38.0	28.0	26.0
	Р%	43.0	62.0	72.0	74.0
Гептан	$\Gamma_3$	0.046	0.045	0.044	0.043
	А%	46.0	36.6	20.8	17.7
	Р%	54.0	63.4	79.2	82.3
Октан	$\Gamma_3$	0.032	0.029	0.027	0.024
	А%	37.3	33.3	15.4	13.8
	Р%	63.7	66.7	84.5	86.2
Нонан	$\Gamma_3$	0.025	0.024	0.023	0.022
	А%	31.2	19.0	12.8	10.0
	Р%	68.8	81.0	87.2	90.0
Декал	$\Gamma_3$	0.015	0.0145	0.0135	0.013
	А%	21.7	11.9	7.5	5.9
	Р%	78.3	88.1	92.5	94.1
Ундекан	$\Gamma_3$	0.0125	0.0123	0.0121	0.0120
	А%	19.0	11.9	7.0	5.3
	Р%	81.0	88.1	93.0	94.7

Таб. 2. Влияние степени пропитки на вклады растворения (Р%) и адсорбции (А%) в удерживании алканов и на величину коэффициента адсорбции [ $\Gamma_3$  ( $10^{-4}$  см)] на поверхности раздела НЖФ-ТН(Хроматон N-AW)

Сорбат	Показатели	Хроматон N-AW			
		Степень пропитки в %			
		5%	10%	15%	20%
Пентан	$\Gamma_3$	0.18	0.17	0.16	0.15
	А%	77.0	60.9	50.0	45.8
	Р%	23.0	39.1	50.0	54.2
Гексан	$\Gamma_3$	0.051	0.04	0.03	0.028
	А%	46.5	33.5	23.0	20.6
	Р%	54.5	66.5	77.0	79.4
Гептан	$\Gamma_3$	0.036	0.035	0.034	0.033
	А%	44.4	25.3	13.3	11.0
	Р%	55.6	74.7	86.7	89.0
Октан	$\Gamma_3$	0.027	0.026	0.025	0.024
	А%	37.0	22.63	13.0	10.4
	Р%	63.0	77.4	87.0	89.6
Нонан	$\Gamma_3$	0.014	0.0138	0.0135	0.0132
	А%	19.5	15.0	7.6	6.4
	Р%	80.5	85.0	92.4	93.6
Декал	$\Gamma_3$	0.012	0.011	0.0095	0.009
	А%	16.0	9.8	5.6	5.2
	Р%	84.0	90.2	94.4	94.6
Ундекан	$\Gamma_3$	0.0096	0.0094	0.0086	0.0085
	А%	14.7	8.0	5.0	4.0
	Р%	85.3	92.0	95.0	96.0

В процессе хроматографирования, при наличии в смеси двух соединений различной полярности, с активной поверхности твердого носителя может происходить вытеснение менее полярного (например неподвижной жидкости, которая в данном случае неполярна) соединения, даже соединениями, с меньшей молекулярной массой, если последние обладают достаточной полярностью, что в конечном итоге, способствует переходу сплошного покрытия твердого носителя в островно-капельное [9].

Полярность алканов мала и они, фактически, не нарушают структуру тонкого слоя неподвижной жидкости на поверхности твердого носителя и поэтому при большей степени пропитки жидкой фазой этот процесс может быть незначительным. Из вышеизложенного следует, что на поверхности раздела НЖФ-ТН ослабление адсорбционного взаимодействия вызывает уменьшение вклада адсорбции и величины коэффициента адсорбции, соответственно, возрастает вклад растворения при увеличении степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкостью.

Из данных таблицы 1 видно, что в гомологическом ряду алканов вклад адсорбции (А%) и величина коэффициента адсорбции ( $\Gamma_3$ ) уменьшаются с возрастанием молекулярной массы сорбата. Например, для ундекана, который имеет самую высокую молекулярную массу среди исследуемых сорбатов, при возрастании степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкостью в интервале 5-20%, вклад адсорбции (А%) и величина коэффициента адсорбции ( $\Gamma_3$ ) уменьшаются от 19% до 5% и от  $0,0125 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $0,0120 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  соответственно, а для декана эти показатели сравнительно меньше. Это объясняется тем, что с увеличением молекулярной массы подвижность молекул сорбатов и их способность быстро проникать в неподвижную фазу уменьшается.

В таблице 2 представлены аналогичные данные, что и в таблице 1, но отражающие влияние природы твердого носителя Хроматона N-AW, на процесс хроматографирования. Из данных этой таблицы явствует, что для всех алканов доля вклада адсорбции (А%) в их удерживание в процессе хроматографирования и величины коэффициентов адсорбции ( $\Gamma_3$ ) понижены, по сравнению с данными, полученными, при использовании твердого носителя - Целита-545. Так, при степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкостью - 5% доля вклада адсорбции (А%) в удерживание пентана и величина коэффициента адсорбции ( $\Gamma_3$ ) составляют 77% и  $0,18 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  соответственно, при степени же пропитки 20% - 46% и  $0,15 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Повидимому, это связано с большей адсорбционной емкостью Хроматон N-AW [4], которой способен сильнее удерживать на своей поверхности неподвижную жидкость, не позволяя „оголяться“ твердому носителю в такой мере, как это происходит в случае - Целита-545.

Из рисунков 1 и 2 видно, что с повышением температуры нагрева хроматографической колонки ( $140^\circ\text{C}$ ) вышеуказанные процессы активизируются, вследствие чего, роль вклада адсорбции в удерживании сорбатов и величина коэффициента адсорбции возрастают. Так, при повышении температуры нагрева хроматографической колонки в интервале  $100^\circ\text{C}$ - $140^\circ\text{C}$ , при 5%-ной степени пропитки твердого носителя - Целита-545 неподвижной жидкостью, вклад адсорбции (А%) в удерживание гексана и величина коэффициента адсорбции ( $\Gamma_3$ ) увеличиваются от 57% до 72% и от  $0,080 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $0,135 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  соответственно; в случае гептана - от 46% до 62% и от  $0,046 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $0,082 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , а для октана - от 39% до 51% и от  $0,034 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $0,059 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . При 20%-ной степени пропитки вклад адсорбции (А%) в удерживание гексана и величина коэффициента адсорбции ( $\Gamma_3$ ) увеличиваются от 26% до 41% и от  $0,05 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $0,119 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  соответственно, в случае гептана - от 18% до 26% и  $0,043 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $0,078 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , а для октана - от 15% до 39% и от  $0,029 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  до  $0,055 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Аналогично, на твердом носителе - Хроматон N-AW при повышении температуры нагрева хроматографической колонки в интервале  $100^\circ\text{C}$ - $140^\circ\text{C}$  наблюдается тенденция



возрастания вклада адсорбции в удерживании сорбата и величины коэффициента адсорбции, но эти показатели в сравнении с Целитом-545 понижены, что объясняется большей адсорбционной емкостью Хроматона N-AW, который способен сильно удерживать тонкий равномерный слой неподвижной жидкости, не вызывая значительного смыва ее с поверхности. Повидимому, повышение температуры нагрева колонки вызывает уменьшение вязкости неподвижной жидкости и увеличение проникающей способности сорбата в неподвижную жидкость. С повышением температуры процесс "оголения" более активизируется на поверхности твердого носителя Целит-545 по сравнению с Хроматоном N-AW.

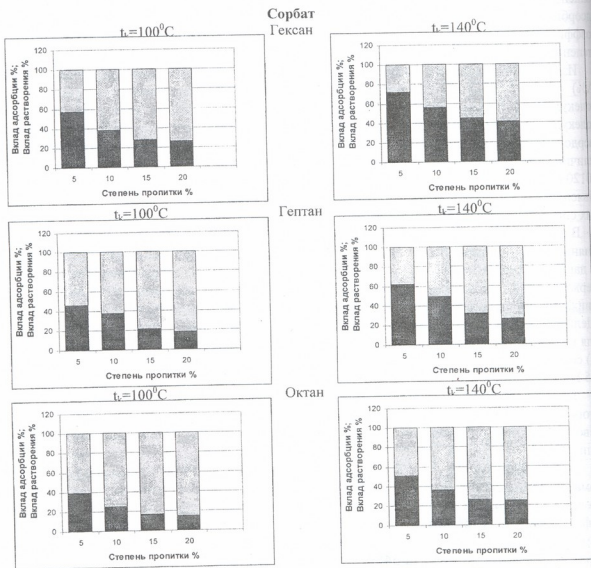


Рис. 1. Изменение распределения вкладов адсорбции и растворения в удерживании сорбатов в зависимости от их молекулярной массы и температуры нагрева хроматографической колонки.

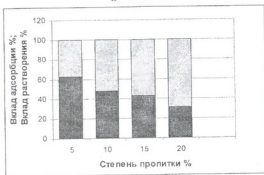
Неподвижная жидкость - SE-30, твердый носитель - Целит-545.

■ - вклад адсорбции, %    □ - вклад растворения, %



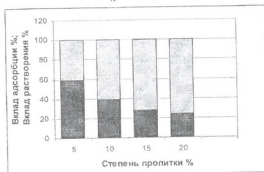
### Сорбат Гексан

 $t_k=100^{\circ}\text{C}$ 

 $t_k=140^{\circ}\text{C}$ 


### Гептан

 $t_k=100^{\circ}\text{C}$ 

 $t_k=140^{\circ}\text{C}$ 


### Октан

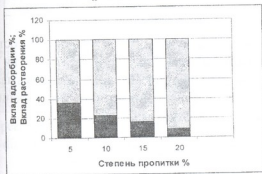
 $t_k=100^{\circ}\text{C}$ 

 $t_k=140^{\circ}\text{C}$ 


Рис. 2. Изменение распределения вкладов адсорбции и растворения в удерживании сорбатов в зависимости от их молекулярной массы и температуры нагрева хроматографической колонки.

Неподвижная жидкость - SE-30, твердый носитель - Хроматон N-AW.

■ - вклад адсорбции, %    □ - вклад растворения, %

В таблицах 3 и 4 показано влияние трех факторов: молекулярной массы сорбата, степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкостью и температуры нагрева хроматографической колонки на величины коэффициента адсорбции ( $\Gamma_2$ ) на поверхности раздела НЖФ-ТН.

Tab. 3. Изменение величины коэффициента адсорбции  $[Г_3 (10^{-4} \text{см})]$  в зависимости от молекулярной массы сорбата, степени пропитки неподвижной жидкостью твердого носителя и температуры нагрева хроматографической колонки  
Неподвижная жидкость - SE-30, твердый носитель - Целит-545

Сорбат	Температура нагрева колонки	Степень пропитки в %			
		5	10	15	20
Гексан	100°C	0.080	0.071	0.060	0.050
	140°C	0.135	0.128	0.122	0.119
Гептан	100°C	0.046	0.045	0.044	0.043
	140°C	0.082	0.080	0.080	0.078
Октан	100°C	0.034	0.033	0.032	0.029
	140°C	0.059	0.057	0.056	0.055

Tab. 4. Изменение величины коэффициента адсорбции  $[Г_3 (10^{-4} \text{см})]$  в зависимости от молекулярной массы сорбата, степени пропитки неподвижной жидкостью твердого носителя и температуры нагрева хроматографической колонки  
Неподвижная жидкость - SE-30, твердый носитель - Хроматон N-AW

Сорбат	Температура нагрева колонки	Степень пропитки в %			
		5	10	15	20
Гексан	100°C	0.051	0.040	0.030	0.028
	140°C	0.097	0.075	0.067	0.064
Гептан	100°C	0.036	0.035	0.034	0.033
	140°C	0.065	0.063	0.060	0.059
Октан	100°C	0.031	0.028	0.026	0.024
	140°C	0.045	0.043	0.041	0.040

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что полярность и молекулярная масса сорбата, природа неподвижной жидкости, степень пропитки ею твердого носителя и температура нагрева хроматографической колонки оказывают существенное влияние на характер распределения вкладов адсорбции и растворения в удерживании алканов в процессах газо-жидкостной хроматографии.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Ногаре С.Д., Джувет Р.С.* Газо-жидкостная хроматография. Ленинград: Недра, 1966. 420 с.
2. *Березкин В.Г.* Адсорбционные явления в газо(жидко-твёрдо)фазной хроматографии. Успехи хроматографии. Москва: Наука, 1972. 225 с.
3. *Березкин В.Г.* Газо-жидко-твёрдофазная хроматография. Москва: Химия, 1986. 112 с.
4. *Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И.* Твёрдые носители в газовой хроматографии. Москва: Химия, 1975. 200 с.
5. *Вигдергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. Москва: Химия, 1978. 247 с.
6. *Сакодынский К.И., Бражников В.В. и др.* Аналитическая хроматография. Москва: Химия, 1993. 464 с.
7. *Король А.Н.* Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии. Москва: Химия, 1985. 240 с.



8. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. Москва: Мир, 1976. 200 с.
9. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. Москва: Мир, 1988, т.1 . 479 с.

### აირ-თხევად-მყარფაზურ ქრომატოგრაფიაში აღსორბციისა და გახსნის წვლილის განაწილება C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> ალკანების შეკავებაში

ლუბა ეპრიკაშვილი, იმედა რუბაშვილი, თეიმურაზ კორძახია, ნინო ფირცხალავა, მაია ძაგანია  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი (rubashvili@yahoo.fr)

#### რეზიუმე

დადგენილია, რომ აირ-თხევად-მყარფაზურ ქრომატოგრაფიაში C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> ალკანების შეკავებაში აღსორბციისა და გახსნის წვლილის განაწილების ხასიათზე ადგილი აქვს სხვადასხვა ფაქტორის გავლენას. სორბატის პოლარობა და მოლეკულური მასა, უძრავი თხევადი ფაზის ბუნება, მისი მყარ საჩუქრზე დაფენის ხარისხი, ასევე ქრომატოგრაფიული სვეტის ტემპერატურა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის პროცესში არსებით გავლენას ახდენს აღსორბციისა და გახსნის წვლილის განაწილების ხასიათზე.

### DISTRIBUTION OF CONTRIBUTIONS OF ADSORPTION AND DISSOLVING TO RETENTION OF C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> ALKANES IN GAS-LIQUID-SOLID-PHASE CHROMATOGRAPHY

Luba Eprikashvili, Imeda Rubashvili, Teimuraz Kordzakhia, Nino Pirskhalava, Maia Dzagania  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry (rubashvili@yahoo.fr)

#### SUMMARY

The influence of different factors on the distribution character of contributions of adsorption and dissolving to retention of C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> alkanes in the gas-liquid-solid-phase chromatography has been studied. It has been shown that polarity and molecular mass of the sorbate, the nature of stationary phase, the rate of impregnation of the solid support and its physical and chemical properties, as well as the temperature of chromatographic column have an essential influence on the distribution character of above-mentioned contributions.

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПРИРОДНОГО АСКАНГЕЛЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

Е.Ш.Салуквадзе, Л.К.Джапаридзе, Ц.С.Габелия, Л.Д.Кашиа, Т.К.Квернадзе, С.Л.Уроталдзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

В последнее время возрастающий научный и практический интерес вызывают органопроизводные дисперсные минералы, которые успешно могут быть использованы в создании дешевых и эффективных наполнителей для полимерных и герметических изделий, загустителей селективных сорбентов для медицины и других областях [1].

**Экспериментальная часть**

Целью настоящей работы является изучение процессов органофилизации природного аскангеля в отходах нефтепереработки. Ввиду трудностей, возникающих при изучении механизма органофилизации аскангеля со сложной смесью углеводородов, проводилось исследование модельных систем. Для моделирования были использованы индивидуальные органические вещества – карбоновые кислоты, углеводороды и нормальные спирты. Природа взаимодействия органических веществ с поверхностью аскангеля была изучена с помощью метода ИК-спектроскопии, а также рентгенографического и термографического анализа. Физико-химическими методами было изучено структурообразование аскангеля в органических средах.

Органопроизводные природного аскангеля получали растиранием глины в органической среде в шаровой мельнице при добавлении гидрофобизирующего реагента – октадециламина –  $C_{18}H_{37}NH_2$  (1% по объему). Октадециламин, при адсорбции на отрицательно заряженной поверхности частиц минерала, не проникает в межслойное пространство и не блокирует обменные центры, обусловленные изоморфизмом в кристаллической решетке [2].

**Результаты и их обсуждение**

В таблице 1 представлены экспериментальные данные некоторых физико-химических свойств органофильных образцов аскангеля.

Набухаемость частиц аскангеля в органических средах является одним из важных факторов для образования пространственных тиксотропных структур. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что набухаемость аскангеля в органических средах, наряду коллоидно-химической природы минерала, зависит от свойств органических веществ, в частности от наличия дипольного момента, строения и размеров их молекул. Анализ результатов по теплотам смачивания аскангеля в органических средах и их структурообразующих способностей показал, что между данными характеристиками не существует четко выраженной зависимости.

Наибольшие величины теплоты смачивания –  $Q$ , наблюдаются при смачивании аскангеля короткоцепочными гомологами спиртов. С увеличением длины их цепей, теплота смачивания поверхности аскангеля уменьшается, тем не менее, наиболее устойчивые и прочные пространственные структуры образует аскангель в среде длинноцепочных спиртов. Решающее значение при этом принадлежит сольватации дисперсных частиц. В случае использования спиртов, как дисперсной среды суспензии, устойчивость вторичных структур зависит от длины углеводородного радикала и

содержания ОН–групп. Рост взаимодействия между частицами приводит к упрочению пространственной структуры.

Таб. 1. Гидрофобизация природного аскангеля в органических средах (20°C)

Органическое вещество	Молекулярная масса	Диэлектрическая постоянная	Дипольный момент	Набухаемость, мг/г	Предел набухаемости, мин	Теплота смачивания, Дж/г	Критическая концентрация структурообразования, %	Коэффициент миксотропии, Кг
Бутиловый спирт	74,12	17,70	1,68	0,56	30,00	0,08	20,00	0,56
Гептиловый спирт	116,21	11,10	1,60	0,72	100,00	0,07	15,00	0,66
Дециловый спирт	158,28	7,6	1,60	0,87	600,00	0,06	10,00	0,71
Этиленгликоль	62,10	41,2	2,28	0,65	35,00	0,14	10,00	0,75
Глицерин	92,09	56,2	2,56	0,42	8,60	0,85	10,00	0,78
Циклогексан	84,20	2,02	0	0,10	20,00	0,009	*	*
Гексан	86,00	1,92	0	0,07	25,00	0,32	*	*
Муравьиная кислота	46,03	57,90	1,35	0,89	30,00	*	17,00	0,62
Уксусная кислота	60,00	6,15	0,83	0,74	40,00	*	18,00	0,58
Масляная кислота	88,10	2,99	0,63	0,60	60,00	*	20,00	0,52
Вода**	18,00	80,40	1,84	0,97	20,00	0,12	5,00	3,20

\* – система нестабильна.

\*\* – для сравнения.

В отличие от спиртов, в средах органических кислот, с увеличением молекулярной массы, оптимальная концентрация структурообразования твердой фазы повышается до 20% и склонность к структурообразованию дисперсии уменьшается. По всей видимости, в этом случае необходимо учитывать различную силу водородной связи в спиртах и кислотах, природу адсорбционного слоя, сформированного на поверхность аскангеля этими веществами [3,4].

С целью оценки результатов модифицирования поверхности аскангеля органическими веществами были проведены ИК-спектральное и дериватографическое исследования. ИК-спектры были сняты на спектрофотометре UR-20 в области 4000-700  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах модифицированного спиртами аскангеля (дециловый спирт, этиленгликоль, глицерин) появляются новые полосы поглощения с максимумами при 1200  $\text{см}^{-1}$  и 1480  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие органическим радикалам.

По всей видимости, происходит химическое взаимодействие спиртов с ненасыщенными атомами кремния, или с обменными катионами поверхности аскангеля, с образованием эфироподобных соединений типа Si-O-R или Me-O-R, где Me – обменный катион [5]. При модифицировании поверхности аскангеля спиртами и кислотами в ИК-спектре наблюдается усиление интенсивности антисимметричных и симметричных валентных колебаний C-H метильных групп в области 2870  $\text{см}^{-1}$  и 2950  $\text{см}^{-1}$ .

Отсутствие широкой полосы с максимумом при 3500  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к молекулам межплоскостной воды, и появление новых полос в области 2800-3000  $\text{см}^{-1}$  и 1480  $\text{см}^{-1}$ , позволяют сделать предположение о возможности проникновения спиртов и кислот в межплоскостное пространство аскангеля.

Это предположение подтверждается данными рентгенографического анализа, приведенными в таблице 2. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре "ДРОН - 2", с медным отфильтрованным излучением.

Tab. 2. Межслоистые расстояния ( $d_{001}$  нм) для аскангеля, обработанного органическими веществами

Образец	$d_{001}$ нм
Исходный аскангель	1,25
Аскангель, обработанный масляной кислотой	1,35
Аскангель с дециловым спиртом	2,04 3,20
Аскангель с этиленгликолем	1,95 3,10
Аскангель с глицерином	1,98 3,15
Аскангель с гептиловым спиртом	1,62 3,00

Молекулы децилового и гептилового спиртов, а также этиленгликоля и глицерина, проникая в межслоевые пространства аскангеля, дают дополнительные базальные рефлексы 3,20; 3,10; 3,15; 3,00 нм. Возможно, это связано с более упорядоченным расположением молекул органических соединений в межслоевом пространстве аскангеля.

Термографические исследования исходных и органофильных образцов аскангеля были проведены на дериватографе фирмы Паулик-Паулик-Эрдей OD-100, в температурном интервале 20-1000<sup>0</sup>С, при скорости нагрева 10<sup>0</sup>/мин. В таблице 3 приведены термографические данные природного аскангеля и его органопроизводных.

Tab. 3. Термографические данные природного аскангеля и его органопроизводных образцов

Образцы	Общая потеря массы, масс. %	I Эндотермический эффект			II Эндотермический эффект			III Эндотермический эффект		Экзотермический эффект		
		Температурный интервал, <sup>0</sup> С	Пик эффекта, <sup>0</sup> С	Потеря массы, масс. %	Температурный интервал, <sup>0</sup> С	Пик эффекта, <sup>0</sup> С	Потеря массы, масс. %	Температурный интервал, <sup>0</sup> С	Пик эффекта, <sup>0</sup> С	Температурный интервал, <sup>0</sup> С	Пик эффекта, <sup>0</sup> С	Потеря массы, масс. %
Природный аскангель	16,67	70-210	130	10,14	620-690	640	6,52	780-900	870	-	-	-
Суспензия аскангеля в дециловом спирте	21,67	40-170	100	3,83	-	-	-	840-900	880	220-690	380	15,84
Суспензия в этиленгликоле	29,96	40-160	90	4,04	-	-	-	780-900	840	280-680-320	420	24,91
Суспензия в глицерине	30,15	50-190	100	4,41	-	-	-	780-900	850	280-700-310	470	25,74
Без ОДА в глицерине	26,95	40-180	100	7,09	620-700	640	2,84	740-900	835	270-600	380	17,02

Известно, что термограммы глинистых минералов, например – монтмориллонита, характеризуются тремя эндотермическими эффектами при  $70-300^{\circ}\text{C}$  (потеря адсорбированной воды и воды гидратации обменных катионов),  $600-700^{\circ}\text{C}$  (дегидроксилирование октаэдрического слоя) и  $800-900^{\circ}\text{C}$  (разрушение кристаллической решетки минерала).

На термограммах органофильных образцов аскангеля фиксируется смещение первого эндотермического эффекта ( $70-210^{\circ}\text{C}$ ) в сторону более низких температур ( $40-190^{\circ}\text{C}$ ), что свидетельствует об ослаблении связи молекул воды с поверхностью минерала и о возможном ее вытеснении молекулами органических веществ, различным образом связанных с аскангелем.

Из таблицы 3 видно, что у органопроизводного аскангеля отсутствует второй эндозэффект, что очевидно связано с перекрыванием этой области интенсивным экзозэффектом (температурный интервал  $220-700^{\circ}\text{C}$ ). Проявление экзозэффекта на термограммах органофильных образцов аскангеля можно объяснить окислением и дальнейшим выгоранием органической составляющей.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Хорошо выявленные адсорбционные свойства и реакционная активность аскангеля обуславливают возможность получения устойчивых органофильных систем, характеризующихся определенными структурно-механическими свойствами.
2. Установлена оптимальная концентрация структурообразования в различных органических средах. Эта величина изменяется с ростом молекулярной массы органических спиртов и кислот.
3. Набухание частиц аскангеля в органических средах является одним из важных факторов для образования пространственной тиксотропной структуры в этих же средах. Способность аскангеля к набуханию зависит от строения органических веществ и, прежде всего, от величины их дипольного момента.
4. Исследована теплота смачивания частиц аскангеля различными органическими веществами. Не обнаружено четко выраженной зависимости между значениями теплот смачивания и структурообразования в этих же средах.
5. В органофилизации аскангеля определяющее влияние оказывают природа дисперсионной среды, ориентация и характер взаимодействия органических молекул с поверхностью глинистых частиц.
6. Методом ИК-спектроскопии установлено, что характер адсорбции органических веществ на поверхности аскангеля определяется природой существующих на его поверхности активных центров.

#### ЎҚИТИЛМАЛАР – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Кобахидзе Е.И. Салуквадзе Е.Ш. Порчхидзе Ц.В. А.с. 1004415 (СССР). Вулканизация резиновая смесь. публ. Б.И. – 1983, №10.
2. Овчаренко Ф.Д. Успехи коллоидной химии. Ташкент, изд. "Фан", Узбекской ССР, 1987, с. 41-46.
3. Кручликий Н.Н. Очерки по физико-химической механике. Киев, Наукова думка, 1998, с. 31-44.
4. Баран А.А, Духин С.С Устойчивость дисперсных систем. /Коллоидный журнал/, 1991, т. 53 вып. 4, с. 775-778.
5. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси, 1988, с. 221.



## ბუნებრივი ასკანგელის ორგანოფილიზაცია ორგანულ არეალში

ეთერ სალუქვაძე, ლეილა ჯაფარიძე, ციალა გაბელია, ლილი კაშია, თამარ კვერნაძე,  
სპარტაკ უროტაძე  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

ბუნებრივი ასკანგელის ორგანოწარმოებული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის ანალიზის შედეგად დადგენილია, რომ ორგანული ნივთიერებების ადსორბცია ასკანგელის ზედაპირზე განისაზღვრება მინერალის ზედაპირზე არსებული აქტიური ცენტრების ბუნებით, ადსორბირებული ნივთიერებების ქიმიური, გეომეტრიული აგებულებით, პოლარობით და მოლეკულების სივრცითი კონფიგურაციით. სპირტები და ორგანული მჟავები აღწევენ მინერალის ფენებს შორის სივრცეში და იწვევენ მის გაფართოებას 1,25-დან 2,04 ნანომეტრამდე. სავარაუდოა, რომ ასკანგელის ორგანოწარმოებულ ნაერთებში ისინი ძირითადად იმყოფებიან ასოცირებულ მდგომარეობაში.

## ORGANOPHILLIZATION OF NATURAL ASKANGEL IN ORGANIC AREAS

Eter Salukvadze, Leila Japaridze, Tsiala Gabelia, Lili Kashia, Tamar Kvernadze,  
Spartak Urotadze  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

### SUMMARY

As a result of research of physical and chemical properties of organic derivatives of natural ascangel it was found that sorption of organic substances on the ascangel surface is determined by the nature of active centers presented on a surface of the mineral, as well as by chemical composition, structure, and space configuration of adsorbed molecules. Alcohols and organic acids reach through the layers of mineral and cause widening of the interlayer distance from 1.25 to 2.04 nanometers. It is supposed, that in ascangel organic derivatives such molecules mainly are associated.



## КАРБОНИЗИРОВАННЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОБОГАЩЕННОГО АСКАНГЕЛЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

Ц.С.Габелия, Л.К.Джапаридзе, Е.Ш.Салуквадзе, Л.Д.Кашиа, Н.А.Осипова, С.Л.Уротадзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

Высокая адсорбционная и реакционная способность природных алюмосиликатных дисперсных систем к органическим соединениям благоприятствуют созданию новых органоминеральных сорбентов и наполнителей для полимерных композиционных материалов практического назначения [1-3].

В данной работе была поставлена задача разработать метод карбонизации аскангеля в углеводах и показать возможность применения карбонизированного аскангеля в качестве медицинского препарата.

### Экспериментальная часть

Карбонизированные образцы получались методом термической обработки высокодисперсной фракции аскангеля – т.н. обогащенного аскангеля в углеводах – в глюкозе и мелассе (отход сахарного производства, который содержит 50% сахарозы, 4% рафинозы а также различные безазотные и азотосодержащие примеси).

Смесь обогащенного аскангеля и углеводов в различных соотношениях подвергались термической обработке в фарфоровых тиглях до достижения постоянного веса карбонизированного объекта. Эффект карбонизации проявляется с температуры 250 °С . Продолжительность процесса зависит от величины температуры. В частности, при температуре 250 °С требуется 10-12 часов, а при 500 °С – 5 часов.

В таблице 1 приведены результаты исследования коллоидно-химических свойств обогащенного аскангеля, карбонизированного в углеводах при 250 °С.

Таб. 1. Коллоидно- химические свойства карбонизированных образцов обогащенного при 250°С аскангеля

Образец	рН 1%-ой суспензии, при 20 °С	Электро-кинетический потенциал, мВ	Общая обменная емкость, г-экв/100г. адсорбента	Состав	
				С, %	Н, %
Модификатор глюкоза (40%)	5,75	106,0	82,62		
Модификатор глюкоза (60%)	5,75	82,0	73,45		
Модификатор меласса (40%)	6,00	98,0	78,00	9,86	0,64
Обогащенный аскангель (контрольный)	9,50	127,0	93,72	-	0,25

Образец	Адсорбция электролитов, %							
	Анионы			Катионы				
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
Модификатор глюкоза (40%)	2,76	3,15	5,21	-	-	-	-	-
Модификатор глюкоза (60%)	5,47	9,55	11,52	39,00	8,50	5,00	34,45	43,00
Модификатор меласса (40%)	3,74	6,47	7,93	38,00	15,00	4,50	28,00	38,00
Обогащенный аскангель (контрольный)	2,10	3,00	4,70	-	-	-	-	-

Обменная емкость исходного и карбонизированных образцов изучалась классическим методом по Гедройцу [4]. Емкость сорбции электролитов измерялись аналитическими и потенциометрическими методами. Электрокинетический потенциал в водных суспензиях (1%) исследуемых образцов был рассчитан по формуле Гельмгольца – Смолуховского катафоретическим методом пользуясь прибором Рабиновича - Фодимана. Степень карбонизации была охарактеризована количественным определением водорода и углерода на поверхности карбонизированного аскангеля. Исследования были проведены на анализаторе CNH чешского производства.

Пористая структура природного, обогащенного и карбонизированного образцов аскангеля была изучена ртутнопорометрическим методом на порометре ПА-3М-1, который состоит из порометров низкого (0,101 МПа) и высокого (253 МПа) давления, что дает возможность исследовать эквивалентные радиусы пор в интервале от 3,1 до 20000 нм (таб. 2,3).

Таб. 2. Распределение объема пор ( $V$ , см<sup>3</sup>/г) образцов аскангеля по интервалам эквивалентных радиусов

Интервал эквивалентных радиусов, нм	Природный	Обогащенный	Карбонизированный глюкозой при 250 °C
20000-500	0,003	0,004	0,134
500-80	0,065	0,052	0,071
80-20	0,027	0,041	0,037
20-10	0,018	0,019	0,042
10-301	0,056	0,046	0,055
$V$ , см <sup>3</sup> /г	0,169	0,162	0,339

Таб. 3. Распределение удельных поверхностей пор ( $S$ , м<sup>2</sup>/г) образцов аскангеля по интервалам эквивалентных радиусов

Интервал эквивалентных радиусов нм,	Природный	Обогащенный	Карбонизированный глюкозой при 250 °C
20000-1230	0,00	0,00	0,07
1230-123	0,49	0,31	0,51
123-12,3	3,77	4,14	6,03
12,3-4,9	9,19	8,98	8,98
4,9-3,1	10,00	8,00	12,50
$S$ м <sup>2</sup> /г	23,44	21,70	28,03

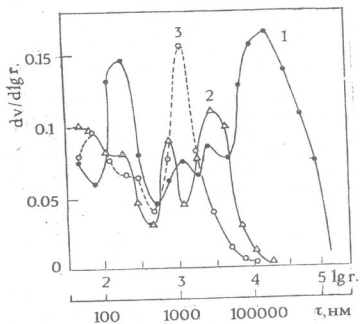
### Обсуждение полученных результатов

Анализ данных коллоидно-химических свойств образцов обогащенного аскангеля, карбонизированных углеводами (таблица 1), показывает, что при карбонизации обменная емкость адсорбента уменьшается незначительно, однако карбонизированные образцы сохраняют довольно высокую ионообменную способность. Как ожидалось, понизился электрокинетический потенциал от 127 мВ до 106 мВ, что, по всей видимости, можно объяснить сжатием диффузного слоя на границе раздела фаз суспензии.

Данные сорбционной способности исследуемых образцов показывают, что карбонизированные образцы характеризуются высокой сорбционной способностью к электролитам. Величина адсорбции анионов на поверхности карбонизированных образцов убывает в следующем ряду:  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ , адсорбции катионов – в ряду:  $\text{Ba}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Особого внимания заслуживает высокий показатель адсорбции такого тяжелого металла, как барий.

На основе ртутнопорометрических исследований показано, что процесс карбонизации обогащенного аскангеля в глюкозе сопровождается существенными изменениями в пористой структуре поверхности глинистых частиц (таблицы 2 и 3). Карбонизированный аскангель характеризуется более развитой системой пор, чем исходные образцы. Суммарная пористость природного аскангеля составляет  $0,169 \text{ см}^3/\text{г}$ ., обогащенного –  $0,162 \text{ см}^3/\text{г}$ ., карбонизированного –  $0,339 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Дифференциальные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам показали, что карбонизированный образец характеризуется наиболее широким диапазоном в области макропор – от 1000 до 10000 нм, с максимумом 1500 нм и мезопор – от 4,0 до 30 нм, с максимумом 16 нм. (рисунок 1).



რს. 1. დიფერენციალური კრუვის რეპრეზენტაცია პორების რაიონების მიხედვით ასკანგელის ნიმუშების: 1 – კარბონიზირებული, 2 – ბუნებრივი, 3 – ბოგატებული

Величины удельной поверхности исследуемых образцов выражается от 21,7 до  $28,03 \text{ м}^2/\text{г}$  (таблица 3). Наибольшая поверхность приходится на мезопоры с размером 3,1-10,0 нм.

С целью испытания карбонизированного аскангеля в качестве адсорбента в клинических условиях были подготовлены образцы в виде мелких гранул. Карбонизация проводилась при 400-500°C. Высокая температура обеспечивает механическую прочность и устойчивость к набуханию гранул карбонизированного аскангеля.

Образцы карбонизированного аскангеля были испытаны в отделении нефрологии Института урологии им. А.Цулукидзе. Исследованию подвергалась асцитическая жидкость больного. В таблице 4 приведены данные о содержания остаточного азота, креатинина, натрия и калия в асцитической жидкости до и после пропускания жидкости через карбонизированный аскангель.

Tab. 3. Распределение удельных поверхностей пор ( $S, \text{m}^2/\text{г}$ ) образцов аскангеля по интервалам эквивалентных радиусов

Адсорбированное вещество	Начальная концентрация ммол/л	Конечная концентрация ммол/л
Остаточный азот	120,00	114,00
Креатинин	1,20	0,60
Na <sup>+</sup>	142,30	142,00
K <sup>+</sup>	5,50	2,50

Клинические испытания показали, что на поверхности этого сорбента хорошо сорбируется креатинин и K ионы, содержание которых после адсорбции уменьшается в два раза.

**Выводы**

Для направленного регулирования физико-химических свойств аскангеля разработан метод гидрофобизации поверхностей глинистых частиц путем их термической карбонизации. При карбонизации поверхность частиц аскангеля покрываются продуктами термической деструкции углеводов, структура которого сажеподобная и содержит 9,8-4,4 % углерода.

Карбонизированные образцы сохраняют довольно высокую ионообменную и сорбционную (по электролитам) способность.

Установлено, что при карбонизации обогащенного аскангеля значительно увеличивается объем вторичных пор с возрастанием переходных, особенно макропор.

Результаты клинических испытаний указывает на целесообразность получения карбонизированных адсорбентов аскангеля, а также возможность их применения в медицине.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Кобахидзе Е.И. и др.* Нефтяное хозяйство. 1986, № 11, с. 61.
2. *Цицишвили Г.В. и др.* Сообщения АН Грузии, 1993, т. 147, № 2, с. 23-27.
3. *კობახიძე ე. და სხვ.* საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2001, №1-2, ტ. 27, გვ. 122-126.
4. *Гедройц К.* Химический анализ почвы. Москва-Ленинград: Селхозгиз, 1935, с. 205.

**გამდიდრებული ასკანგელის კარბონიზირებული მოდიფიკაციების მიღება მათი მემდინაში ბამოქენების მიხედვით**

ციალა გაბელია, ლეილა ჯაფარიძე, ეთერ სალუკვაძე, ლილი კაშია, ნანა ოსიპოვა,  
 სპარტაკ უროტაძე  
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

ნაშრომში წარმოდგენილია ახალი სახის სამედიცინო დანიშნულების სორბენტების მიღების, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლის და კლინიკურ პირობებში გამოცდის შედეგები. ასკანგელის კარბონიზირებული მოდიფიკაციები მიიღებოდა გამდიდრებული ასკანგელის ნაშრომულში (გლუკოზა, მელასა) თერმული დამუშავების გზით, რასაც თან ახლავს ასკანგელის საერთო ფორიანობის მკვეთრი ზრდა. კარბონიზირებული ასკანგელის ნიმუშები ხასიათდებიან მაღალი მემოცვლით და სორბციული თვისებებით. კათიონებისა და ანიონების სორბცია კარბონიზირებულ ნიმუშებზე შემდეგი რიგით მიმდინარეობს:  $Ba^{2+} > K^+ > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ;  $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$ .

**PREPARATION OF CARBONIZED MODIFICATIONS OF ENRICHED ASCANGEL FOR MEDICAL APPLICATION**

Tsiala Gabelia, Leila Japaridze, Eter Salukvadze, Lili Kashia, Nana Osipova,  
 Spartak Urotadze  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

**SUMMARY**

The work presents results of obtaining medical sorbents, research of their physical-chemical characteristics and the test of clinical trial. The carbonized modifications of askangel were acquired in carbohydrate (glucose, molasses) of enriched askangel by means of thermal processing that is accompanied with drastic increasing of common pore amount of askangel. The samples of carbonized askangel are characterized with high exchangeability and sorption ability. The sorption of cations and anions for carbonized samples proceed with the following sequences:  $Ba^{2+} > K^+ > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ;  $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$ .

## ХАРАКТЕРИСТИКА КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА НА СКОЛЕЦИТЕ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В.Г.Цицишвили, С.Л.Уротадзе, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

Для ряда одновалентных и двухвалентных катионов изучена кинетика ионного обмена, протекающего в динамических условиях на природном сколеците. Получены кинетические кривые, анализ которых показал, что на установления равновесия обмена между ионами на поверхности и в микропористой структуре сколецита значительное влияние оказывают внешнедиффузионные процессы, при этом время установления динамического равновесия обмена находится в прямой пропорциональной зависимости от ионного радиуса "входящего" катиона. Количественно оценены основные кинетические параметры обмена – константы скоростей внешне- и внутридиффузионных процессов, а также эффективные коэффициенты диффузии.

Молекулярно-ситовой эффект и высокая селективность поглощения катионов, свойственные не только синтетическим, но и сравнительно дешевым природным цеолитам, определяют возможности широкого применения последних в сферах промышленного производства и сельского хозяйства. Группа минералов, в которой объединены такие природные цеолиты, как натролит, мезолит, сколецит, томсонит и эрионит, известна как группа волокнистых цеолитов; из них наиболее распространенный в Грузии минерал – сколецит [1,2], идеализированная формула которого может быть представлена как  $Ca_8[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}] \cdot 24H_2O$ . Сравнительно высокое содержание атомов алюминия в кристаллической решетке сколецита и, соответственно, достаточно высокое содержание обменных катионов позволяют рассматривать этот минерал в качестве перспективного ионообменника и обосновывают интерес к изучению ионообменных свойств сколецит-содержащих пород, данные по фазовому и химическому составу, а также результаты исследования термических свойств которых опубликованы ранее [3].

Использование ионообменных свойств природных цеолитов для решения разнообразных практических задач в большинстве случаев происходит в динамических условиях, что приводит к необходимости в первую очередь определить динамическую обменную емкость и селективность в зависимости от природы катиона и условий проведения обмена. Для сколецита\* эти исследования были проведены по отношению к катионам лития, натрия, калия, рубидия, цезия, аммония, магния, стронция, бария, кадмия, меди, марганца, кобальта, цинка, никеля и хрома [4,5]. Было показано, что обмен протекает с ярко выраженной селективностью к крупным, сравнительно слабо гидратированным катионам: по отношению к однозарядным катионам сколецит при комнатной температуре в наибольшей степени удерживает рубидий, а при повышенной температуре раствора (80°C и выше) – катионы цезия, из щелочно-земельных металлов наибольшая поглощательная активность проявляется у стронция, из переходных металлов – к кадмию. В целом, по убыванию степени удерживания катиона для сколецита характерен следующий ряд селективности:  $Sr > Ba > Rb > Cs > Cd > Cu > K > Mg > Mn > Zn > Co > Na > Ni > Li$ .

В настоящем сообщении с позиций описания характера кинетики ионного обмена на сколеците рассматриваются результаты исследований, проведенных в "стандартизированных" динамических условиях: жидкая фаза – 0,5-нормальный водный раствор хлорида

\* Образцы сколецита поствулканическо-гидротермального происхождения отбирались в виде кристалликов из жездов гранита в окрестности села Курсеби, Грузия. Химический состав (%):  $SiO_2 - 46,24$ ;  $Al_2O_3 - 26,41$ ;  $Fe_2O_3 - 0,04$ ;  $CaO - 12,2$ ;  $Na_2O - 1,2$ ;  $K_2O - 0,46$  [4].

соответствующего металла ( $pH \approx 5$ ), твердая фаза – 55 грамм зерен (фракция 0,5–0,65 мм) сколецита, загруженных в стеклянную колонку 200 x 20 мм, температура 20°C, скорость пропускания растворов 5 мл/мин. Отбор проб из фильтрата для определенных интервалов времени производился в количестве 10 мкл, содержание катионов в исходном растворе и в фильтрате определялось методом ионной хроматографии [6], для чего использовался хроматограф “Цвет-3006” в двухколоночном варианте.

Общий характер кинетических кривых – зависимостей относительной степени удерживания обменивающегося катиона  $Q$  от времени процесса  $\tau$ , полученных в описанных условиях, показан на рисунке 1. Полученные кривые по своему характеру соответствуют аналогичным кривым гетерогенного ионообменного процесса [7], протекающего в статических условиях, когда до времени  $\tau_{\infty}$ , соответствующему установлению равновесия между раствором и цеолитом, действуют два механизма обмена – внешнедиффузионный, доминирующий в интервале времени  $[0, \tau_1]$ , и внутреннедиффузионный, доминирование которого наступает примерно в конце интервала  $(\tau_1, \tau_2)$ , в течение которого происходит установление равновесия обмена между двумя катионами на поверхности цеолита.

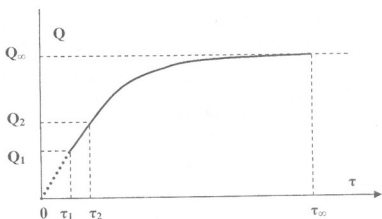


Рис. 1. Общий вид кинетических кривых ионного обмена на сколеците

Начальный участок кинетических кривых – показанный на рисунке 1 пунктиром и соответствующий интервалу времени  $[0, \tau_1]$ , экспериментально получить, как правило, не удастся даже в статических условиях, причиной чему является малость времени  $\tau_1$ , в течении которого концентрация обменного иона в растворе (в наших условиях – в фильтрате) резко уменьшается за счет того, что обмен между ионами в растворе и в цеолите протекает практически исключительно по внешнедиффузионному механизму, то есть только на поверхности гранул цеолита.

Таким образом, даже в рамках приближения Эймса [8], предусматривающего достаточно высокую концентрацию обменивающегося катиона, расчет константы скорости внешнедиффузионного процесса по формуле  $R = (dQ/d\tau)/CK$ , где  $(dQ/d\tau)$  – скорость поглощения входящего катиона,  $C$  – концентрация обменивающегося катиона в растворе, а  $K$  – равновесный коэффициент распределения, может быть проведен только на уровне оценки из-за невозможности с достаточной степенью точности зафиксировать изменение концентрации в течении интервала времени  $\tau_1$ .

В ряде случаев весьма мало и значение параметра  $\tau_2$  – обычно достаточно условно определяемого времени установления равновесия обмена между ионами на поверхности и в структуре цеолита, когда количество входящих катионов, замещающих компенсирующие катионы кристаллической решетки цеолита, определяется отношением



скоростей обмена на поверхности и внутри частиц цеолита. Как и следовало ожидать, быстрое установление данного равновесия (сравнительно низкое значение  $\tau_2$ ) имеет место для катионов небольшого размера. Особо следует выделить переходные металлы, при этом даже для таких “крупных” катионов, как  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , оцениваемая величина  $\tau_2$  не превышает 100-150 секунд, что же касается катионов марганца, цинка, кобальта и никеля, то условия эксперимента не предоставляют возможности даже грубо оценить величину  $\tau_2$ . Таким образом, для обменных реакций с участием катионов переходных металлов даже “регистрируемая” часть кинетической кривой (сплошная линия на рисунке 1) не поддается какому-либо корреляционному анализу и трудно определить, когда заканчивается доминирование внешнедиффузионного процесса.

Значительно медленнее, по сравнению с переходными металлами, рассматриваемое равновесие наступает при участии в ионном обмене катионов щелочных и щелочноземельных металлов, что позволяет с достаточной точностью зафиксировать изменение их концентрации в фильтрате. Как уже отмечено, время установления равновесия обмена между ионами на поверхности и в структуре цеолита  $\tau_2$  определяется весьма условно, поэтому для аппроксимации начала кинетической кривой, включая “нерегистрируемый” участок  $[0, \tau_1)$ , можно использовать простую зависимость концентрации  $C(\text{Me}^{n+})$  иона  $\text{Me}^{n+}$  в фильтрате от времени протекания процесса  $\tau$ , носящую экспоненциальный характер:  $C(\text{Me}^{n+}) = C(0)\exp(-\tau/\tau_2)$ , где  $C(0)$  – начальная концентрация.

На рисунке 2 показана зависимость оцененных в рамках подобного приближения значений времени  $\tau_2$  от ионного радиуса соответствующего катиона щелочного (треугольные символы) или щелочноземельного (квадратные символы) металла; пунктирной линией отмечен ионный радиус кальция – основного “выходящего” обменного катиона в структуре скелецита.

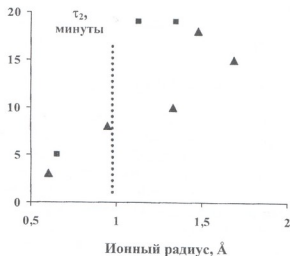


Рис. 2. Время установления равновесия обмена между ионами на поверхности и в структуре скелецита в зависимости от ионного радиуса катиона

Общая тенденция замедления процесса установления рассматриваемого равновесия с ростом ионного радиуса катиона, явная для катионов, радиус которых не превышает радиуса  $\text{Ca}^{2+}$ , и отсутствие строгой корреляции между временем  $\tau_2$  и ионным радиусом “входящего” в структуру скелецита катиона может свидетельствовать о том, что динамические условия проведения ионообменных реакций оказывают различное влияние на установление рассматриваемого равновесия; при этом единственный механизм,

который может привести в подобному эффекту, безусловно связан с внешнедиффузионными процессами. Можно считать, что в динамических условиях значительная роль диффузии на поверхности частиц сохраняется и при сравнительно больших ( $\tau > \tau_2$ ) временах фильтрации.

Доминирование внутренидиффузионных процессов наступает лишь в самом конце, при практическом завершении ионообменной фильтрации. Этот вывод подтверждается очевидной линейной корреляцией между значениями времени  $\tau_\infty$  и ионными радиусами "входящих" в структуру сколецита катионов, показанной на рисунке 3. Время  $\tau_\infty$  отражает установление динамического равновесия обмена ионами между жидкой и твердой фазами вне зависимости от условий проведения эксперимента, так как оно всегда оценивается исходя из фиксируемого прекращения изменения концентрации  $C(\text{Me}^{n+})$ : в статических условиях во взаимодействующем с цеолитом растворе, или в фильтрате – в случае динамических условий.

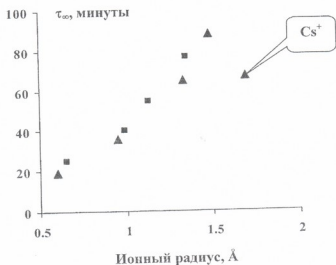


Рис. 3. Время установления динамического равновесия обмена в зависимости от ионного радиуса "входящего" катиона

Катион цезия является единственным, "выпадающим" из рассматриваемой корреляции, однако эта "аномалия" снимается для сравнительно горячих ( $80^\circ\text{C}$ ) растворов, подвергаемых ионообменной фильтрации.

Как показывают полученные результаты, время установления динамического равновесия обмена между ионами на поверхности и внутри частиц цеолита  $\tau_\infty$ , когда количество входящих катионов определяется исключительно внутренидиффузионным механизмом, находится в прямой зависимости от динамической обменной емкости цеолита – чем выше емкость ионообменника по отношению к иону данного типа (одно- или двухзарядному), тем быстрее устанавливается данное равновесие. На основании полученных данных представляется возможным оценить эффективный коэффициент диффузии  $D' = \pi(rQ_t/6Q_\infty)^2/\tau$ , где  $r$  – радиус частиц цеолита,  $Q_t$  и  $Q_\infty$  – текущая и равновесная степени удерживания. Кроме того, на основе полученной оценки  $D'$ , можно рассчитать константу скорости внутренидиффузионного процесса  $V = \pi^2 D'/r^2$ .

Результаты обработки полученных экспериментально кинетических кривых, а также рассчитанные на их основе значения кинетических параметров обмена – константы скоростей внешнедиффузионных процессов  $R$ , эффективные коэффициенты диффузии  $D'$  и константы скоростей внутренидиффузионных процессов, приведены в таблице 1, где для

сравнения также приведены полученные ранее значения динамических обменных емкостей (ДОЕ).

Таблица 1. Кинетические параметры обмена на природном сколеците

Входящий ион	ДОЕ, мг.экв/г	$\tau_2$ , мин	$\tau_{\infty}$ , мин	R, $c^{-1}$	D', $cm^2/c$	B, $c^{-1}$
Rb <sup>+</sup>	2,7	18	88	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
Cs <sup>+</sup>	2,5	15	67	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
K <sup>+</sup>	2,3	10	65	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,2	12	70	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Na <sup>+</sup>	2,1	8	36	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
Li <sup>+</sup>	1,9	3	19	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Sr <sup>+2</sup>	3,2	19	55	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Ba <sup>+2</sup>	3,0	19	77	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$\approx 10^{-8}$	$\approx 2,5 \cdot 10^{-7}$
Mg <sup>+2</sup>	2,0	5	25	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Cd <sup>+2</sup>	1,7	2	25	$8 \cdot 10^{-3}$	$\approx 3,0 \cdot 10^{-8}$	$\approx 8 \cdot 10^{-7}$
Cu <sup>+2</sup>	1,6	1,5	25	$\approx 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Mn <sup>+2</sup>	1,4	<1	30	$> 1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
Co <sup>+2</sup>	1,3	<1	21	$> 1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$\approx 10^{-7}$
Zn <sup>+2</sup>	1,3	<1	29	$> 1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Ni <sup>+2</sup>	1,2	<1	19	$> 1,2 \cdot 10^{-2}$	$\approx 4 \cdot 10^{-8}$	$\approx 10^{-6}$

Результаты проведенного исследования не только дополняют имеющиеся сведения по динамической обменной емкости сколецита по отношению к катионам различных металлов, но и составляют практически полную базу для инженерных расчетов при конкретном использовании сколецита как ионообменного фильтрующего материала при нормальной или близкой к ней температуре. Авторы считают целесообразным распространить предложенный подход к анализу кинетических кривых и оценки основных кинетических параметров на другие распространенные в Грузии, но сравнительно слабо изученные природные цеолиты, в частности, – на ломонтит, крупные месторождения которого имеются в окрестностях Тбилиси и других районах Грузии.

#### საბუთების სია – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Схиртладзе Н.И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: Изд-во Тбилисск. гос. ун-та, 1991. 143 с.
2. *Skhitladze N.* Genetic Groups of Georgian Zeolites, Their Main Deposits and Manifestations. Tbilisi: University Press, 1997. 28 с.
3. *Цицишвили Г.В., Уртадзе С.Л., Читаишвили Д.С.* Ж. неорг. хим., 2002. т. 47, с. 223-226.
4. *Цицишвили Г.В., Уртадзе С.Л., Осипова Н.А., Квернадзе Т.К.* Азербайджанский хим. журн., 2001, № 4, с. 34-37.
5. *Цицишвили Г.В., Уртадзе С.Л., Квернадзе Т.К., Осипова Н.А.* Украинский хим. журн., 2002, т. 68, № 9-10, с. 26-28.
6. *Айвазов Б.В.* Практическое руководство по хроматографии. Москва: Высшая школа, 1968, 279 с.
7. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. Москва: Наука, 1988, 128 с.
8. *Ames L.L.* Amer. Miner., 1963, v. 48, p. 868-870.



დინამიკურ პირობებში სკოლექტიზე მიმდინარე იონიზაციის  
კინეტიკის კვლევა

ვლადიმერ ციციშვილი, სპარტაკ უროტაძე, ნანა ოსიპოვა, თამარ კვერნაძე  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესწავლილია ბუნებრივ სკოლექტიზე დინამიკურ პირობებში მიმდინარე იონიზაციის  
კინეტიკა რიგი ერთ- და ორმუხტიანი კატიონებისათვის. მიღებული კინეტიკური მონაცემების  
ანალიზის საფუძველზე დადგენილია, რომ სკოლექტის ზედაპირზე და მისი მიკროფოროვანი  
სტრუქტურის შიგნით მდებარე იონებს შორის მიმოცვლის პროცესის წონასწორობის  
დამყარებაზე მნიშვნელოვან ზეგავლენას ახდენს გარედიფუზიური პროცესები, ამასთანავე  
დინამიკური წონასწორობის დამყარების ხანგრძლივობა პირდაპირ პროპორციულ  
დამოკიდებულებაშია "შემაჯალი" კატიონის იონურ რადიუსზე. რაოდენობრივად შეფასებულია  
მიმოცვლის ძირითადი კინეტიკური პარამეტრები - გარე- და შიგადიფუზიური პროცესების  
კონსტანტები და დიფუზიის ეფექტური კოეფიციენტები.

CHARACTERIZATION OF ION EXCHANGE KINETICS ON SCOLECTITE  
IN DYNAMIC CONDITIONS

Vladimer Tsitsishvili, Spartak Urotadze, Nana Osipova, Tamar Kvernadze  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Kinetics of ion exchange on natural scolectite has been studied in dynamic conditions for several  
single and double positively charged ions of metals and ammonia. Kinetic curves have been  
obtained, and their analysis has been carried out. As a result we see, that the establishment of  
equilibrium for exchange between ion on the surface and into the microporous structure of  
scolectite is significantly effected by processes of outer diffusion, at the same time duration of  
establishment of dynamical equilibrium is in direct proportion with the radius of "incoming"  
positively charged ion. Main kinetic parameters of the ion exchange process, such as rate  
constants of outer and inner diffusion, as well as the effective diffusion coefficient, have been  
estimated for ions under study.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА НИКЕЛЯ ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

А.З.Канделаки, Д.И.Багдавадзе, Л.Н.Рухадзе

*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе*

В работе приведены результаты полного термодинамического анализа (ПТА) восстановления оксида никеля газообразным спиртом ( $C_2H_5OH$ ). Сведений о ПТА этой системы в литературе нами не обнаружено.

Термодинамическое моделирование проводили с применением метода, алгоритма и программы расчетов, описанных в [1], при общем атмосферном давлении (101 кПа) в интервале температур 300-1500К. Начальные составы выбраны на основании следующих пяти реакционных составов (изменение ношения оксида никеля со спиртом):

1.  $4NiO_{(к)} + C_2H_5OH_{(гас)}$ ;
2.  $5NiO_{(к)} + C_2H_5OH_{(гас)}$ ;
3.  $6NiO_{(к)} + C_2H_5OH_{(гас)}$ ;
4.  $9NiO_{(к)} + C_2H_5OH_{(гас)}$ ;
5.  $12NiO_{(к)} + C_2H_5OH_{(гас)}$ .

В числе возможных конденсированных компонентов учитывали:  $H_2O$ ,  $C$ ,  $Ni$ ,  $NiO$ ,  $Ni(OH)_2$ ; газообразных:  $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O$ ,  $C$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2O$ ,  $C_3O_2$ ,  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$  (в виду большого количества газообразных соединений системы  $C-H-O$  приводятся лишь некоторые),  $Ni$ ,  $NiO$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $NiH$ .

Основные результаты полного термодинамического анализа (ПТА) представлены в виде диаграмм.

На рисунке 1 дана зависимость содержания компонентов от температуры для первого состава. Видно, что до 350К процесс восстановления не протекает, тогда как при 450К реакция полностью заканчивается (никель полностью восстанавливается) за счет взаимодействия  $NiO$  с компонентами диссоциированного спирта.

В температурном интервале 400-1500К происходит изменение количества газовой фазы. Из диаграммы видно, что ниже 350К в системе находятся невосстановленный  $NiO$  и газообразные компоненты диссоциированного спирта ( $CH_4$  и  $H_2O$ ). Предварительный термодинамический анализ диссоциации спирта показал, что ниже 400К выделяются газообразные  $CH_4$ ,  $H_2O$  и конденсированный углерод, а приблизительно при 450К происходит частичная диссоциация  $CH_4$  на  $H_2$  и на конденсированный углерод. По всей видимости, эти компоненты ( $H_2$ ,  $C_{сп}$  и  $C_{CH_4}$ ) восстанавливают  $NiO$  и в системе имеет место выделение  $CO_2$  и  $H_2O$ , количество которых резко возрастает до температуры 450К (окончание восстановления); выше этой температуры выделение  $CO_2$  увеличивается незначительно до 750К, а затем плавно понижается до 1500К.  $H_2O$  выше ~450 К плавно понижается до 850К и в дальнейшем увеличивается до ~1500К за счет образования в газовой фазе (~700К)  $CO$ , количество которого увеличивается также до 1500К. Что-же касается  $CH_4$ , то с ростом температуры его выделение уменьшается, а при ~900К эта фаза полностью исчезает.

На рисунке 2 показаны результаты ПТА реакции 2. Видно, что начало и конец восстановления одинаковы для первой и второй реакции. Разница лишь в том, что в температурном интервале 300-1500К в газовой фазе  $CO$  появляется в меньшем количестве, а  $CH_4$  полностью исчезает при ~700К.



системе увеличивается вплоть до температуры  $\sim 1500\text{K}$  и достигает  $\sim 1$  мас.%. По всей видимости, происходит обратное окисление металлического никеля.

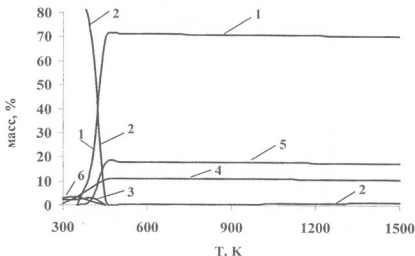


Рис. 3. Зависимость содержания компонентов от температуры для реакции 3.  
1 – Ni; 2 – NiO; 3 – C; 4 –  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5 –  $\text{CO}_2$ ; 6 –  $\text{CH}_4$

На рисунках 4 и 5 показаны результаты ПТА реакций 4 и 5. Видно, что примерно до  $350\text{K}$  процесс восстановления не протекает, а выше этой температуры начинается восстановление, заканчивающееся примерно при  $500\text{K}$ , однако в обоих составах остается невосстановленный оксид никеля. Максимальное извлечение никеля для составов 4 и 5 соответственно равно  $\sim 66,5$  и  $49,85\%$  при  $\sim 550\text{K}$ .

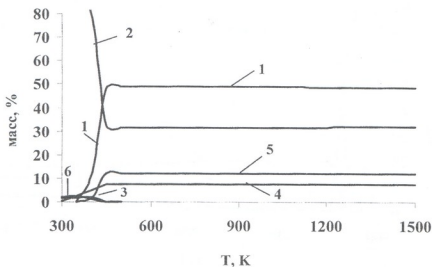
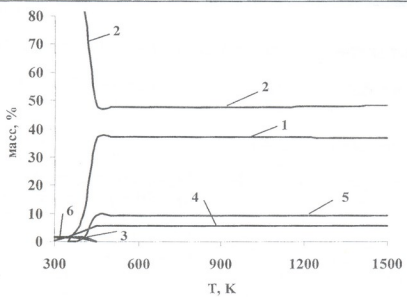


Рис. 4. Зависимость содержания компонентов от температуры для реакции 4.  
1 – Ni; 2 – NiO; 3 – C; 4 –  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5 –  $\text{CO}_2$ ; 6 –  $\text{CH}_4$

Термодинамические расчеты изменения соотношения оксида никеля со спиртом показали, что для реакции 3, 4 и 5 NiO до конца не восстанавливается вероятно из-за нехватки восстановителя.



რის. 5. ჯავისმისტი სიყვარული კომპონენტის რაოდენობის ტემპერატურის მიხედვით რეაქციის 5. 1 – Ni; 2 – NiO; 3 – C; 4 – H<sub>2</sub>O; 5 – CO<sub>2</sub>; 6 – CH<sub>4</sub>

ლიტერატურა – REFERENCES – ლიტერატურა

1. *ვათოლი ნ.ა., მოიხევი გ.კ., ტრუსოვი ბ.გ.* თერმოდინამიკური მოდელირება მაღალტემპერატურული ნეორგანიკული სისტემებისთვის. მოსკოვი: მეტალურგია, 1994, 352 ს.

ნიკელის ოქსიდის სპირტით (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) აღდგენის თერმოდინამიკური ანალიზი

ალექსანდრე კანდელაკი, ჯონდო ბაგდავაძე, ლერი რუხაძე  
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

რეზიუმე

წარმოდგენილი ნაშრომში ნაჩვენებია ნიკელის ოქსიდის აირადი სპირტით (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) აღდგენის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი ASTRA-4 პროგრამის გამოყენებით შემდეგი შედეგნიშვნისათვის: 1). 4NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>; 2). 5NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>; 3). 6NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>; 4). 9NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>; 5). 12NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>. ანგარიში შესრულებულია ერთ ატმოსფერულ წნევაზე 300-1500K ტემპერატურულ შუალედში. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით (კომპონენტების შედეგნიშვნის ტემპერატურასთან დამოკიდებულება).

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NiO REDUCTION BY SPIRIT (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

Alexandre Kandelaki, Jondo Bagdavadze, Leri Rukhadze  
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

Complete thermodynamic analysis of the NiO reduction by gaseous spirit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) has been carried out with application of the program ASTRA-4; initial compositions have been chosen on the basis of the following of 5 reactions (variation of NiO to spirit ratio): 1). 4NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>; 2). 5NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>; 3). 6NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>; 4). 9NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>; 5). 12NiO<sub>(s)</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(g)</sub>. Calculations have been performed for atmospheric pressure in the temperature range of 300-1500K. The basic results are presented in a form of diagrams (dependences of component's content on temperature).



## ნანოკრისტალური ალუმინით პლასტიკურმაზის ბორის მიღება

გივი პაპავა, ნორა დოხტურიშვილი, ნუნუ მაისურაძე, აკაკი ფეიქრიშვილი, ნაზი გელაშვილი, ეთერ გავაშელიძე, ქეთევან ებრაელიძე

*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ლითონთა ფხვნილების კომპაქტირების ტრადიციული ტექნოლოგიების გამოყენება შეზღუდულია მაგარი და ძნელდნობადი ლითონებიდან მონოლითის მიღების დროს, ვინაიდან მაგარ ლითონებს სრულიად არ გააჩნიათ პლასტიკურობა, რაც აძნელებს ლითონთა ფხვნილების კომპაქტირებას და მათ საფუძვლზე მონოლითის ფორმირებას.

ბოლო ათწლეულში განსაკუთრებული კვლევის საგანი გახდა ალუმინ-ნიკელის (Al-Ni), ალუმინ-ტიტანის (Al-Ti) და ალუმინ-ბორის (Al-B) პლასტიკური კომპოზიციები [1], რომელთა კომპაქტირების შედეგად მიღებული კომპოზიტები ხასიათდებიან რიგი ძვირფასი თვისებებით. მათი მიღების მეთოდებიდან აღსანიშნავია ალუმინით პლასტიკური ნიკელის სინთეზი დაწვით [2-4]. შედეგებმა ცხადყო, რომ ამ პირობებში რეაქცია იწყება მას შემდეგ, როდესაც ტემპერატურა ზღვრულს გადააჭარბებს. ასეთი ტემპერატურული ზღვარი ახლოსაა ალუმინის დნობის ტემპერატურასთან (Al ლ.ტემპ. 663<sup>0</sup>C).

სინთეზის ასეთი გზით განხორციელებისას მიღებული პროდუქტები ხშირად ფორმირებადობის წარმოქმნის თავიდან აცილება შესაძლებელია მაღალი წნევის, ან შოკური ტალღის გამოყენებით, რომელიც ხორციელდება მაღალი ტემპერატურის პირობებში [5], თუმცა ამ მეთოდით კომპაქტირებული ნიმუშები ხშირად არ გამოირჩევიან მტკიცე ბმებით და ნაკლებ პოზიტიურებად არიან.

უკანასკნელი პერიოდის გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ ნიმუშის პოზიტიურობის მიღწევა შეუძლებელია მექანიკური ნარევის გამოყენების დროს. იგი შესაძლებელი გახდება მხოლოდ მაშინ, როდესაც ერთ-ერთი კომპონენტი თხელი შრის სახით დაფენება მერე კომპონენტის ზედაპირზე. ამასთან, უნდა აღინიშნოს, რომ მექანიკური ნარევის გადაამუშავებისათვის საჭიროა ძლიერ მაღალი ტემპერატურა.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ქიმიური გზით ნანოკრისტალური ალუმინით ბორის პლასტიკების ტექნოლოგიის შემუშავება. მეთოდის არსი მდგომარეობს ალუმინით პლასტიკებისათვის მულტიკომპონენტური კომპოზიციების გამოყენებაში.

ქიმიური მეთოდი ეფუძნება გამოყენება სპილენძით, რკინით, ან სხვა ლითონებით პლასტიკების დროს, როდესაც მაგარი ლითონის ზედაპირი იფარება ოქსიდით. შემდგომადღებისას წარმოიქმნება სხვა ლითონით პლასტიკური ზედაპირი.

ალუმინის შემთხვევაში დაფარვის ასეთი გზა მიუღებელია, ვინაიდან ელემენტური ალუმინის გამოყოფა ოქსიდთან ადგენის გზით არაა შესაძლებელი. ჩვენს მიერ დამუშავებულ იქნა მრავალკომპონენტური კომპოზიციებიდან ქიმიური გზით პლასტიკების ტექნოლოგია ელემენტური ალუმინის გამოყოფად ალუმინის ქიმიური ნაერთებიდან, რომელიც ხორციელდება მნიშვნელოვნად დაბალ ტემპერატურაზე, არა უმეტეს 200-250<sup>0</sup>C და უზრუნველყოფს ალუმინის საფარის ერთგვაროვან განაწილებას პლასტიკებისათვის გამოყენებული ნაწილაკების ზედაპირზე.

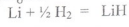
ალუმინის შემცველი ქიმიური ნაერთებიდან, სპეციალური ტექნოლოგიით პლასტიკებისათვის გამოყენებული ფხვნილის ნაწილაკების ზედაპირის დაფარვა ალუმინით, შესაძლებელს ხდის კომპოზიციამისი შემცველობის ვარიაციას ფართო დიაპაზონში (ჩვენ შემთხვევაში მიღებულია 5-დან 30%-მდე, თუმცა შესაძლებელია დიაპაზონის გაფართოება), რაც ხელს უწყობს მასალის მიერ პლასტიკური თვისებებისა და პლასტიკური დენადობის



გამოვლენას, კომპაქტირების შედეგად პლაკირებულ ნაწილაკებს შორის საერთო საზღვრების ფორმირებას, აადვილებს მონოლითის მიღებას.

პლაკირების განხორციელების სქემა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახით:

1. ლითიუმის ჰიდრიდის სინთეზი. სინთეზი ხორციელდება ლითონურ ლითიუმზე (ან ლითიუმის ნიტრიდზე) წყალბადის გატარებით



2. ლითიუმალუმინჰიდრიდის (ლითიუმის ტეტრაჰიდროალუმინატი) სინთეზი. სინთეზი ხორციელდება ალუმინის ქლორიდის მოქმედებით ლითიუმის ჰიდრიდზე



3. ლითიუმის ტეტრაჰიდროალუმინატის, გამხსნელის და ბორისაგან შემდგარი მრავალკომპონენტური კომპოზიციის მიღება.

4. ნანოკრისტალური ბორის ფხვნილის პლაკირება ალუმინით, კომპოზიციის თერმული დამუშავებით



5. კომპოზიციის ნარევიდან პლაკირებული მასალის იდენტიფიცირება (ლითიუმის ჰიდრიდი გადაჰყავთ ლითიუმის ალკოჰოლატში)



პლაკირება ხორციელდება შემდეგნაირად: საკონდენსაციო ჭურჭელში, რომელშიც წინასწარ შექმნილია ინერტული არე, თავსდება ლითიუმის ალუმინჰიდრიდი - LiAlH<sub>4</sub>, ნანოკრისტალური ელემენტური ბორი და ტეტრაჰიდროფურანი. რეაქცია ტარდება 200-250°C ტემპერატურაზე 5-10 წუთის განმავლობაში. ამ დროს ხდება ლითიუმის ალუმინჰიდრიდის დაშლა და ლითონური ალუმინის გამოყოფა, რომლითაც იფარება ბორის ფხვნილის ზედაპირი. მიზნობრივი პროდუქტის გამოყოფა ხორციელდება გაფილტვრით. პლაკირებული მასალა ინახება ორგანულ გამხსნელში.

მრავალკომპონენტური კომპოზიციის გამოყენებით პლაკირება ჩვენს მიერ დამუშავებული ტექნოლოგიით და მისი შემდგომი გამოყენება გამოსავალ მასალად აიოლებს კომპაქტირების პროცესს და მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების მქონე მონოლითების მიღებას მნიშვნელოვანი ნანოკრისტალური ლითონების ფხვნილებიდან. ამ გზით შესაძლებელია სრულიად ახალი კომპლექსური თვისებების მქონე მასალების მიღება, რაც დღემდე არსებული მეთოდებით - მექანიკური ნარევიდან ფორმირებით, შეუძლებელი იყო.

### ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. *O.Abe and A.Tsuge.* Synthesis of Intermetallic NiAl and Ni<sub>3</sub>Al Fine Powders through Organometallic Precursors. *J. Mater. Res.*, 1991, v. 6, No 5, p. 928-934.
2. *Philpot K.A., Munir Z.A., Holt J.B.* Investigation of the Synthesis of Nickel Aluminides through Glasses Combustion. *J. Mater. Sci.*, 1987, v.22, No1, p.159-169.
3. *Lebrat J.P., Varma A., McGinn P.J.* Mechanistic Studies in Combustion Synthesis of Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Al Matrix Composites. *J. Mater. Res.*, 1994, v.9, No 5, p.1184-192.
4. *Plazanet L., Nardou F.* Reaction Process During Relative Sintering of NiAl. *J. Mater. Sci.*, 1998, v. 33, No 8, p. 2129-2136.
5. *Horie Y., Graham R.A., Simonsen I.K.* Observations on Shock-Synthesis of Intermetallic Compounds. In: *Metallurgical Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena*, Marcel Dekker Inc., New York, NY, 1986, p. 1023 - 1035.

**PREPARATION OF BORON CLADDED BY NANOCRYSTALLINE ALUMINIUM**

Givi Papava, Nora Dokhturishvili, Nunu Maisuradze, Akaki Peikrishvili, Nazi Gelashvili, Eteri Gavashelidze, Ketevan Ebralidze  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

**SUMMARY**

Novel technology of boron cladding by aluminium involving chemical method of aluminium extraction from its chemical compounds has been developed. Process takes place in inert atmosphere, in presence of aluminium hydride, boron, and tetrahydrofuran. In comparison with analogous methods, the process is distinguished by significantly low temperature conditions, not higher than 200-250<sup>0</sup>C. In a frame of proposed technology homogeneous nanocrystalline aluminium covering of the boron particles surface intended for cladding is provided, at the same time there is a possibility to alter the aluminium content of composition in a wide range (samples with the aluminium content of 5 to 30% have been prepared, besides it was possible to widen the range). On one hand, possibilities of the method promote the process of compactization and assist to preparation of monolithic samples characterized by high physical and mechanical properties, on the other hand proposed method is a tool for production of novel materials with properties that impossible to be provided by known methods of matrix formation of mechanical mixtures.

**ПОЛУЧЕНИЕ БОРА, ПЛАКИРОВАННОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ АЛЮМИНИЕМ**

Г.Ш.Папавა, Н.С.Дохтуришвили, Н.А.Майсурадзе, А.В.Пеикришвили, Н.С.Гелашвили, К.Г.Эбралидзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

**РЕЗЮМЕ**

Разработана технология плакирования бора алюминием, использующая химический метод выделения алюминия из его соединений. Процесс осуществляется в инертной атмосфере, в присутствии алюминидрида, бора и тетрагидрофурана. Его существенным отличием от аналогичных процессов является значительно низкая, не более 200-250<sup>0</sup>C, температура его проведения. В рамках предлагаемой технологии обеспечивается равномерное покрытие нанокристаллическим алюминием поверхности частиц порошка бора, предназначенных для плакирования, при этом имеется возможность варьировать содержание алюминия в композиции в широком диапазоне (получены образцы с содержанием алюминия от 5 до 30%, причем диапазон мог быть расширен). С одной стороны, возможности метода способствуют процессу компактирования и облегчают получение монолитов, характеризующихся высокими физико-механическими свойствами, с другой стороны – этим способом возможно получение новых материалов, обладающих свойствами, которые не обеспечиваются известными методами формирования механических смесей.

**ქიმიური მეთოდით ნანოკრისტალური ვოლფრამის პლაკირება სპილენძით**

გივი პაპავა, ნუნუ მაისურაძე, ნორა დოხტურიშვილი, აკაკი ფეიქრიშვილი, ნაზი გელაშვილი, ეთერ გავაშელიძე, ქეთევან ებრაღიძე

*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ლითონის ფხვნილებიდან მტკიცე მონოლითის მიღების არსებული ტრადიციული მეთოდი ზღუდავს მის გამოყენებას მაგარი, ძნელადღობადი ლითონებისათვის, რაც განპირობებულია იმით, რომ ამ ლითონებს სრულიად არ გააჩნიათ პლასტიკურობა.

თანამედროვე ტექნიკაში წარმატებით გამოიყენება ძნელადღობადი ლითონების შენადნობები. ცნობილია ვოლფრამის შენადნობები რკინასთან, ნიკელთან, მოლიბდენთან, სპილენძთან, რომელთაც დიდი გამოყენება აქვს თანამედროვე ტექნიკაში, როგორც კომერციული ისე სამხედრო მიზნებისათვის [1-3].

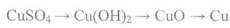
წარმოდგენილი ნაშრომის მიზანს შეადგენს ძნელადღობადი, მაგარი ლითონის ნანოკრისტალური ვოლფრამის სპილენძით პლაკირების ქიმიური მეთოდის შემუშავება.

ცნობილია ვოლფრამ-სპილენძის კომპოზიციების მიღების ალტერნატიული მეთოდები: ორივე ლითონის ფხვნილების მექანიკური ნარევის შეღობით, ვოლფრამის და სპილენძის მეტალების ფხვნილების ნარევის ავლომერიზაციით ან შოკის გამოყენებამდე საწყისი ფხვნილების წინასწარი გახურებით [4-5].

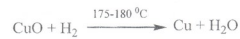
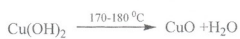
ვოლფრამისა და სპილენძის შეღობა რთულია მათი ორმხრივი უხსნადობის გამო. ორი მეტალი აბსოლუტურად არ ერევა ერთმანეთს არც მყარ და არც თხევად ფაზაში. ნარევის ნაწილაკებს შორის კავშირი სუსტია, ვერ მიიღწევა დისპერსიის ერთგვაროვნება, რაც ზელს უშლის მაღალი სიმკვრივის მონოლითის მიღებას.

პერსპექტიულს წარმოადგენს უაღრესად წვრილი მარცვლების ზომის ეგრეთწოდებული ნანოკრისტალური ფხვნილების გამოყენება, როცა ერთ-ერთი კომპონენტი თხელი ფენის სახით ეფინება მეორის ზედაპირს [5-6].

აღნიშნულთან დაკავშირებით აქტუალურს წარმოადგენს ნანოკრისტალური ვოლფრამის სპილენძით პლაკირებული კომპოზიციების მიღების ჩვენს მიერ გამოყენებული ქიმიური მეთოდი, რომლის მიხედვით ნანოკრისტალური ვოლფრამის სპილენძით დაფარვა ხორციელდება სპილენძის შემცველი ნაერთის ქიმიური გარდაქმნით:



გარდაქმნა მიმდინარეობს საფეხურებად:



პირველ საფეხურზე რეაქცია მიმდინარეობს თხევად ფაზაში. სარეაქციო კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს მექანიკური სარეველა, თერმომეტრი და საწვეთი ძაბრი, თავსდება სპილენძის სულფატის წყალხსნარი და ნანოკრისტალური ვოლფრამი, კომპოზიტში სპილენძის პროცენტული შემცველობის (წონითი პროცენტი) გათვალისწინებით. ნარევს მუდმივი მორევის პირობებში 60°C ტემპერატურაზე ემატება საჭირო რაოდენობით ნატრიუმის ტუტის წყალხსნარი. ტუტის მთლიანად დამატების შემდეგ ნარევს აყოვნებენ გაცივებამდე. კოლბის ფსკერზე ილექება სპილენძის ჰიდროქსიდით პლაკირებული ნანოკრისტალური ვოლფრამი. ნალექი გადააქვთ ბიუნხერის ძაბრზე და რეცხავენ გამოსხილი წყლით ტუტის და (SO<sub>4</sub>) იონის სრულად მოცილებამდე.

სპილენძის ჰიდროქსიდით პლაკირებული ნანოკრისტალური ვოლფრამის 170-180°C-ზე გახურებით მიიღება სპილენძის ოქსიდით პლაკირებული ნანოკრისტალური ვოლფრამი. ყველა პროცესი ტარდება ნეიტრალურ არეში. მიღებული პროდუქტი გადააქვთ დახურულ ჭურჭელში და ათავსებენ ექსიკატორში.

სპილენძის ოქსიდიდან სპილენძის აღდგენა მიმდინარეობს სპეციალურ კვარცის მილში, რომელსაც მორგებული აქვს თერმომეტრი და მინის მილი წყალბადის მისაწოდებლად. აღდგენა ხდება 175-180°C წყალბადის მუდმივი ნაკადის მიწოდების პირობებში მიმდინარეობს ჟანგვა-აღდგენის პროცესი



რეაქცია გრძელდება წყალბადის შთანთქმის შეწყვეტამდე. რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი წყალი გამოიყოფა კვარცის მილის ბოლოში. სპილენძით პლაკირებული ნანოკრისტალური ვოლფრამი სწრაფად თავსდება ორგანულ გამხსნელში. მიღებულია ვოლფრამ-სპილენძის კომპოზიციები მასში სპილენძის სხვადასხვა პროცენტული შემცველობით: 15-დან 50%(მას)-მდე, რაც კომპოზიციის დაწინებებით მიღებული მონოლითის თვისებების მოდიფიცირების საშუალებას იძლევა.

ჩვენს მიერ გამოყენებული ქიმიური მეთოდი საინტერესოა იმით, რომ უზრუნველყოფს ნარევის მაღალ დისპერსულობას და სპილენძის თანაბარ განაწილებას ნანოკრისტალური ვოლფრამის ზედაპირზე, რაც თავის მხრივ ქმნის მისი შემდგომი ფორმირებისათვის კარგ პირობებს. სპილენძით პლაკირებული ვოლფრამი ცივად აღვილად იწინება კომპაქტურ მასად და ექვემდებარება შელღობას აფეთქებით. მიღებულ მონოლითს აქვს მყარი სტრუქტურა. რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული ანალიზის შედეგების თანახმად, მიღებული მონოლითის ზედაპირის დიდი ნაწილი დაფარულია სპილენძის საფარით [7].

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Bose and German R.M.* Developments in the Sintering of Tungsten Heavy Alloys. In: Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1996.
2. *German R.M., Hens K.F., Johnson J. L. and Bin Y.* Powder Metallurgy Processing of heat Dissipation Components for Mikroelektronic Applications. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials and Composites. Proceedings of the 1993 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF Press, Princeton, NJ, 1993, pp 189-202.
3. *Boscary J., Suzuki S., Nakamaru K., Suzuki T. and Akiba M.* Termal Fatigue Tests on CVD-W/Cu Divertir Plates. Fusion Engineering and Design. Proceedings of the 1997 4th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, Vol. 39-40, Pt.A. Elsevier, Lausanne, Switzerland, 1999, pp. 537-542.



4. *Binary Alloy Phase Diagrams, 2d ed., edited by T.B. Massalaski, H. Okamoto, P.R. Subramanian and L. Kacprzak, William W. Scout Publishers, New Cork, NY, 1900, pp. 1503-1504.*
5. *Lee G.G., Ha G.H., Lee D.W., Kim B.K. and Ahn I.S. Sintesis of W/Cu Composite Alloys by Thermochemical Method. TMS Annual Meeting Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-Equilibrium Materials. Proceedings of the 1997 TMS Annual Meeting, TMS Society Press Warrendale, PA, 1997, pp.163-170.*
6. *Kim J.C. and Moon I.H. Sintering of Nanostructured W-Cu Alloys Prepared by Mechanically Alloying. Nanostr. Mat. Vol10, No.2, 1998, pp.283-290*
7. *Kecskes L.J., Klotz B.B., Papava G.Sh., Chikhradze N.M. and Peikrishvili A.B. Hot Explosive Consolidation of Copper-Coated Nanocrystalline Tungsten Powders. Novel Materials. Supplementary Edition to the Georgian Engineering News, No. Pp.103-111.*

## ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПЛАКИРОВАНИЯ МЕДЬЮ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

Г.Ш.Папавა, Н.А.Маисურადзе, Н.А.Дохтуришвили, А.В.Пеикришвили, Н.С.Гелашвили,  
Е.Ш.Гавашелидзе, К.Г.Эбралидзе

*Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили*

### РЕЗЮМЕ

Разработан химический метод плакирования нанокристаллического вольфрама медью. Метод предусматривает покрытие вольфрама медью за счет химического превращения соединений, содержащих медь, по схеме, включающей следующие ступени:



Получены композиции вольфрам-медь с различным, от 15 до 50 % (мас.), содержанием меди. Предложенный метод отличается тем, что обеспечивает высокую дисперсность композиции, а также равномерное распределение меди на поверхности нанокристаллического вольфрама.

## CHEMICAL CLADDING METHOD OF NANOCRYSTALLINE TUNGSTEN BY COPPER

Givi Papava, Nunu Maisuradze, Nora Dokhturishvili, Akaki Peikrishvili, Nazi Gelashvili, Eter  
Gavashelidze, Ketevan Ebralidze

*The Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

### SUMMARY

Chemical method of nanocrystalline tungsten cladding by copper has been developed. Copper covering the tungsten surface is extracted by chemical conversion of copper-containing compounds including following steps:



Tungsten-copper compositions with different content of copper (from 15% up to 50%) have been prepared. Proposed method results in high dispersity of composition as well as provides homogeneous distribution of copper on the surface of nanocrystalline tungsten.

## პოლიმერული კომპოზიციები კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერებისა და დიატომიტის საფუძველზე

ია ჩიტრეკაშვილი, ზაზა მოლოდინაშვილი, ვივი პაპავა, მარინა გურგენიშვილი, ქეთევან ებრაღიძე, ნანული ხოტენაშვილი, ზურაბ თაბუკაშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

პლასტიკური მასალების მიმართ მოთხოვნილების მრავალფეროვნების გამო, განსაკუთრებულ მნიშვნელობას იძენს თვისებების გარკვეული კომპლექსების მქონე პოლიმერების მიზანმიმართული სინთეზის გზების ძიება. ტექნიკური თვალსაზრისით მნიშვნელოვანი ახალი პლასტიკური მასალების შექმნის შესაძლებლობას იძლევა შემავსებლიანი პოლიმერული კომპოზიციები, რომლებშიც შედგენილობისაგან დამოკიდებულებით, ფართო ინტერვალში შეიძლება ვარგულირით მათ საფუძველზე მიღებული პლასტიკური მასალების თვისებები საჭირო მიმართულებით [1].

როგორც ცნობილია, ამინოპლასტის პოლიმერულ კომპოზიციებში ერთერთ ძირითად კომპონენტს წარმოადგენს სულფიტური ცელულოზა, რომელიც ძვირადღირებული და დეფიციტური მასალაა. ამდენად, კომპოზიციებში ბუნებრივი მინერალური ნედლეულის - დიატომიტის გამოყენება უთუოდ მნიშვნელოვანია [2].

დიატომიტი წარმოადგენს სილიციუმის შემცველ ქანს, რომელიც მთლიანად შედგება წყალმცენარეების - დიატომების ჩონჩხისაგან. იგი ხასიათდება მაღალი ადსორბციის უნარით, ცუდი თბო- და ბეერაგამტარობით, მჟავამდებობით, ძნელად დნება და ა.შ. სილიციუმშემცველი ქანებისაგან განსხვავებით დიატომიტი ხასიათდება პირველადი ნაწილაკების სპეციფიკური ფორმებით და სტრუქტურით, რაც განსაზღვრავს მათ ფართო გამოყენებას მრეწველობის სხვადასხვა დარგში.

პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად ჩვენს მიერ შერჩეული იყო თერმორეაქტიული პოლიმერების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი კლასი - ამიდური პოლიმერები, რომლებიც წარმატებით გამოიყენებიან სხვადასხვა სახის პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად. კვლევის ძირითად ობიექტად გამოვიყენეთ კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური და თიოკარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერები, შემავსებლად - ბუნებრივი არამოდიფიცირებული დიატომიტი.

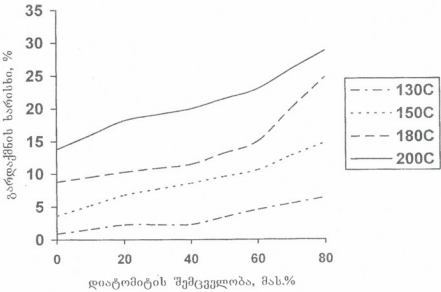
გამოკვლეული იყო ოლიგომერების და პოლიმერული კომპოზიციების ქცევა პერზე, იზოთერმულ პირობებში გაზურებისას 130°C-დან 200°C-მდე (ცხრილი 1, ნახაზი 1), კომპოზიციაში დიატომიტის შემცველობა იცვლებოდა 20-დან 80 მას.%-მდე.

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ ოლიგომერების სტრუქტურირების პროცესის ინტენსივობაზე გავლენას ახდენს კომპოზიციის შედგენილობა. როდესაც კომპოზიციაში დიატომიტის შემცველობა არის 40 მას.% გარდაქმნის ხარისხი 130, 150, 180, 200°C -ზე, შესაბამისად, იცვლება 2,3, 8,6, 11,5 და 20%-მდე.

როგორც ვხედავთ, დიატომიტის შემცველობის გაზრდით 40 მას.%-მდე გარდაქმნის ხარისხის ცვლილება მაღალი არ არის. დიატომიტის შემცველობის შემდგომი გაზრდა 60%-მდე უკვე იწვევს გარდაქმნის ხარისხის მნიშვნელოვნად გაზრდას. ხოლო 80 მას.% დიატომიტის შემცველი კომპოზიციებისათვის ეს ცვლილება უფრო შესამჩნევი ხდება და 130, 150, 180 და 200°C -ზე შესაბამისად, იზრდება 6,5, 15, 25 და 29%-მდე.

ჩატარებული კვლევების შედეგები საშუალებას გვაძლევს, გავაკეთოთ დასკვნა იმის შესახებ, რომ კომპოზიციაში დიატომიტის შემცველობის ცვლილება, კარბამიდის მეთილოლწარმოებულის ერთიდაიგივე ფუნქციონალობისას, საბოლოოდ განსაზღვრავს

სერციით სტრუქტურის წარმოქმნის სიჩქარეს. ამას ადასტურებს კომპოზიციის სტრუქტურირების შედეგები 200°C-ზე. როდესაც დიატომიტის შემცველობა მაქსიმალურია და შეადგენს 80 მას.%-ს, შესაბამისად გარდაქმნის ხარისხიც მაქსიმალურია და შეადგენს 29%-ს.



ნახ. 1. პოლიმერულ კომპოზიციაში დიატომიტის შემცველობის გავლენა გარდაქმნის ხარისხზე (გახურების ხანგრძლივობა 10 წთ)

შესწავლილი იყო კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერისა და დიატომიტის შემცველი პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესის ზოგიერთი კინეტიკური პარამეტრები [2].

ცხრილი 1. კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის და დიატომიტის შემცველი აბინოპლასტის პოლიმერული კომპოზიციის სტრუქტურირება იზოთერმულ პირობებში გახურებისას (გახურების ხანგრძლივობა 10 წთ)

№	დიატომიტის შემცველობა კომპოზიციაში, მას.%	გარდაქმნის ხარისხი, %			
		130°C	150°C	180°C	200°C
1	0	0,92	3,63	8,82	13,80
2	10	1,60	5,21	9,56	16,00
3	20	2,28	6,80	10,30	18,20
4	30	2,28	7,70	10,90	19,10
5	40	2,30	8,60	11,50	20,00
6	50	3,43	9,60	13,20	21,50
7	60	4,57	10,60	15,00	23,00
8	70	5,48	12,80	20,00	26,00
9	80	6,40	14,80	24,80	28,80

კომპოზიციების სტრუქტურირების რეაქციის მუდმივები გამოთვლილია პირველი რივის განტოლებით. აღმოჩნდა, რომ 130-200°C ტემპერატურაზე, პროცესის საწყის სტადიაზე რეაქციის სიჩქარის მუდმივები რეაქციის მიმდინარეობისას ინარჩუნებენ მუდმივ მნიშვნელობებს (ცხრილი 2).







ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Виртия З., Бжезинский Я. Аминопласты. Москва: «Химия», 1973, с. 7-9.
2. Папава Ш.Р., Дохтуришвили Н.С., Мацурაძე Н.А., Папვა Г.Ш., Табукашვილი З.Ш., Цомაია Н. Изучение процесса отверждения полимерных композиции аминокласта. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, № 3-4, с. 210-213.

**POLYMER COMPOSITIONS ON THE BASE OF CARBAMID-FORMALDEHYDE OLIGOMERES AND DIATOMITE**

Ia Chitrekashvili, Zaza Molodinashvili, Givi Papava, Marina Gurgenisvili, Ketevan Ebralidze, Nanuli Khotenashvili, Zurab Tabukashvili  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

SUMMARY

Polymer compositions on the base of carbamide- and thiocarbamide-formaldehyde oligomer and diatomite have been prepared. The mechanism of hardening process of polymer compositions, several kinetic parameters, as well as the influence of diatomite content on the properties of the composition have been studied.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАРБАМИД-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ДИАТОМИТА**

И.А.Читрекашвили, З.Ф.Молодинашвили, Г.Ш.Папавა, М.Б.Гургенишвили, К.Г.Эбралидзе, Н.З.Хотенашвили, З.Ш.Табукашвили  
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

РЕЗЮМЕ

Получены полимерные композиции на основе карбамид-формальдегидного и тиокарбамид-формальдегидного олигомеров и диатомита. Изучены некоторые кинетические параметры и механизм процесса отверждения полимерных композиции, также влияние диатомита на свойства композиции.

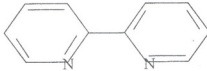
### d-მეტალთა მონოსელენოარსენატების (V) კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი 2,2'-დიპირიდოლითან

მადონა ჭაბუკიანი, მაია რუსია, ირმა კარტოზია, ხათუნა კასრაძე, რომან გვიგაური

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

2,2'-დიპირიდოლი, როგორც ლიგანდი, კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისას, დიდ ხანია ინტენსიურად შეისწავლება [1]. ასეთი შესწავლის მიზეზი არაერთგვაროვანია და მოიცავს როგორც წმინდა ქიმიურ, ასევე მედიცინაში გამოყენებით ასპექტებს.

2,2'-დიპირიდოლის ფართო შესაძლებლობა წარმოქმნას კოორდინაციული ნაერთები სრულიად განსხვავებული ტიპისა და ქცევის ელემენტ-კომპლექსიონებთან უნდა ვეძიოთ მის სტრუქტურა-აღნაგობაში.



იმის გამო, რომ მოლეკულაში აზოტის ატომებს უკავიათ ისეთი მდებარეობა, რომ იქმნება საუკეთესო პირობები 5-წევრიანი ციკლის წარმოსაქმნელად, 2,2'-დიპირიდოლი იმთავითვე მოექცა მკვლევართა ყურადღების ცენტრში, რის გამოც მისი კოორდინაციული ნაერთები მეტალთა ჰალოგენიდებთან, ნიტრატებთან, სულფატებთან და თითქმის ყველა სხვა სახის მარილებთან დეტალურად არის გამოკვლეული.

ნატრიუმის მონოსელენოარსენატის(V) წყალხსნარების მოქმედებას ზოგიერთ d-მეტალთა ხსნადი მარილებისა და ბიდენტატური ლიგანდის – 2,2'-დიპირიდოლის ურთიერთქმედების პროდუქტთან, მიყვარათ შესაბამისი კოორდინაციული ნაერთის წარმოქმნამდე [2].

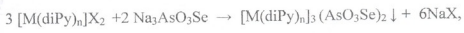
გამოვიყენეთ რა აღნიშნული მეთოდი, ამავერად განვაზოტცივლეთ d-მეტალთა მონოსელენოარსენატების კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი 2,2'-დიპირიდოლითან.

გამოსავალ ნივთიერებებად გამოვიყენეთ d-მეტალთა წყალში ხსნადი მარილები:  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  და  $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ , ლიგანდად გამოვიყენეთ 2,2'-დიპირიდოლი, ხოლო დამლუქავად – ნატრიუმის მონოსელენოარსენატი  $Na_3AsO_3Se \cdot 12H_2O$ .

d-მეტალთა მონოსელენოარსენატების კოორდინაციულ ნაერთებს 2,2'-დიპირიდოლითან, ისევე როგორც პირდინთან [3,4]; ვლბულობთ ორი ხერხით: სახელდობრ, მიმოცვლის რეაქციით სინთეზირებულ იქნა მანგანუმის (II), სპილენძის (II), თუთიის, კადმიუმისა და ვერცხლისწყლის (II) კომპლექსური ნაერთები 2,2'-დიპირიდოლითან, ხოლო ახლად სინთეზირებული რკინის(II), კობალტ(II)-ისა და ნიკელის (II) მონოსელენოარსენატების ურთიერთქმედებით 2,2'-დიპირიდოლის სპირტსხნართან – შესაბამისი კოორდინაციული ნაერთები.

რადგან გამოსავალ d-მეტალთა მონოსელენოარსენატები წყალში პრაქტიკულად უხსნად ნივთიერებებს წარმოადგენენ, უწინარეს ყოვლისა, მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ მიზნობრივ პროდუქტების მიღება ნატრიუმის მონოსელენოარსენატისა და შესაბამისი მეტალის კომპლექსნაერთის ურთიერთქმედებით. აღმოჩნდა, რომ d-მეტალთა მარილებისა და 2,2'-დიპირიდოლის ურთიერთქმედების პროდუქტებზე ნატრიუმის მონოსელენოარსენატის მოქმედებით, სპირტსხნარებში იღლქება შესაბამის მეტალთა მონოსელენოარსენატებს

კომპლექსები, რომელთა წარმოქმნა აიხსნება შემდეგ თანმიმდევრული რეაქციათა კროლით:

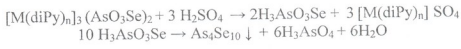


სადაც, M= Mn, Cu, Zn, Cd, Hg; X=Cl ან CH<sub>3</sub>COO, n=2 ან 3.  
 იმის გამო, რომ მიმოცვლის რეაქციით რკინის (II), კობალტისა (II) და ნიკელის (II) მონოსელენოარსენატების კოორდინაციული ნაერთების მიღება 2,2'-დიპირიდითან ჩვენ ვერ შევხვდებით, მათი სინთეზი მოვახდინეთ ამავე მეტალთა მონოსელენოარსენატებისა და 2,2'-დიპირიდის უშუალო ურთიერთქმედებით სპირტსნარებში:



სადაც, M=Fe, Co ან Ni.  
 ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ კომპლექსთა შედგენილობა დამოკიდებულია კომპლექსწარმოქმნელის ბუნებასა და სინთეზის პირობებზე. ასე მაგალითად, Cu, Zn, Cd, Hg და Mn დიპირიდული კომპლექსებისა და ნატრიუმის მონოსელენოარსენატების ურთიერთქმედების პროდუქტები ილექებიან საკრისტალოზაციო წყლის გარეშე, მაშინ როდესაც რკინის(II), კობალტის(II)-ისა და ნიკელის (II)-ის კომპლექსები, რომლებიც მიიღეთ შესაბამის მეტალთა მონოსელენოარსენატებისა და 2,2'-დიპირიდის ურთიერთქმედებით, წარმოიქმნებიან კრისტალოპიდრატების სახით.

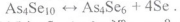
სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენენ სხვადასხვა შეფერილობის წერილკრისტალურ ნივთიერებებს. Fe(II), Co(II)-ისა და Ni(II)-ის კომპლექსები კარგად იხსნებიან წყალში, მაგრამ არ იხსნიან სპირტში, აცეტონში, ტეტრაჰიდროფურანსა და სხვა ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. სხვა ნაერთები კი წყალში უხსნად ნივთიერებებს წარმოადგენენ. საინტერესოა სინთეზირებულ კომპლექსთა რეაქციები მჟავებთან (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) და ტუტებთან (NaOH, KOH). ასე მაგალითად, მათი 2N მარილ- ან გოგირდმჟავით დამუშავებისას ილექება ტეტრადარიშხანის დეკასელენიდი, რომელიც მცირედ დაბინძურებულია დარიშხანის (III) სელენიდით და სელენით. ს<sub>4</sub>შე<sub>10</sub>-ის წარმოქმნა როგორც ჩანს, უნდა აიხსნას მონოსელენოდარიშხანმჟავას დისპროპორცირებით:



ანუ შევამბულად:



დარიშხანის (III) სელენიდისა და სელენის გაჩენა მინარევის სახით უნდა აიხსნას As<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>-ის ნაწილობრივი დაშლით მჟავე გარემოში:



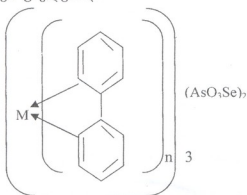
მოცემული ნაერთები არ იხსნიან ტუტეებში. გამოაკლისს წარმოადგენს მხოლოდ თუთიის მონოსელენოარსენატის კომპლექსი, რომელიც გაცხელებისას ადვილად იხსნება კონცენტრირებულ NaOH და KOH-ში.

მიღებული ნაერთის შედგენილობისა და აღნაგობის დასადგენად შევისწავლეთ სინთეზირებული კომპლექსების იწ-სპექტრები, რენტგენოგრაფიული და თერმოგრაფიული მონაცემები. მიღებულ ნაერთთა ქიმიური ანალიზის შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

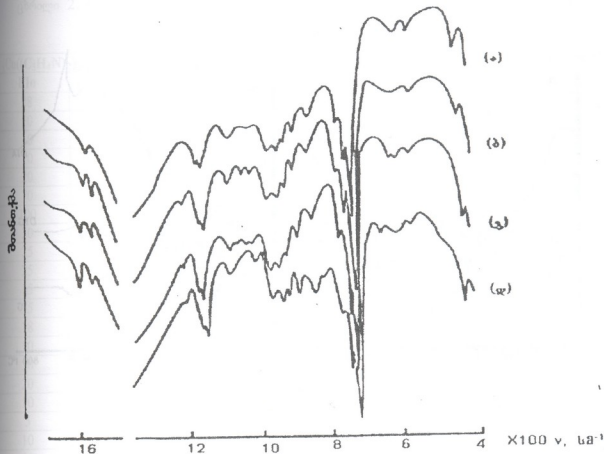
ცხრილი 1. სინთეზირებული ზოვიერთი d-მეტალთა მონოხელენოარსენატების (V) დიპირიდული კომპლექსების ქიმიური ანალიზის შედეგები

№	ფერი / ფორმულა	გამოთვლილია / ნაპოვნია, %				
		M	As	Se	N	H <sub>2</sub> O
1	ყავის ფერი [Mn(diPy) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	8.36	7.60	8.00	12.77	--
		8.00	6.99	7.77	11.80	
2	იასამნის ფერი [Fe(diPy) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	8.50	7.59	7.99	12.75	2.73
		8.05	7.00	7.00	11.67	2.00
3	ნარინჯის ფერი [Co(diPy) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	8.91	7.56	7.99	12.70	2.72
		8.16	6.97	7.01	11.60	2.11
4	ნარინჯის ფერი [Ni(diPy) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	8.91	7.56	7.96	12.70	2.72
		8.20	6.91	7.03	11.51	2.10
5	ყავის ფერი [Cu(diPy) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub>	12.53	9.79	10.31	10.97	--
		12.01	8.87	9.91	9.98	
6	ნაცრის ფერი [Zn(diPy) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub>	12.70	9.77	10.29	10.95	--
		12.14	9.00	9.78	10.00	
7	ყავის ფერი [Cd(diPy) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub>	20.19	8.93	9.41	10.00	--
		19.79	8.02	8.88	9.22	
8	შავი [Hg(diPy) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub>	31.04	7.72	8.13	8.65	--
		30.74	6.92	7.90	7.98	

სპექტრალური მონაცემების შედარებამ თავისუფალი 2,2'-დიპირიდისა და აგრეთვე სხვა მეტალთა დიპირიდული კომპლექსების სპექტრებთან (ნახაზი 1) დაგვარწმუნა იმაში, რომ მეტალის დიპირიდული კომპლექსის იმ-სპექტრი მოიცავს ნაერთისათვის დამახასიათებელ ყველა ძირითად შთანთქმის ზოლს. ორგანული ლიგანდი ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებულია ბიდენტატურ-ციკლურად:

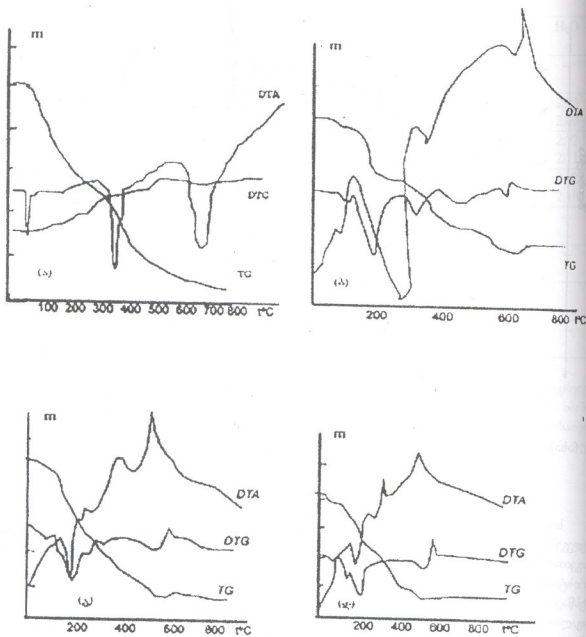


კომპლექსში დიპირიდის არსებობას ადასტურებს [5] დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები. კერძოდ, არომატული C=C ბმისათვის ვალენტური რხევები ვლინდება 1595 სმ<sup>-1</sup> უბანში საშუალო ინტენსივობის შთანთქმის ზოლის სახით და 1480 სმ<sup>-1</sup>-ზე ინტენსიური პიკის სახით. დიპირიდისათვის დამახასიათებელი C=N ბმის შთანთქმის ზოლი მცირე ინტენსიურობის პიკის სახით ვლინდება 1280 სმ<sup>-1</sup> უბანში. დიპირიდის C-H ბმების შთანთქმის ზოლები ვლინდება 770 სმ<sup>-1</sup> უბანში ინტენსიური შთანთქმის ზოლის სახით [6]. AsO<sub>3</sub>Se<sup>3-</sup> შთანთქმის ზოლები წარმოჩინდებიან 850 სმ<sup>-1</sup> და 620 სმ<sup>-1</sup>-ზე, რომლებიც წარმოადგენენ სიმეტრიულ და არასიმეტრიულ ვალენტურ რხევებს შესაბამისად.



ნახაზი 1. d-მეტალთა მონოსელენოარსენატების (V) დიპირიდული კომპლექსების ი.წ. სპექტრები. (ა) –  $[\text{Fe}(\text{diPy})_3]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (ბ) –  $[\text{Hg}(\text{diPy})_2]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2$ , (გ) –  $[\text{Cd}(\text{diPy})_2]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2$ , (დ) –  $[\text{Zn}(\text{diPy})_2]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2$

სინთეზირებულ ნაერთთა ინდივიდუალურობას ადასტურებს რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგებიც (ცხრილი 2). მეტალთა დიპირიდლის კომპლექსნაერთთა რენტგენოგრაფიკული მონაცემები პროდუქტთა მაღალ დისპერსიულობაზე. გათვლები გვიჩვენებს, რომ ისინი კრისტალდებიან რომბულ სინგონიაში. დიპირიდულ კომპლექსნაერთთა თერმოგრამების შესწავლამ დაგვარწმინა იმაში, რომ მიღებული კომპლექსების თერმული ქცევა ერთნაირია, მაგალითისათვის მოვიყვანოთ კობალტის მონოსელენოარსენატის(V) დიპირიდლატის  $[\text{Co}((\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2)_3]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ქცევა გაზურების დროს. თერმოლიზის სურათი (ნახაზი 2) გვიჩვენებს, რომ დიპირიდლატები განსხვავებულად იქცევიან სხვა კომპლექსნაერთებთან შედარებით, რაც გამოწვეულია იმით, რომ დიპირიდლი გაცილებით ძლიერად არის კოორდინირებული ცენტრალურ ატომთან, ვიდრე ჩვენს მიერ შესწავლილი სხვა ლიგანდები და ამდენად, ორგანიკის სრული მოცილება საკმაოდ მაღალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს. 60-320°C-ის ინტერვალში DTA მრუდზე შეინიშნება ენდოთერმული ეფექტი, მასის კლება ამ დროს შეადგენს 25,54%-ს, რაც შეესაბამება საკრისტალიზაციო 3 მოლი წყლის და 3 მოლი ლიგანდის დაკარგვას (თეორიული – 25,60%). შემდგომი ეტაპი არის 320-600°C-მდე. მასის კლება ამ შუალედში 18, 00 %-ია, რაც მიუთითებს  $\text{As}_2\text{O}_3$  და  $2\text{SeO}$ -ის დაკარგვას.



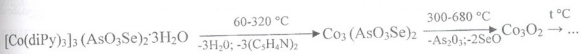
ნახაზი 1. d-მეტალთა მონოსელენარსენატების (V) დიპირიდული კომპლექსების თერმოგრამები. (ა) -  $[\text{Fe}(\text{diPy})_3]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (ბ) -  $[\text{Hg}(\text{diPy})_2]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2$ , (გ) -  $[\text{Cd}(\text{diPy})_2]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2$ , (დ) -  $[\text{Zn}(\text{diPy})_2]_3(\text{AsO}_3\text{Se})_2$



ცხრილი 2. d-მეტალთა მონოსელენოარსენატების (V) დიბირიდული კომპლექსების რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგები

[Cu((C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub>		[Mn((C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub>		[Co((C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	
I/I <sub>0</sub>	dα/n	I/I <sub>0</sub>	dα/n	I/I <sub>0</sub>	dα/n
28	11.41	22	10.04	80	7.86
10	6.9	55	3.708	100	7.53
10	4.928	10	3.159	30	6.81
10	3.825	100	2.966	30	6.56
20	3.734	40	2.787	30	5.11
70	3.148	5	2.618	30	3.52
100	2.978	20	2.157	50	3.30
30	2.88	35	2.053	50	3.20
25	2.809	50	1.978	30	3.13
25	2.75	8	1.914	30	3.00
15	2.512	25	1.744	30	2.79
15	2.479	15	1.635	55	2.64
18	2.058	18	1.622	30	2.50
10	1.99	40	2.21	40	2.40
30	1.942	60	2.10	50	2.22
20	1.758	80	2.06	50	2.13
10	1.713	100	2.02	45	2.03
5	1.677	70	1.92	10	1.93
10	1.656	70	1.86	30	1.92
10	1.642	30	1.83	50	1.89
5	1.609	30	1.73	10	1.72

ყოველივე ამის გათვალისწინებით, კობალტის (II) მონოსელენოარსენატის დიბირიდლატის თერმოლიზის სავარაუდო სქემა შემდეგნაირად შეიძლება წარმოვიდგინოთ:



ანალოგიურად მიმდინარეობს სხვა d-მეტალთა მონოსელენოარსენატების (V) დიბირიდლატების დაშლაც, გამონაკლისს წარმოადგენს Hg(II)-ის კომპლექსი, ისევე როგორც სხვა ლივანდებთან, მისი ქცევა აქაც განსხვავებულია. თერმოლიზი იწყება შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე და სულ ორ თერმულ პიკზე მთავრდება სრული დაშლა. ეს გამომდინარეობს იქიდან, რომ ვერცხლისწყლის (II) ნაერთები მაღალ ტემპერატურაზე არა-მდგრადები არიან.

ამრიგად, მიღებული შედეგები საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ 2,2'-დიბირიდლის მოლეკულები კოორდინირებულნი არიან d-მეტალთა ატომებთან აზოტის ატომების მეშვეობით, ხოლო AsO<sub>3</sub>Se<sup>3-</sup>-ის ჯგუფი იმყოფება კომპლექსის გარე სფეროში.



ექსპერიმენტული ნაწილი

ტრი-2,2'-დიპირიდილსპილენძის (II) მონოსელენოარსენატი. 2,6 გ (0,0102 მოლი)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -ის ნაჯერ ხსნარს ინტენსიური მორევისა და გაცხელების პირობებში დავამატეთ 4,8 გ (0,0307 მოლი) 2,2'-დიპირიდილის სპირტ-ხსნარი. ნარინჯისფერი ხსნარი ვაღულე უკუმაცივრიან კოლბაში და შემდეგ დავამატეთ 3,0 გ (0,0082 მოლი) ნატრიუმის მონოსელენოარსენატის ნაჯერი ხსნარი. მაშინვე დაიღვრა შავი ფერის წვრილკრისტალური ნივთიერება, რომელიც 12 საათის შემდეგ გავფილტრეთ. კარგად ჩაერეცხეთ წყლით, შემდეგ სპირტით და გავაშრეთ  $P_2O_5$ -იან ვაკუუმ-ექსიკატორში მუდმივი მასის მიღებამდე.

მივიღეთ 5,0 გ (0.0033 მოლი)  $[Cu((C_5H_4N)_2)_2(AsO_3Se)_2]$ , რაც შეადგენს თეორიულს 96,5%-ს. ნაპოვნია, %: Cu 4.10; As 3.21; Se 3.37; N 3.58; გამოთვლილია, %: Cu 4.25; As 3.21; Se 3.37; N 3.58.

ასეთივე გზით იქნა მიღებული მანგანუმის (II), თუთიის, კადმიუმისა და ვერცხლისწყლის (II) დიპირიდილატური კომპლექსებიც (ცხრილი 3).

ტრი-2,2'-დიპირიდილრკინის (II) მონოსელენოარსენატი. 2,8 გ (0,1080 მოლი)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ -სა და დავამატეთ 3 გ (0,0062 მოლი)  $Na_3AsO_3Se \cdot 12H_2O$ -ის ურთიერთქმედებით წყალხსნარში მივიღეთ რკინის (II) მონოსელენოარსენატის მაღალდისპერსიული ნალექი, რომელსაც წყლით კარგად გარეცხვის შემდეგ დავამატეთ 2,8 გ (0,0307 მოლი) 2,2'-დიპირიდილის წყალ-ხსნარი. სუსპენზიას პერმეტულად გაცხელებდით 5 საათის განმავლობაში. მყარი ფაზა ნელ-ნელა გადავიდა ხსნარში, რომელმაც მიიღო მუქი შეფერილობა. სარეაქციო ნარევი ვადულეთ 1 საათის განმავლობაში და დავეტოვეთ ერთი დღედაღამე კრისტალიზაციისათვის. მეორე დღეს გამოკრისტალებული ნივთიერება მოვაცილეთ დეკანტაციით და მოვახდინეთ მისი გადალექვა წყლიდან ეთილის სპირტით. მივიღეთ 5,9 გ (0.0030 მოლი)  $[Fe((C_5H_4N)_2)_2(AsO_3Se)_2 \cdot 3H_2O]$ , რაც თეორიულს 97,3%-ს შეადგენს. მასში %-ული შედგენილობაა: Fe 2.40; As 2.15 Se 2.26; N 3.61;  $H_2O$  0.77. თეორიული პროცენტული შემცველობაა: Fe 2.47; As 2.21; Se 2.32; N 3.71;  $H_2O$  0.79.

ასეთივე გზით იქნა მიღებული კობალტის (II) და ნიკელის (II) მონოსელენო-არსენატების კოორდინაციული ნაერთებიც 2,2'-დიპირიდითან.

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიღებული პროდუქტების გამოსავლიანობა მოტანილია ცხრილში 3.

ცხრილი 3. 2,2'-დიპირიდითან d-მეტალთა კოორდინაციული ნაერთების მისაღებად გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობა

საწყისი	სარეაქციოდ აღებულია					მიღებულია					
	მარილი		ლიგანდი diPy		$Na_3(AsO_3Se)_2 \cdot 12H_2O$	M	As	Se	N	$H_2O$	
ფორმულა	გ	მოლი	გ	მოლი	გ	მოლი	x	n	გ	მოლი	%
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	2.0	0.0112	5	0.0320	3.9	0.0080	3	-	5.7	0.0029	92.5
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	2.9	0.0110	5	0.0320	3.0	0.0062	3	3	5.9	0.0030	97.3
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2.5	0.0105	5	0.0320	4.0	0.0082	3	3	5.8	0.0029	96.0
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2.5	0.0105	5	0.0320	3.9	0.0080	3	3	5.8	0.0028	95.0
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	2.6	0.0111	3.5	0.0224	3.0	0.0062	2	-	4.6	0.0030	96.5
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	2.4	0.0131	3.5	0.0224	3.8	0.0078	2	--	4.6	0.0030	96.5
$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	2.0	0.0084	2.5	0.0160	4.2	0.0086	2	-	4.9	0.0029	93.0
$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	2.0	0.0058	2.0	0.0128	3.9	0.0080	2	-	5.6	0.0029	92.5



## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. Москва-Ленинград: Химия, 1986, с. 123-196.
2. *Дუბერუძე И.С., Хелашვილი Т.К., Русия М.Ш., Индожия М.А., Гигаური Р.Д.* Georgian Engineering News, 1997, v. 4, p. 97-101.
3. *Khelashvili G. K., Gigauri R.I., Indjia M.G., Gurgenshvili L.V., Gigauri R.D.* Coordination Compounds of d-Metals Monothioarsenates With Pyridine. Bull. Georgian Acad. Sci., 1996, 157, No 3, p. 415-418.
4. *ხელაშვილი ვ.ა.* d-მეტალთა მონოთიოარსენატები და მათი კოორდინაციული ნაერთები აზოტუმცველ ლიგანდებთან. სინთეზი და გამოკვლევა. დისერტაცია, ქიმიის მეცნ. კანდ., თბილისი, 1998.
5. *ლიდარაძე ა.ს.* ტეტრათიოდარიშხანმჟავას d-მეტალთა მარილები და მათი კოორდინაციული ნაერთები მონო- და ბიდენტანტურ აზოტუმცველ ლიგანდებთან. დისერტაცია, ქიმიის მეცნ. კანდ., თბილისი, 1998.
6. *Webb D. I.* Synthesis, Structure and Magnetic Properties of the Rare-Earth Zink Compounds  $\text{Eu}_{14}\text{MnPn}_{11}$  and  $\text{E}_{14}\text{InPn}_{11}$  (Pn=Sb,Bi). Chemistry of Materials, 1997, v. 9(10), p. 2131-2138.
7. *Nakamoto K.* The IR Spectrum of Inorganic and Coordinated Substances. Mir, 1966, p. 411.

## SYNTHESIS OF COORDINATION COMPOUNDS OF d-METAL MONOSELENOARSENATE(V) WITH DIPYRIDILE

Madona Chabukiani, Maya Rusia, Irma Kartoza, Khathuna Kasradze, Roman Gigauri  
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

## SUMMARY

Synthesis of coordination compounds has been performed in solution by exchange reaction between salts of corresponding metals and 2,2'-dipyridile, without extraction by saturated solutions of equivalent amount of sodium monoselenoarsenate. Chemical composition of compounds was confirmed on the basis of the using the element analysis, as well as by physical and chemical methods. Possible schemes of thermal decomposition of prepared compounds is presented.

## СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОНОАРСЕНАТОВ(V) d-МЕТАЛЛОВ ИЗ 2,2'-ДИПИРИДИЛА

М.Чабукиани, М.Русия, И.Картозия, Х.Касрадзе, Р.Гигаური  
Тбилисский государственный университет им. И.Джавახишвили

## РЕЗЮМЕ

Синтез координационных соединений производили реакцией обмена солей данных металлов на 2,2'-дипиридинаты в индивидуальном положении без выделения действием насыщенных растворов эквивалентных количеств моноселеноарсенатов натрия. Состав синтезированных соединений кроме элементного анализа был установлен и физико-химическими методами исследования. В представленной работе приведены предполагаемые схемы их термолитиза.

## ღვინომასასაღებში ამინომჟავათა შანგვითი დეჰამონირების და ცილა-ალდეჰიდის ურთიერთქმედების პროცესის შესწავლა

მურმან ჯაფარიძე, თინა სხირტლაძე, თამაზ ჭუჭულაშვილი, ბენედიქტე წერეთელი

### საქართველოს სახელმწიფო სასოფლო სამეურნეო უნივერსიტეტი

ტკბილსა და ღვინოში აზოტშემცველ ნაერთებიდან ყველაზე დიდსა და რეაქციისუნარიან ჯგუფს ამინომჟავები წარმოადგენენ, რომელთა წილად მოდის საერთო აზოტის 50% და მეტი. აღნიშნული ნაერთები ღვინომასალის განვითარების სხვადასხვა ეტაპზე განიცდიან განუწყვეტელ გარდაქმნებს, რომელთა პროდუქტები ურთიერთმოქმედებენ რა ერთმანეთთან და ღვინომასალის სხვადასხვა კომპონენტებთან, მონაწილეობენ პროდუქტის ორგანოლუბტიკური მახასიათებლების ჩამოყალიბებაში.

ამინომჟავების ცვალებადობა ინტენსიურდება ღვინომასალის მადერიზაციის პროცესში, რომელიც მიმდინარეობს ჰაერის ან ჟანგბადის თანაობისას  $30\pm 70^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე [1] დამუშავების ასეთ რეჟიმში ძირითადად ჟანგვით პროცესებს აქვს ადგილი, რომელთაგან შევისწავლეთ ამინომჟავათა ჟანგვითი დეჰამინირება გლიცინის მაგალითზე და შევეცადეთ დაგვედგინა ამ პროცესის რაოდენობრივი მაჩვენებლები, ჟანგვითი გარდაქმნის სიღრმისეული მიმდინარეობა და მიღებული პროდუქტების რაობა.

კვლევათა ჩასატარებლად გამოყენებული იქნა ქარხნული წარმოების რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული  $^{14}\text{C}$ -გლიცინი, კუთრი რადიოაქტიურობით 2 094 667 ბეკერელი/გ და ქარხნული წარმოების რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული  $^{14}\text{C}$ -გლიცინი, კუთრი რადიოაქტიურობით 1 948 000 ბეკერელი/გ.

რადიოაქტიური ამინომჟავების გარდაქმნა შევისწავლეთ ღვინომასალის როგორც აირად, ისე თხევად ფაზაში, რისთვისაც 250 სმ<sup>3</sup> მოცულობის ორ კოლაში მოვათავსეთ 200-200 სმ<sup>3</sup> რაოდენობის ღვინომასალა, რომელთაგან ერთს დავუმატეთ 0,04 გ (0,2 სმ<sup>3</sup>)  $^{14}\text{C}$ -გლიცინი, ხოლო მეორეს-0,04 გ (0,2 სმ<sup>3</sup>)  $^{14}\text{C}$ -გლიცინი. რადიოაქტიური ამინომჟავები ტოლი რაოდენობის ღვინომასალებში შევიტანეთ ტოლი მასური სიდიდით და არა ტოლი აქტივობებით, რათა რეაქციის მსვლელობაზე შეტანილი პრეპარატის რაოდენობას არ ჰქონდა გავლენა.

მადერიზაციის პროცესს ვანზორცივლებდით თერმოსტატში ორი თვის განმავლობაში  $60^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურის პირობებში. საკვლევი ნიმუშების მთელ სიღრმეში ჟანგვითი პროცესების უზრუნველსაყოფად ყოველ მეორე დღეს ვაწარმოვდით საანალიზო ნიმუშების შენჯღრევას, ხოლო ყოველ მეათე დღეს ნიმუშებში 1 წუთის განმავლობაში ჟანგბადის ბარბოტირებას.

ღვინის აირად ფრაქციაში რადიოაქტიური ნახშირბადატომის დასაფიქსირებლად  $^{14}\text{C}$ -გლიცინის შემცველ ნიმუშს დამჭურად დაყენებული ჰქონდა დრექსელი 10 სმ<sup>3</sup> 20%-იანი KOH-ის წყალხსნარით. იგივე მიზნით  $^{14}\text{C}$ -გლიცინის შემცველ ნიმუშს გააჩნდა სამი დრექსელი, რომელთაგან პირველ-ორში ესხა 5-5 სმ<sup>3</sup> Ba(OH)<sub>2</sub>-ის ნაჯერი წყალხსნარი, ხოლო მესამეში - 10 სმ<sup>3</sup> 0,005 n-ის HCl-ის წყალხსნარი [2].

ღვინომასალის თხევადი ფრაქციის გასაანალიზებლად, წარმოქმნილ ლექს ფილტრაციით ვაშორებდით ნიმუშს და ნალექის წონას ვადგენდით უკანასკნელის მუდმივ წონაკამდე გამოშრობით, რის შემდეგ ლექს ვწვავდით და გამოყოფილ  $^{14}\text{CO}_2$ -ს ვბოჭავდით 20%-იანი KOH-ის 10სმ<sup>3</sup> წყალხსნარით.

ღვინომასალის თხევად ფაზაში მოსალოდნელი რადიოაქტიური ფორმალდეჰიდის აღმოსაჩენად ვაწარმოვდით მის შებოჭვას 100 სმ<sup>3</sup> 0,56%-იანი დიმედონის 20%(მოც) სპირტწყალხსნარით, რისთვისაც დიმედონდამატებულ ფილტრატს 24 საათის განმავლობაში

ყოფნებდით 35-40°C ტემპერატურის პირობებში და მიღებული კონდენსაციის პროდუქტებს თხევად ფაზას ვაშორებდით ფილტრაციით. ნალექს ფილტრზე ვაშრობდით მუდმივ წონამდე და ვხსნიდით 20%-იანი KOH-ის წყალხსნარის მაქსიმალურად მცირე რაოდენობაში, საიდანაც წარმოებდა მისი რადიოაქტიურობის ათვლა.

თხევად ფაზაში რადიოაქტიური ფორმიატის აღმოსაჩენად ვაწარმოებდით მიღებული ფილტრატის დაახლოებით 2/3-ის გამოხდას და ნახადის შეტუტთანებას 10%-იანი KOH-ის წყალხსნარით pH 9-10 ერთეულამდე, რის შემდეგ ვაორთქლებდით წყლის აბაზანაზე 4-5 სმ<sup>3</sup>-დე, საიდანაც პირდაპირ ვაწარმოებდით რადიოაქტიურობის ათვლას.

რადიოაქტიურობის ათვლას ვგვლა შემთხვევაში ვაწარმოებდით თხევად სცინტილაციურ მოვლეზე I215 RACK BETA 11 ბრეის პიდროფილურ სისტემაში [3].

კვლევის შედეგები მოცემულია ცხრილებში 1 და 2.

ცხრილი 1. ღვინომასალის აქროლად ფრაქციაში რადიოაქტიურობის განაწილება მადერიზაციის პროცესში

ნიშანდებული ამინომჟავა	%, რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილების მიხედვით		
	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	H <sup>14</sup> COOH	H <sup>14</sup> CHO
H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> COOH	3,15	---	---
H <sub>2</sub> N- <sup>14</sup> CH <sub>2</sub> COOH	0,33	0,04	0,04

ცხრილი 2. ღვინომასალის თხევად ფრაქციაში რადიოაქტიურობის განაწილება მადერიზაციის პროცესში

ნიშანდებული ამინომჟავა	%, რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილების მიხედვით		
	ლექი	H <sup>14</sup> COOH	H <sup>14</sup> CHO
H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> COOH	<0,01	---	---
H <sub>2</sub> N- <sup>14</sup> CH <sub>2</sub> COOH	2,79	0,31	0,02

ცხრილების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მადერიზაციის აღნიშნულ პირობებში ადგილი აქვს ამინომჟავების ფანგვით დეზამინირებას, რომელსაც უშუალოდ აფიქსირებს <sup>14</sup>C-გლიცინის შემცველი ნიმუშის აირად ფაზაში <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> არსებობა და ჩვენს პირობებში ამინომჟავა გლიცინის ფანგვითი დეზამინირების სიდიდე 3,15%-ის ტოლია.

დეზამინირების პროცესის პროდუქტებიდან ღვინომასალის აირად ფრაქციაში აღმოჩნდა როგორც ფორმალდეჰიდი, ისე ფორმიატიც და თითოეულის რაოდენობამ საწყისი რადიოაქტიურობის დაახლოებით 0,04% შეადგინა.

განზოგადების თვალსაზრისით შეიძლება დიდი ალბათობით ვივარაუდოთ, რომ ღვინომასალის სითბოთი დამუშავების პროცესში ტიტრული მჟავიანობის მატება განპირობებულია არა მარტო ღვინის კონცენტრირებით, ალკოჰოლის დაჟანგვის შედეგად მჟავების წარმოქმნით და მაღალი ტემპერატურის პირობებში ღვინის ქვის ხსნადობის გაზრდით, არამედ ამინომჟავების ფანგვითი დეზამინირების შედეგად წარმოქმნილი ალდეჰიდების შესაბამის მჟავებამდე დაჟანგვითაც.

განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ის, რომ ჩვენს მიერ პირველად იქნა ნაჩვენები გლიცინის α-ნახშირბადატომის დაჟანგვა CO<sub>2</sub>-მდე ღვინის მადერიზაციის პირობებში და იგი დაახლოებით 0,33%-ის ტოლია.

როგორც ცნობილია [4], ღვინომასალაში გახსნილი თავისუფალი ფანგბადი სუსტი დამაჩნველია. ამიტომ, აღნიშნული ღრმა დაჟანგვა, რაც ღვინის დაშლის პროცესისათვის დამასაიათებელი მოვლენაა, გამოწვეული უნდა იყოს რიგი ფანგვა-აღდგენითი სისტემების,



მაგალითად, ფენოლ-ქინონური სისტემების გააქტიურებით, რომელთა არსებობა მადერის ტიპის ღვინომასალაში ეჭვგარეშეა.

$^{14}\text{C}$ -გლიცინის შემცველი ღვინომასალის თხევად ფაზაში, როგორც მოსალოდნელი იყო, რადიოაქტიური არ აღმოჩნდა ღვინომასალის გაანალიზებული არცერთი კომპონენტი.

განსხვავებული სურათია  $^{214}\text{C}$ -გლიცინის შემცველი ნიმუშის შემთხვევაში. აქ შეტანილი რადიოაქტიურობის ყველაზე დიდი მაჩვენებელი, 2,79%, ლექში არის ლოკალიზებული უფრო ნაკლები, 0,34%, აღმოჩნდა მჟავის ფრაქციაში და ძალზედ დაბალი მაჩვენებელი, 0,02%, გვხვდება ალდეჰიდის ფრაქციაში.

ამ ნიმუშში ყურადსაღებია ფორმალდეჰიდის რადიოაქტიურობის მეტად დაბალი სიდიდე რაც განპირობებული უნდა იყოს უკანასკნელის მაღალი ქიმიური აქტივობით.

$^{214}\text{C}$ -გლიცინის შემთხვევაში ლექის ფრაქციაში რადიოაქტიურობის მაღალი მაჩვენებელი შეიძლება აიხსნას ცილის მოლეკულების "შეკრევით", რომელიც მოსალოდნელია განხორციელდეს  $^{214}\text{C}$ -გლიცინის დაჟანგვის შედეგად მიღებული რადიოაქტიური ფორმალდეჰიდის წარმოქმნით და უკანასკნელის მიერ ცილის მოლეკულის პირველად ამინოჯგუფებთან მეთილოჯგუფების გაჩენით, რომლებიც შეიძლება დაუკავშირდეს ცილის მეორე ან იგივე მოლეკულის ამინოჯგუფს მეთილენური ან დიმეთილეთერიული განივი ბმის წარმოქმნით, რის შედეგადაც იზრდება ცილის მოლეკულური მასა ან იცვლება მისი ნატიური ბუნება და საბოლოო ვაშში მიიღება უხსნადი პროდუქტი.

მადერის ტიპის ღვინომასალის ლექში რადიოაქტიურობის არსებობა შეიძლება პირდაპირ კავშირში იყოს ღვინომასალაში ფენოლური ნაერთების არსებობასთან და იმ ძლიერ ჟანკვით პროცესებთან, რომლებიც ამ ტიპის ღვინის ტექნოლოგიის თანმდევი მოვლენაა, რის გამოც მადერის ტიპის ღვინომასალაში ქინოიდური ბუნების სხვადასხვა მოლეკულური მასის მქონე ნივთიერებების არსებობა სრულიად რეალურია.

ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე, დამწიფებისა და დამკვლევების პროცესში ღვინომასალაში და მითუმეტეს მადერის ტიპის ღვინომასალაში აუცილებლად იქნებან მონომერული ფენოლების დაჟანგვით მიღებული მონომერული ქინონები, ქინონების პოლიმერიზაციით მიღებული პოლიმერული ქინონები და პოლიმერული პოლიფენოლების ნაწილობრივი დაჟანგვის შედეგად მიღებული აქტიური ქინოიდური ჯგუფების შემცველი პოლიმერული პოლიფენოლები, რომელთაგან, მონომერული ქინონები იქნებან ხსნარში, ხოლო ქინოიდური ნაერთების ორი უკანასკნელი ფორმა-ლექში.

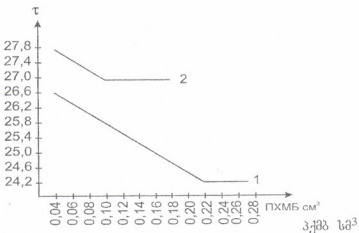
ქინონების ამინოჟგუფებთან ურთიერთმოქმედება მიმდინარეობს ქინონ-ამინური რეაქციის მიხედვით [5]. ამ გზით ხდება ამინოჟგუვის რადიოაქტიური ნახშირბადის ჩართვა ღვინომასალის ლექში.

სხვადასხვა ტიპის ღვინომასალაში ალდეჰიდებიდან ყველაზე დიდი რაოდენობით აცეტალდეჰიდი არის წარმოდგენილი და მისი რაოდენობა, გამომდინარე ტექნოლოგიის თავისებურებებიდან, განსაკუთრებით მაღალია მადერის ტიპის ღვინომასალაში.

აღნიშნული ალდეჰიდის მონაწილეობა ღვინომასალის ლექსწარმოქმნის პროცესში არ არის შესწავლილი, რის გასარკვევადაც ჩვენს მიერ დაყენებული იქნა მოდელური ცდები, რომლებშიც გამოვიყენეთ რადიოაქტიური  $1,2^{14}\text{C}$ -აცეტალდეჰიდი, კუთრი რადიოაქტიურობით 1 704 550 ბეკერელი/გ, ადამიანის შრატის ალბუმინი და საფურვის ალკოჰოლდეჰიდოზენაზა. ცდებისათვის შერჩეული იქნა ცენტრიფუგის ორი პატარა სინჯარა, რომლებშიც მოთავსდა 1 სმ<sup>3</sup> გამოხდილ წყალში გახსნილი 40-40 მგ ზემოთ აღნიშნული ცილის პრეპარატები. თითოეულ მათგანს დამატა 0,4 სმ<sup>3</sup>  $1,2^{14}\text{C}$ -აცეტალდეჰიდი და მჭიდროდ თავდაცობილ ჩაუტარდა ინკუბაცია სამი კვირის განმავლობაში თერმოსტატში 37,5°C ტემპერატურის პირობებში, რის შემდეგ ცილასთან დაუკავშირებული რადიოაქტიური აცეტალდეჰიდი ცილას მოშორდა გადალექვით და დიალიზით. ამგვარად მიღებული ცილის პრეპარატმა აჩვენა რადიოაქტიურობის მაღალი მაჩვენებელი, რამაც უცილობლად დაადასტურა აცეტალდეჰიდის

სართვა ზემოთნახსენები ცილების მოლეკულაში და მისი მონაწილეობის შესაძლებლობა ცელის გამოლექვაში.

ცილის მოლეკულის სულფჰიდრილურ ჯგუფებთან აცეტალდეჰიდის ურთიერთმოქმედების და ამ გზით ლექწარმოქმნის პროცესში მისი მონაწილეობის დასადგენათ დაყენებული იქნა მოლეკული ცლა, რომელშიც  $1,75 \cdot 10^{-4}$  M კონცენტრაციის პარაქლორმერკურიბენზოატით (ჰქმ) გაიტიტრა 2,8 სმ<sup>3</sup> გამოხდილ წყალში გახსნილი  $5,26 \cdot 10^{-3}$  გ ადამიანის შრატის ალბუმინის ორი ნიმუში, რომელთაგან ერთს დამატებული ჰქონდა 0,01 სმ<sup>3</sup> გამოხდილი წალი, ხოლო მეორეს 0,01 სმ<sup>3</sup> კონცენტრირებული აცეტალდეჰიდი. ტიტრაციის შედეგები მოტანილია მრუდზე №1, საიდანაც შეიძლება დავასკვნათ, რომ აცეტალდეჰიდი უკვე შირდება ცელის სულფჰიდრილურ ჯგუფებს, ცელის მის ნატურ ბუნებას და ამ გზით ღებულობს მონაწილეობას სხვადასხვა ტიპის ღვინომასალების ცილოვანი ნივთიერებების გამოლექვაში.



მრუდი №1. ჰქმბ-ით ადამიანის შრატის ალბუმინის ტიტრაციის მრუდი:  
1-ცილა; 2-ცილა და აცეტალდეჰიდი.

აღნიშნული დასკვნა მით უფრო სამართლიანია ფორმალდეჰიდის შემთხვევაში, რომელიც მეტი რეაქციისუნარიანობით გამოირჩევა და ცილოვან მოლეკულებთან ურთიერთმოქმედებაში სივრცითი დაბრკოლებებით უფრო ნაკლებად ხასიათდება, ვიდრე აცეტალდეჰიდი. ამდენად, ეს სავესებით რეალური გზა არის  $2^{14}\text{C}$ -გლიცილის რადიოაქტიური ნახშირბადის ღვინომასალის ლექში ლოკალიზებისათვის.

ღვინომასალებში ცილის გამოლექვის ერთ-ერთი გზა შეიძლება დაკავშირებული იყოს მასთან ქინონური ნაერთების მიერთებით და მაღალმოლეკულური კომპლექსის წარმოქმნით, რომელიც ქინონების ამინოჰაფაგებთან ურთიერთმოქმედების პროდუქტების ანალოგიური უნდა იყოს [6].

ქინონების ურთიერთმოქმედებები ამინოჰაფაგებთან და ცილებთან უეჭველად ასრულებენ წინშენილოვან როლს ღვინის დაძველების პროცესში. ღვინოში არსებული მონომერული და პოლიმერული ქინონები წარმოადგენენ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენულ კატალიზატორებს ღვინის ამინოჰაფაგების ჟანგვითი დეზამინირების პროცესში.

გარდა ამისა, უერთდებიან რა ღვინომასალაში არსებულ ამინოჰაფაგებს, პეპტიდებს და ცილებს, იწვევენ ამ აზოტშემცველი ნაერთების გამოლექვას და რადგან ღვინოში მუდამ ფუნქციონირებს ჟანგვა-აღდგენითი სისტემა ფენოლი-ქინონი, ცილების და სხვა აზოტშემცველი ნაერთების კოაგულაცია მუდმივად მიმდინარეობს.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Кликовский З.Н., Мерджаниан А.А.* Технология вина, Москва: Лёгкая и пищевая промышленность, 1984, с. 273.
2. *Rayner A.C., Jephcott C.M.* Microdetermination of Formaldehyde in Air. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, № 4, p. 627-630.
3. *Brey G.A.* Solvents for Liquid Scintillation Counting. *Anal. Biochem.*, 1960, v. 1, p. 279-287.
4. *Риберо-Гайон Ж., Пейно Э., Риберо-Гайон П., Сюдро П.* Теория и практика виноделия, т.3, Москва: Пищевая промышленность, 1980, с. 408-428.
5. *Церетели Б.С., Стураа З.Ш., Чхარტიшвили Н.Н.* Взаимодействие конденсированного танина с аминокислотами. *Виноград и вино России*, 1998, № 2, с. 43.
6. *Чхარტიшвили Н.Н., Стураа З.Ш., Шатиришвили Ш.И., Церетели Б.С.* Исследование процесса танин–белкового взаимодействия в виноматериалах. *Виноград и вино России*, 1998, № 2, с. 20–21.

## EXPLORATION OF PROCESS OF OXIDATIVE DEZAMINIZATION OF AMINO ACIDS AND PROTEIN-ALDEHYDE INTERACTIONS IN WINE

Murman Japaridze, Thina Skhirtladze, Tamaz Chuchulashvili, Benedikt Tsereteli  
*Georgian Agricultural State University*

## SUMMARY

For the first time a quantitative and qualitative data has been shown for the process of oxidative deamination of amino acids  $1^{14}\text{C}$ -Glycine and  $2^{14}\text{C}$ -Glycine, during Madeira preparation. The possibility of a deep oxidation of amino acids up to the final product,  $^{14}\text{CO}_2$ , also has been proved. Protein interaction with aldehydes was proved on the example of interaction between Yeast Alcohol Dehydrogenase, Human Serum Albumine and  $1,2^{14}\text{C}$ -Acetaldehyde. Also it has been shown the possibility of binding of Acetaldehyde with the Sulphydryl groups of a protein.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ АМИНОКИСЛОТ И БЕЛКОВО-АЛЬДЕГИДНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВИНМАТЕРИАЛАХ

М.Ш.Джапаридзе, Т.А.Схиртладзе, Т.А.Чучулашвили, Б.С.Церетели  
*Грузинский государственный сельскохозяйственный университет*

## РЕЗЮМЕ

Впервые установлены качественные и количественные показатели процесса окислительного дезаминирования аминокислот при мадеризации виноматериала на примере радиоактивных  $1^{14}\text{C}$ -глицина и  $2^{14}\text{C}$ -глицина. Установлена возможность глубокого окисления аминокислот до конечного продукта,  $^{14}\text{CO}_2$ . На примере дрожжевой алкогольдегидрогеназы, сывороточного альбумина человека и  $1,2^{14}\text{C}$ -ацетальдегида была подтверждена возможность взаимодействия белка с альдегидом и связывания ацетальдегида сульфгидрильными группами белка.



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИО-ВОДОРОДА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

М.Г.Бережани, Т.В.Дудаური, Г.Ш.Парцхаладзе

*Национальный Центр Высоких Технологий Грузии*

Симбиоз двух прогрессивных энергоэффективных технологий – производства биогаза и применения топливных элементов, является привлекательным направлением, с которым связаны надежды на достижение рациональных результатов по обоим технологиям [1,2]. В частности, одним из факторов, препятствующих развитию водородной энергетики, остается высокая стоимость водорода, получаемого традиционными способами. Приоритетом объявленной президентом США в январе 2003 года “водородной топливной инициативы” (Hydrogen Fuel Initiative) [3] является снижение цен на водород. С другой стороны, хотя топливные гальванические элементы на окислительно-восстановительных реакциях представляют собой достаточно освоенную и надежную технологию, начиная с 60-х годов прошлого века они широко использовались в США в основном для выработки электричества в космических и подводных аппаратах, где связанные с данным фактором повышенные затраты не имели решающего значения. В 2003 году стоимость стационарных топливных элементов составляла от 2800 до 5500 \$/kW, а эксплуатационные расходы составляли 71-96 \$/kW в год [4].

Использование топливных элементов для генерации электроэнергии с применением биогаза окажется экономически оправданным и конкурентоспособным решением в результате широкого коммерческого распространения эффективных и доступных типов топливных элементов. Перспективным типом топливных элементов являются топливные элементы на основе протонообменных мембран (Proton Exchange Membranes – PEM), работающие на низких (до 80°C) температурах. Но платиновые катализаторы на электродах топливных элементов подобного типа легко отравляются различными примесями [5], в первую очередь окисью углерода (>10 ppm), неизбежно содержащимся в водороде, полученном методом реформинга ископаемого топлива [6]. Так как в био-водороде, полученном в процессах прямой ферментации биомассы, не наблюдается высокого содержания окиси углерода, использование био-водорода в низкотемпературных топливных элементах предопределяет технико-экономическую эффективность эксплуатации батарей топливных элементов.

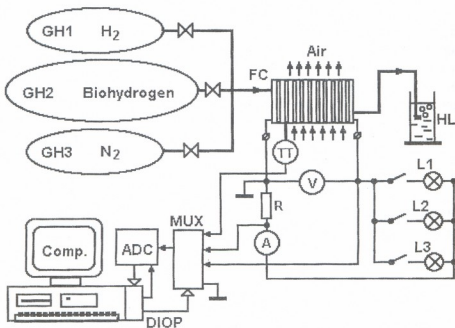
Экспериментальные исследования использования био-водорода в топливном элементе проводились на стенде, схема которого представлена на рисунке 1.

Для проведения исследований использовалась исследовательская батарея (Fuel Cell Stack) из 10 топливных элементов. Экспериментально исследовалась нагрузочная (ток-напряжение) характеристика батарей при подаче в нее био-водорода. Полученные результаты сравнивались с характеристикой работы батарей на высокочистом (99,9999%) водороде. В качестве переменной нагрузки применялась комбинация ламп накаливания: L1-6Vx0.25A, L2-6Vx0.5A, L3-6Vx1A. Использование ламп накаливания в качестве нагрузки, с одной стороны – обеспечивало некоторую стабилизацию тока при изменении напряжения, а с другой стороны – позволяло проверять устойчивость работы батарей в условиях кратковременных перегрузок при перекоммутации элементов нагрузки (подключение холодных нитей накала).

Методика экспериментов учитывала начальный запуск батарей от чистого водорода, переход на био-водород исследуемого состава, после окончания измерений



возобновлялось питание от чистого водорода, а в конце работы система продувалась в течение нескольких минут чистым азотом. Для автоматизации эксперимента была использована компьютерная система сбора данных, позволяющая измерять, вводить в компьютер и хранить данные о напряжении, токе нагрузки и температуре батарей. Измерение электрических величин дублировалось также стрелочными приборами.



რის. 1. სხემა ექსპერიმენტალური ოსტონკი:

GH1, GH2, GH3 – გავის მუიი, FC – ბატარეა ოფლივნი ელემენტი, HL – გიდროსატორი, L1, L2, L3 – ნაგუიოუნე ლამპი ნაკალივანი, R – იზმერიტელნი შუნტი, A – ამპერიმუტრი, V – ვოლტიმუტრი, TT – ტემპერატურნი ტრანსმიტერი, MUX – კომუტოტორი სისთავი ოსიფიკირნი, ADC – ანალიგო-ციფროვი პრეობროვოტელი, Comp – კომპიუტერი, DIOP – ციფროვი პორტი ვივოდი/ვივოდი (ISA კარტი კომპიუტერი)

Полученный от экспериментального биореактора в процессе анаэробной ферментации биогаз подвергался двухступенчатой очистке от двуокси углерода и сероводорода 4% раствором NaOH, очистке щелочным раствором пирогаллола для поглощения кислорода и пропускался через кассету с активированным углем. Используемый в качестве типичного состава очищенный био-водород содержал 88.5% H<sub>2</sub>, 4.7% CH<sub>4</sub>, 6.8% N<sub>2</sub>.

Для экстремального тестирования топливных элементов был также использован разбавленный биогаз, собранный от экспериментального малогабаритного биореактора, предназначенного для исследования динамики получения биогаза в зависимости от предобработки исходного материала.

Так как методика исследований динамики получения биогаза включала продувку и наполнение азотом системы выделения и сбора биогаза, а так же не исключала попадания определенного количества воздуха в систему, полученные пробы биогаза были сильно разбавлены азотом и содержали до 5% кислорода. Полученная после очистки газовая смесь содержала 26.5% водорода, 2.5% метана, 0.5% кислорода и 71% азота.

На рисунке 2 отображены экспериментальные нагрузочные (ток-напряжение) характеристики топливного элемента для чистого водорода и образцов био-водорода.

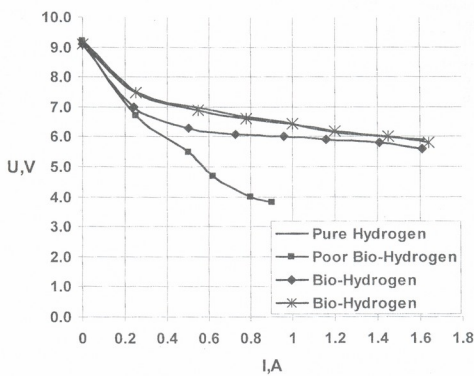


Рис.2. Экспериментальные нагрузочные (ток-напряжение) характеристики топливного элемента для чистого водорода и образцов био-водорода

Показанная на рисунке 2 экспериментальная нагрузочная кривая для типичного био-водорода представлена двумя гистерезисными ветвями – нижняя кривая соответствует этапу возрастания, а верхняя – снижения нагрузки. Так как используемая батарея является саморазогревающимся и самоувлажняющимся изделием, к тому же кинетика энергоотдачи сильно зависит от свободной конвекции воздуха в топливном элементе, достижение и самоподдержание максимальной энергоотдачи для каждого режима осуществлялась с определенным запаздыванием. Кроме того, в случае питания батарей биогазом, в отличие от чистого водорода, была выявлена зависимость энергоотдачи от газового потока в топливный элемент и в процессе возрастания нагрузки поток био-водорода постепенно увеличивали до достижения максимального для данной нагрузки энергоотдачи. Верхняя нагрузочная кривая для био-водорода практически совпадает с характеристикой для чистого водорода. Что касается характеристики для разбавленного био-водорода, на графике видно, что энергоотдача упала почти в два раза.

В таблице 1 сведены исходные условия и результаты оценки эффективности энергоотдачи для средней нагрузки (1 А) батарей.

Принимая, что подаваемый в батарею водород расходуется только в результате электрохимического окисления с образованием стехиометрического количества заряда (тока), термодинамическая эффективность энергоотдачи (КПД)  $Eff_{TD}$  оценивается по отношению среднего напряжения на элементе к стандартному значению ЭДС системы водород-кислород 1,223 В. Величина теплового КПД ( $Eff_{Th}$ ) относительно стандартного теплового эффекта (теплоты сгорания водорода) вычисляется с учетом различия между изменениями потенциала Гиббса  $\Delta G_0$  и энтальпии  $\Delta H_0$  в стандартных условиях [6].

Таблица 1. Сводная таблица исходных условий и экспериментальных результатов

Наименование параметра	Чистый водород	Типичный био-водород	Разбавленный био-водород
H <sub>2</sub> , % (об.)	99.9999	88.5	26.5
CH <sub>4</sub> , % (об.)	-	4.8	2.5
N <sub>2</sub> , % (об.)	-	6.7	71
O <sub>2</sub> , % (об.)	-	N.D. (<0.1)	0.5
H <sub>2</sub> S, ppm	-	N.D. (<0.5 ppm)	N.D. (<0.5 ppm)
CO, ppm	-	N.D. (<2 ppm)	N.D. (<2 ppm)
t, °C	40-50	40-50	40-50
U o.c., V	9.2	9.2	9.1
I ref., A	1	1	1
U ref. V	6.47	6.45	3.7
Eff <sub>TD</sub> , %	52.9	52.7	30.3
Eff <sub>th</sub> , %	43.9	43.7	25.1

Результаты эксперимента подтвердили высокую эффективность использования био-водорода для генераций электроэнергии с применением низкотемпературного топливного элемента. Даже в случае использования обедненного водородом биогаза топливный элемент сохраняет работоспособность с обеспечением КПД, сравнимого с электрическим генератором на тепловом двигателе. Результаты экспериментов указывают на то, что при низкой (порядка 60°C) температуре содержащийся в био-водороде примесь метана в топливном элементе ведет себя как инертный газ и не участвует в химических и электрохимических реакциях. Установлено, что питание топливного элемента очищенным био-водородом не вызвал необратимых изменений характеристик топливных элементов. Следовательно, простыми методами очистки легко достигается отсутствие каталитических ядов в био-водороде.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Sung S. (Principal Author)*. Biohydrogen Production from Renewable Organic Wastes. DOE Award Number: DE-FC36-00G010530, Final Technical Report, March, 2005, 58 p. ([http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/iib1\\_sung.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/iib1_sung.pdf))
2. *Aladashvili T., Berezhiani M., Dudauri T., Partskaladze G., Chkaidze B.* Biomass for Fuel Cells: Promising Option for Clean Energy Production. Georgian Engineering News, 2004, No 1, p. 95-103.
3. *Milliken J.* The Presidents Hydrogen Fuel Initiative. US Department of Energy Workshop on manufacturing R&D for the Hydrogen Economy. Washington, DC, July 13, 2005, 18 p. ([http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/mfg\\_wkshp\\_plenary.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/mfg_wkshp_plenary.pdf))
4. *Watanabe Sh.* Influence of Impurities in Hydrogen on Fuel Cell Performance. Japan Automobile Research Institute, US Department of Energy Hydrogen Codes and Standards Coordinating Committee Fuel Purity Specifications Workshop. April 26, 2004, 28 p. ([http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fp\\_workshop\\_watanabe.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fp_workshop_watanabe.pdf))
5. *Bocarsly A.B.* Composite Membrane for Fuel Cell. Meeting Briefs, Chemical & Engineering News, April 4, 2005, p. 64.

6. Aladashvili T., Berezhiani M., Ckhaidze B., Dudauri T., Orjonikidze M., Partskaladze G., Ugrehelidze V. Fuel Cell Power from Biogas. Georgian Engineering News, 2004, No 4. p. 57-61.

## ბიო-წყალბადის გამომწვანება დაბალტემპერატურულ სათბობის ელემენტებში

მალხაზ ბერეჟიანი, თამარ დუდაური, გენადი ფარცხალაძე

### რეზიუმე

ნაერთობული ფერმენტაციის პროცესში მიღებული ბიო-წყალბადის დაბალტემპერატურულ პროტონგაცვლელ მემბრანებიან სათბობის ელემენტებში გამოყენების უპირატესობა დაბალი ღირებულების გარდა განპირობებულია ბიო-წყალბადში კატალიზური შხამის - ნახშირბადის მონოქსიდის არარსებობით. ექსპერიმენტალური შედეგები მიუთითებენ, რომ ბიო-წყალბადის შესაღწევლობაში მინარევი მეთანი არ მონაწილეობს ქიმიურ და ელექტროქიმიურ რეაქციებში და ტუტე აბსორბციის მარტივი მეთოდით გაწმენდილი ბიო-წყალბადის გამოყენება დაბალტემპერატურულ სათბობის ელემენტებში ეფექტურობით პრაქტიკულად არ ჩამოუვარდება სუფთა წყალბადის გამოყენებას და არ იწვევს სათბობის ელემენტების მასსიათებლების შეუქცევად ცვლილებებს.

## USE OF BIOHYDROGEN IN LOW-TEMPERATURE FUEL CELLS

Malkhaz Berezhiani, Tamar Dudauri, Genadi Partskhaladze

### SUMMARY

Biohydrogen obtained through anaerobic fermentation of organic substrates was tested for electricity production by using low temperature proton exchange membrane fuel cells. Besides low cost, biohydrogen has one more advantage for such use: it doesn't contain carbon monoxide that is the catalyst poison. Experimental results show that methane as a biohydrogen admixture is not involved in chemical and electrochemical reactions. So biohydrogen refined by using simple alkali absorption method can be used in low temperature fuel cells like pure hydrogen as theirs efficiencies are practically equal. Moreover, biohydrogen doesn't cause the irreversible changes in operational characteristics of the fuel cell.

## მეტასტაბილური ცვეთამდეები და კავიტაციამდეები აუსტენიტში 50X12AГ8Ф და 75X12AГ8ФPC-მარკის ფოლადების ჭრის დაშუშავების შესაძლებლობებში

დავით ჭიბაშვილი, თენგიზ ფურცხვანიძე, გიორგი ჭიბაშვილი, ნოდარ ლუარსაბიშვილი

*ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიის და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი*

წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანია, განისაზღვროს ცვეთამდეები და კავიტაციამდეები აუსტენიტური 50X12AГ8Ф და 75X12AГ8ФPC-მარკის ფოლადების ჭრით დაშუშავების შესაძლებლობები, მოხდეს შესაბამისი მჭრელი მასალების შერჩევა და დადგინილი იქნას ჭრისათვის საჭირო ოპტიმალური რეჟიმები.

ცნობილია, რომ Fe-Mn-C და Fe-Mn-Cr-C სისტემის აუსტენიტური ცვეთამდეები და კავიტაციამდეები ფოლადების ჭრით დაშუშავების შესაძლებლობა საკმაოდ გაძნელებულია: განსაკუთრებით, ცნობილი გათფილდის 110Г13А-მარკის ფოლადის, რომელიც თავის უნიკალური თვისებებით "ეტალონად" მიიჩნევა Fe-Mn-C - კლასის ცვეთამდე ფოლადებში, დარტყმითი, (დინამიკური) დატვირთვებით შენადნში მიმდინარე პლასტიკური დეფორმაციის შედეგად ხდება მისი ძირითადი სტრუქტურული ელემენტის - აუსტენიტური ფაზის დამლა და გაცილებით მაღალი სისხლის განმტკიცებადი  $\Sigma$ - და  $\alpha$ -ფაზების წარმოქმნა, რომელიც მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:  $\gamma \rightarrow \gamma' \rightarrow \Sigma \rightarrow \alpha$  [1] ამასთან, ეს ფოლადი იმდენად ბლანტია, რომ საჭრისით Pz ჭრის ძალის მოქმედების შედეგადაც ლითონში მისი შეხების წერტილებმა ადვილად წამოიქმნება დამოქლონებული მაღალი სისხლის ფენები. განმკიცების განსაკუთრებით მაღალი ხარისხი მიიღწევა მაშინ, როდესაც ადგილი აქვს დასაშუშავებელი მასალის ზედაპირზე Pz-ჭრის ძალის, N-სიმძლავრის და მჭრელი ინსტრუმენტის მაღალი დაწოლით ზემოქმედებას, რის შედეგადაც წარმოშობილი მაღალი სისხლის განმკიცებელი ფენის შემცველი მასალის ჭრით დაშუშავება პრაქტიკულად შეუძლებელი ხდება [2].

გათფილდის ფოლადის დაშუშავება ძირითადად შესაძლებელია კობალტის მაღალი შემცველობის BK-მარკის და მინერალკერამიკული ЦМ-332 მარკის მაღალი სისხლის საჭრისებით (უკანა  $7^{\circ}$ -იანი და წინა  $12^{\circ}$ -იანი კუთხით), ჭრის მცირე სიღრმით (1,0-1,5მ), დაბალი სიჩქარით (3,7-4,3 მ/წთ) და მიწოდებით (0,6-0,8 მმ/ბრ). აუცილებლად გოგირდოვანი ნაერთების შემცველი საპოხი მასალების გამოყენებით. ამ პირობებში მოშუშავებული საჭრისების მაქსიმალური მდგრადობა შეადგენს 8 მ/წთ, რაც ძალიან დაბალია [3].

ფრეზირებისას, ფრეზის მჭრელი პირის ლითონიდან გამოხველის მომენტში წარმოშობილი მაღალი ტემპერატურის გამო, ხდება გახურებული ლითონის ბურბუშელის მიღდება მჭრელი ინსტრუმენტის წინა გრანზე, რადგან მიღებული ლითონის ბურბუშელის სიმტკიცე ძალიან მაღალია, მისი დაძვრა ხდება მჭრელი მასალის წინა გრანის რაღაც ნაწილით, რის შედეგადაც ხდება ფრეზის მჭრელი პირის რღვევა, ამიტომ ამ მარკის ფოლადის ფრეზირებისას საჭიროა ჭრის ისეთი პირობების შექმნა, რომ მჭრელი პირის გამოსვლა დასაშუშავებელი ლითონიდან მოხდეს მცირე ფენით, რაც საკმაოდ შრომატევადია [4].

მსგავსი პროცესები მიმდინარეობს Fe-Mn-Cr-C სისტემის მეტასტაბილურ კავიტაციამდე 30X10Г10 და 25X14Г8Т-მარკის ფოლადებში, სადაც ასევე პლასტიკური ( $\Sigma=70$ -80%) დეფორმაციის შედეგად წარმოიშვება გაცილებით მეტი რაოდენობის მყიფე მარტენსიტული ფაზა (20-25%). ამ მარკის ფოლადებში ჭრით დაშუშავების სინთეზურ ღრმავლება ასევე შენადნობების შედარებით დაბალი თბოგამტარობის გამოც, რაც ხელს უწყობს ლითონის ჭრის ზონაში მაღალი ტემპერატურის შექმნას, რის შედეგადაც წარმოქმნილი კარბიდების რაოდენობა კიდევ უფრო აძნელებს ჭრის პროცესს [5].

ლითონების ჭრით დამუშავების შესაძლებლობები განისაზღვრა 10კვტ სიმძლავრის სასარტო ხრანმჭრელ 1K62 მოდელის ჩარხზე, რომელსაც გააჩნია შპინდელის ბრუნვათა რიცხვის მდორე რეგულირების შესაძლებლობა. გამოცდებისათვის გამოყენებული იქნა პომეინზირებული, 1150°C ტემპერატურაზე წყალში ნაწრობი  $\Phi 140$  მმ და 700 მმ სიგრძის სხული ნაშაღები. დაბლაგვის კრიტერიუმად მიღებული იქნა უკანა გრანის ცვეთა: საჭრისთვისათვის  $h_3=1.0$  მმ; ბურღებისათვის  $h_3=0.5$  მმ.

ლითონის ჩარხებისათვის გამოყენებული იქნა სალი შენადნობების ფირფიტებისაგან დამზადებული BK8, T5K10 და T15K6-მარკის საჭრისები, ხოლო გაბურღებისთვის სწავიჭრელი R18-მარკის ფოლადისგან, BK8 და T5K10 მარკის სალი შენადნობებისგან დამზადებული ბურღები, საჭრელი ინსტრუმენტების გეომეტრიული პარამეტრები რჩებოდა ზღვი და შეადგენდა შემდეგს: მთავარი კუთხე გვერდში -  $\phi=45^\circ C$ , დამხმარე კუთხე გვერდში  $\phi=45^\circ C$ , წინა კუთხე  $\gamma=10^\circ$ ; წინა კუთხე ფასკაზე  $\gamma_1 0^\circ(-5^\circ)$ ; ნაზოლის (ფასკის) სიგანე  $f=0.2$  მმ; ცხრილში 1 წამოდგენილია 50X12AГ8ФP და 75X12AГ8ФRC.

ცხრილი 1. ფოლადების ქიმიური შედგენილობა და მექანიკური თვისებები

ფოლადის მარკა	ქიმიური შემადგენლობა							მექანიკური თვისებები				
	C	Cr	Mn	N	V	B	Si	$\sigma_B$ MPa	$\sigma_2$ MPa	$\delta\%$	$\Psi\%$	KCU MJ/m <sup>2</sup>
50X12 AГ8ФP	0.50	12.2	8.1	0.140	0.3	0.0025	0.8	78.8	55.4	25.5	45.8	0.6
75X12AГ8ФRC	0.75	12.0	8.2	0.125	0.35	0.0025	2.5	80.5	58.5	30.2	52.4	1.0

ორივე მარკის ფოლადების ნაშაღების სამსხმელო ქერქიანი ზედაპირის ჩარხვისას ჭრის სიღრმე შეადგენდა  $t=2-3$  მმ-ს; მიწოდება  $s=0.22$  მმ/ბრ-ს ხოლო ჭრის სიჩქარე  $V=10\pm 20$  მ/წთ. გაჩარხვისას ყველაზე მდგრადი აღმოჩნდა BK8 მარკის საჭრისები. შედარებით უფრო ნაკლებად მდგრადი T5K10 მარკის საჭრისები. T15K6 მარკის საჭრისები კი მთლიანად დაიმხვრა. მათ ასევე გააჩნიათ დაბლაგვის მინიმალური მნიშვნელობა, ნიმუშებზე სამსხმელო ჭრის მოხსნის შემდეგ გაჩარხვისას ორივე, როგორც BK8, ასევე T5K10 მარკის საჭრისები ამ შემთხვევაშიც აღმოჩნდა არამდგრადი. ამიტომ შემდეგი გამოკვლევა ინსტრუმენტის მდგარობის ჭრის სიჩქარესთან დამოკიდებულების განსაზღვრისთვის მიმდინარეობდა მხოლოდ BK8 და T5K10 მარკის საჭრისებით.

ჩატარებული სამუშაოების ანალიზმა აჩვენა რომ, ჭრის სიჩქარე V60, რომელიც შეესაბამება საჭრისების მდგრადობას 60 წუთის განმავლობაში, როდესაც მიმდინარეობდა სამსხმელო ქერქიანი ნაშაღების გაჩარხვა, შეადგენს:

50X12 AГ8ФP მარკის ფოლადები	75X12AГ8ФRC მარკის ფოლადები
BK8 მარკის საჭრისებისათვის V60=25 მ/წთ	BK8 მარკის საჭრისებისათვის V60=30 მ/წთ
T5K10 მარკის საჭრისებისათვის V60=17 მ/წთ	T5K10 მარკის საჭრისებისათვის V60=22 მ/წთ

ფოლადის ზედაპირის ნახევრადსუფთა ჩარხვისას, სადაც ჭრის სიღრმე და მიწოდება იყო იგივე, ხოლო ჭრის სიჩქარე შეადგენდა 20-50 მ/წთ, ჭრის სიჩქარე V60 ტოლია:.

50X12 AГ8ФP მარკის ფოლადები	75X12AГ8ФRC მარკის ფოლადები
BK8 მარკის საჭრისებისათვის V60=32 მ/წთ	BK8 მარკის საჭრისებისათვის V60=38 მ/წთ
T5K10 მარკის საჭრისებისათვის V60=35 მ/წთ	T5K10 მარკის საჭრისებისათვის V60=44 მ/წთ

ფოლადის ზედაპირის სუფთა ჩარხვისას, სადაც ჭრის სიღრმე და მიწოდება იყო იგივე, ხოლო ჭრის სიჩქარე, რომელიც შეადგენდა 115-170 მ/წთ, ჭრის სიჩქარე V60 ტოლია:.

<b>50X12 AГ8ФP</b> მარკის ფოლადები	<b>75X12AГ8ФRC</b> მარკის ფოლადები
BK8 მარკის საჭრისებისათვის V60=95 მ/წთ T5K10 მარკის საჭრისებისათვის V60=102 მ/წთ	BK8 მარკის საჭრისებისათვის V60=120 მ/წთ T5K10 მარკის საჭრისებისათვის V60=155 მ/წთ

გაბურღვისას სწავმჭრელმა R18-მარკის ფოლადისგან დამზადებულმა ბურღებმა ძალიან მალე განიცადეს ცვეთა. ვაცილებით მდგრადი აღმოჩნდა BK8 და T5K10 მარკის შენადნისაგან დამზადებული ბურღები. გაბურღვისას მოწოდება შეადგენდა  $S=0.1$  მმ/ბრ, ხოლო ჭრის სიჩქარე  $V=8.0-12.0$ მ/წთით. გამოყენებული იყო გამჭოლი გაბურღვა რომელიც შეადგენდა დიამეტრის 3.5-ს. საბურღი ინსტრუმენტების მდგრადობის დამოკიდებულების გამოთვლამ ჭრის სიჩქარესთან აჩვენა, რომ ჭრის სიჩქარე V25, რომელიც შეესაბამება ბურღების 25 წუთიან მდგრადობას ჭრის მოცემულ რეჟიმებში შეადგენს:

<b>50X12 AГ8ФP</b> მარკის ფოლადები	<b>75X12AГ8ФRC</b> მარკის ფოლადები
BK8 მარკის საჭრისებისათვის V25=10 მ/წთ T5K10 მარკის საჭრისებისათვის V25=5 მ/წთ	BK8 მარკის საჭრისებისათვის V25=14 მ/წთ T5K10 მარკის საჭრისებისათვის V25=9 მ/წთ

სამუშაოში ასევე განსაზღვრულ იქნა ფრეზირებისათვის საჭირო ჭრის ოპტიმალური რეჟიმები. გამოყენებული იქნა 30 BK8IIA და 30 T5K10IIA-ტიპის ხალი შენადნის ფრეზები დაბოლოებით აწყობილი რგოლური ფრეზები.

სამუშაოები ჩატარებული იქნა უნივერსალურ ჰორიზონტალურ საფრეზო 6H81 მოდელის ჩარხზე. დადგენილი იქნა ფრეზის კბილანების ცვეთის დამოკიდებულება მუშაობის დროსთან. რომელმაც მოგვცა საშუალება დაგვედგინა საფრეზო სამუშაოებისთვის საჭირო რეჟიმები.

ცხრილი 2. ფრეზირებისათვის საჭირო ჭრის ოპტიმალური რეჟიმები

ჭრის რეჟიმები	ფოლადის მარკა <b>50X12 AГ8ФP</b>		ფოლადის მარკა <b>75X12AГ8ФRC</b>	
	ფრეზის ტიპი		ფრეზის ტიპი	
	30 BK8IIA	30 T5K10IIA	30 BK8IIA	30 T5K10IIA
1. ჭრის სიღრმე მმ.	1	1	1	1
2. კბილზე მოწოდება მმ/კბ	0.1	0.1	0.1	0.1
3. ჭრის სიჩქარე მ/წთ	23-25	23-25	28-30	28-30
4. მგრადობა წთ	35-40	30-35	40-45	35-40

ყველაზე კარგი შედეგები ამ ფოლადისგან დამზადებული დეტალების შლიფირებისათვის მიღწეული იქნა №80-40 მარცვლოვნების ელექტროკორუნდის აბრაზიული ზუმფარინი რგოლებით. უფრო მაღალი სისუფთავის მისაღწევად კარგი შედეგები მიიღწევა №32-16 მარცვლოვნების თეთრი ელექტროკორუნდის აბრაზიული რგოლებით, რომელიც უზრუნველყოფს მეშვიდე-მეცხრე კლასის სისუფთავეს.

ცნობილია, რომ ფოლადების ჭრით დამუშავების შესაძლებლობის გასაუმჯობესებლად გამოიყენება მთელი რიგი ელემენტები, როგორცაა: C, S, P, N, Mn, Al, Si, Te, Se, Bi, Ca და სხვა.

ჩვენს შემთხვევაში სილიციუმით ლეგირება ძირითადად მიმართული იყო ფოლადის დარტყმითი სიბლანტის გასაზრდელად. ამ ელემენტის ლეგირებით მიღწეული იქნა დარტყმითი სიბლანტის საგრძნობი გაზრდა როგორც ჩვეულებრივ, ასევე უარყოფით ტემპერატურებზე, რაც ძირითადად გამოწვეულია მისი ძირითადი სტრუქტურული შემადგენლის აუსტენიტის სტაბილიზაციით, რაც კიდევ ერთხელ ამტკიცებს Fe-Cr-Mn - სისტემის ფოლადებში ფერიტოწარმოქმნილი ელემენტის სილიციუმის საპირისპირო





ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Богачов И.Н.* Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы. Москва: Металлургия, 1972, с. 100-101.
2. Марганцовистая сталь (Перевод с англ. Б.А.Белоусова. Под редакцией М.Е.Блантера). Москва: Металлургиздат, 1959, с. 22-24.
3. *Шифрин А.Ш. Резицкий Л.М.* Обработка резанием коррозионностойких жаропрочных и титановых сталей и сплавов. Москва: Машиностроение, 1964, с. 29-35.
4. *Avery H., Day M.* Austenitic manganese steel. Metals Handbook, 1948, p. 15-17.
5. *Нехендзи Ю.А.* Стальное литье. Москва: Металургиздат, 1948, с. 30-35.
6. *Картышов А.В.* Гребные винты из хромомарганцевой стали. Москва: Транспорт, 1962, с. 127-144.
7. *Пирихалашвили В.А.* Диплом №182 на открытие «Явление увеличения растворимости хрома в аустените сплавом систем: Fe-Cr-Mn и Fe-Cr-Mn-Ni», выданный Российской Академией естественных наук 03.12.2001.

POSSIBILITIES OF CUTTING PROCESSES OF METASTABLE AUSTENITIC STEELS OF 50X12AG8ФR AND 75X12AG8ФRC MARKS

Davit Chipashvili, Tengiz Purtskvanidze, Giorgi Chipashvili, Nodar Luarsabishvili

SUMMARY

The possibilities of the cutting processes of metastable austenitic steels of 50X12AG8ФR and 75X12AG8ФRC marks were researched. Necessary cutting tools were chosen. Optimal cutting regimes have been established. Presented steels have much higher cutting abilities than Fe-Mn-Cr-C cavitation system steels, as well as 25X14Г8Т, 30X10Г10 and Fe-Mn-C system steel created on the bases of 110Г13Л mark.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАБАТЫВАЕМОСТИ РЕЗАНИЕМ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ 50X12AG8ФR И 75X12AG8ФRC

Д.Чипашвили, А.Пурцхванидзе, Г.Чипашвили, Н.Луарсабишвили

РЕЗИОМЕ

Исследовано обрабатываемость резанием метастабильных аустенитных сталей марок 50X12AG8ФR и 75X12AG8ФRC. Выбраны инструментальные средства для резания и определен оптимальный режим обработки указанных сталей. Исследование обрабатываемости резанием этих сталей показало, что они обладают повышенной обрабатываемостью по сравнению с кавитационностойкой сталью марок 30X10Г10 и 25X14Г8Т, а также износостойкой сталью Гадфильда марки 110Г13Л.



## მანავის საბაღოს №12 ჰაბურდილის ნავთობის შმსწავლა

ირაკლი ედილაშვილი, ნათელა ხეცურიანი, ირაკლი თავლუმაძე, გონა შავგულიძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი,  
შ.პ.ს. "კანარგო-ჯორჯია"

ქართულ-ბრიტანული ნავთობკომპანია შპს "კანარგო-ჯორჯია" აგრძელებს საძიებო და ნავთობპროდუქტების სამუშაოებს სამგორი-პატარძელის ნავთობის საბადოს ტერიტორიაზე. ნავთობის თვისებები განსაზღვრავენ მისი გადაამუშავების მიმართულებებს და მნიშვნელოვნად მოქმედებენ მიღებული ნავთობპროდუქტების ხარისხზე. სტატიაში მოტანილია სოფელ მანავის მიმდებარე ტერიტორიაზე №12 ჰაბურდილიდან მოპოვებული ნავთობის (პერფორაციის ინტერვალი 4680-4953 მ, ნავთობშემცველი ჰორიზონტი – ზედა ცარცული) შესწავლისას მიღებული შედეგები. საკვლევი ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები და განსაზღვრის მეთოდები მოტანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. მანავის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

მახასიათებლები	სიდიდე	განსაზღვრის მეთოდი
სიმკვრივე 20°C, კგ/მ <sup>3</sup>	822,5	ASTM D4052
სიმკვრივე 15°C, კგ/მ <sup>3</sup>	826,5	ASTM D 052
კინმატიკური სიბლანტე 40°C, სსტ	3,15	AASTM D 445
გაფინვის ტემპერატურა, °C	0	AASTM D D97
გოგირდის შემცველობა, მას.%	0,1690	ASTM D 4294
პარაფინის შემცველობა, მას.%	6,1	ГОСТ 11851
მექანიკური მინარეების შემცველობა, %	0,01	AASTM D 473
ფეთქვის ტემპერატურა, °C:		
• ღია ტიგელში	-2	AASTM D 92
• დახურულ ტიგელში	-16	AASTM D 93
ნათელი ფრაქციების გამოსავალი, 360°C-მდე, მოც. %.	71	ГОСТ 2177

გაუწყლოებული და მექანიკური მინარეებისაგან გათავისუფლებული ნავთობის იმიტაციური სრული გამოხდა ჩატარდა აზერბაიჯანის შეცნინებათა ეროვნული აკადემიის ნავთობქიმიური პროცესების ინსტიტუტში (Sim Dis, ASTM D2887-93 შესაბამისად [1]). ქრომატოგრაფზე Auto Sistem XL (ფირმა Perkin Elmer). ქრომატოგრაფიული მრუდის კომპიუტერული გათვლის შედეგად მიღებული მონაცემები მოტანილია ცხრილში 2.

ცხრილში 2 მოტანილი მონაცემების თანახმად, ბენზინ-ლიგროინის ფრაქციის გამოსავალი (დულილის დასასრული – 200°C) შეადგენს 25%(მას.), ნავთ-გაზოილის (200-300°C) ფრაქციის 22,5%(მას.), პარაფინები + ზეთის მსუბუქი ფრაქციების (300-335°C) – 9%(მას.), საშუალო + მძიმე ზეთის ფრაქციების (335-390°C) – 14%(მას.), მსუბუქი და საშუალო ფისების ჯამი (390-500°C) – 20%(მას.), მძიმე ფისები + ასფალტენები (500-540°C) – 9%(მას.).

## ცხრილი 2. მანავის ნავთობის ფრაქციული შემადგენლობა

% მას.	0C	% მას.	0C	% მას.	0C	% მას.	0C
დეულ. დასაწყ.	78,5						
1	81,0	26	206,5	51	314,4	76	420,9
2	89,8	27	211,6	52	318,7	77	425,9
3	92,5	28	215,1	53	321,7	78	431,1
4	104,9	29	219,0	54	326,7	79	437,2
5	111,4	30	223,9	55	331,1	80	443,3
6	118,4	31	230,0	56	334,6	81	449,7
7	128,3	32	235,6	57	336,6	82	455,7
8	139,2	33	238,2	58	341,2	83	462,3
9	132,8	34	244,1	59	346,1	84	467,8
10	137,1	35	249,9	60	349,3	85	473,2
11	140,2	36	254,7	61	352,4	86	478,0
12	146,0	37	257,3	62	357,4	87	483,2
13	147,0	38	262,9	63	361,7	88	488,4
14	152,7	39	267,7	64	365,2	89	493,5
15	157,9	40	272,0	65	370,4	90	498,7
16	160,9	41	274,6	66	374,7	91	503,4
17	165,6	42	280,2	67	378,8	92	508,3
18	167,2	43	284,8	68	384,0	93	512,8
19	174,8	44	288,6	69	387,9	94	516,8
20	179,7	45	290,9	70	392,6	95	520,7
21	184,0	46	296,1	71	397,7	96	524,1
22	189,0	47	2999,3	72	401,6	97	527,7
23	191,8	48	303,3	73	406,7	98	532,0
24	195,9	49	305,4	74	410,9	99	537,2
25	200,8	50	310,3	75	416,0	დეულ.დასასრ.	540,3

საკვლევი ნავთობის ბენზინის ფრაქციის (დეულის დასასრული - 180<sup>0</sup>C) ჯგუფური ნახშირწყალბადური შემადგენლობა, გათვლილი ქრომატოგრაფიული მეთოდით Piona [2] მოტანილია ცხრილში 3.

ცხრილი 3. ბენზინის ფრაქციის (დეულის დასაწყისი 180<sup>0</sup>C) ჯგუფური ნახშირწყალბადური შემადგენლობა

ნახშირწყალბადები	% (მოც.)
პარაფინული (ნორმალური)	24,035
პარაფინული (იზო)	27,312
ოლეფინური	0
ნაფტენური	33,557
არომატული	14,731
დაუდგენელი	0,365
ჯამი	100

ამგვარად, მიღებული შედეგების საფუძველზე მანავის №12 ჭაბურღილიდან მოპოვებული ნეთობი წარმოადგენს საშუალო სიმკვრივის (882,5 კგ/მ<sup>3</sup>) მცირეგოგირდიან (0,17%), ფისების და ასფალტენების (9% მას.) მცირე შემცველ პარაფინულ-ნაფტენურ ნეთობს, ნათელი ფრაქციების (დუღ.დასასრ.-360<sup>0</sup>C) მაღალი შემცველობით (71% მოც.). მოტანილი მონაცემებით იგი შესაესია სამგორი-პატარძელის საბადოს ადრე შესწავლილი ნეთობებისა (სმგორის და ნინოწმინდას) [3,4].

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM D 2887-93. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas-Chromatography.
2. ASTM D 3710-95. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline Fractions by Gas-Chromatography.
3. თოფურიძე ლ., ხიტირი გ., ზეცურიანი ნ. ნინოწმინდის ნეთობის შესწავლა. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია, 1989, ტ. 15, №4, გვ. 291-295.
4. Топуридзе Л.Ф., Хитири Г.Ш., Меликадзе Л.Д. Исследование самгорской нефти. Известия АН ГССР, серия хим., 1970, т. 5, № 1, с. 62-71.

STUDIES OF OIL FROM OILFIELD MANAVI WELL №12

Irakli Edilashvili, Natela Khetsuriani, Irakli Tavdumadze, Gocha Shavgulidze  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry; Canargo-Georgia Ltd*

SUMMARY

As a result of the research of a chemical composition and physical properties, it is established, that oil from the Manavi oilfield well No 12 is a naphthene-paraffin oil with an average density of 882.5 kg/m<sup>3</sup>, it is characterized by low content of sulfur (0.17%) and asphaltene-tar compounds (9%, w/w), and high content (71%, v/v) of the light fractions (boiling from 360<sup>0</sup>C).

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАНАВИ СКВАЖИНЫ №12

И.Л.Эдилашвили, Н.Т.Хецуриани, И.П.Тавдумадзе, Г.Г.Шавгулидзе  
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили;*  
*О.о.о. «Канарго-Джорджия»*

РЕЗЮМЕ

В результате исследования химического состава и физических свойств установлено, что нефть месторождения Манави является нафтенно-парафиновой нефтью средней плотности (882,5 кг/м<sup>3</sup>) с низким содержанием серы (0,17%) и смолисто-асфальтеновых соединений (9% масс.), и также высоким содержанием (71% об.) светлых фракций (начало кипения – 360<sup>0</sup>C).

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО МЕХА

Н.А.Долидзе, М.В.Датуашвили, Л.Г.Лурсманашвили, К.А.Чиргадзе

*Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели (ni.dolidze@mail.ru)*

Рассмотрено влияние изменения физической структуры полимера на прочность сварных соединений полиакрилонитрильных волокон. Результаты рентгенографического анализа показали, что при воздействии ультразвука ориентированное состояние кристаллического участка полиакрилонитрила значительно меняется, происходит разориентация кристаллитов, меняется также соотношения кристаллических и аморфных областей полимера, что является причиной низкой прочности сварных соединений искусственного меха.

Прочность сварных соединений практически всегда ниже прочности свариваемых материалов. Одной из причин снижения прочности сварного соединения является изменение физической структуры полимера в результате перевода его в вязкотекучее состояние [1].

Ориентированно состояние полимера характеризуется расположением осей цепных макромолекул преимущественно вдоль оси одного направления. Полиакрилонитрильные волокна (ПАН), основное сырье ворса исследуемого нами искусственного меха арт. Н-9-15/9148, являются высокоориентированными. Под влиянием тепловых процессов, протекающих в результате сварки, межмолекулярные связи нарушаются и молекулы меняют свою конформацию. Полиакрилонитрильные волокна характеризуются жесткими связями, поэтому ориентация в зоне шва волокон этого полимера в случае их сжатия восстанавливается не полностью. Естественно, прочность сварных соединений волокон этого полимера понижается по сравнению с прочностью самих волокон.

Охлаждение шва после сварки полиакрилонитрила сопровождается перекристаллизацией полимера, что неблагоприятно сказывается на эксплуатационных свойствах сварных соединений.

Для определения степени влияния изменения физической структуры полимера на прочность сварных соединений, выполненных из полиакрилонитрильных волокон ультразвуковой сваркой, был проведен рентгенографический анализ сварных соединений полиакрилонитрильных волокон [2].

В результате рентгенографического анализа определили основные характеристики физической структуры: степень кристалличности и угол разориентации соответственно методами Поляни и Рулонда. Результаты исследования по определению степени кристалличности и угла разориентации сварного соединения полиакрилонитрильного волокна приведены в таблице 1.

Таб. 1. Результаты рентгенографического анализа сварного шва полиакрилонитрильного (ПАН) волокна

№2	Свариваемый материал	Угол разориентации $\Phi^0$	Степень кристалличности С, %
1	Исходный материал – полиакрилонитрильное волокно (ПАН)	15,40	52
2	ПАН, обработанный эмульсией ОС-20	15,60	38
3	Сварной шов ПАН волокна	27,30	20



Как видно из таблицы 1, угол разориентации существенно не изменяется ( $15,40^{\circ}$  –  $15,60^{\circ}$ ) после обработки ПАН-волокна эмульсией, так как в структуре ПАН эмульсия создает свою подструктуру – идет заполнение пустот эмульсией. Под влиянием ультразвукового воздействия значительно меняется ориентационное состояние кристаллического участка полиакрилонитрильного волокна. Показанные на рисунке 1 рентгенограммы свидетельствуют о том, что существующая ориентация волокна исчезает после действия ультразвука и угол разориентации сварного шва ПАН-волокна возрастает до  $\Phi=27,3^{\circ}$ , то есть происходит дезориентация кристаллов и появление текстуры.

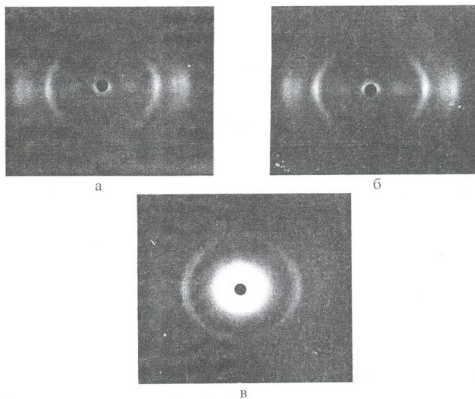
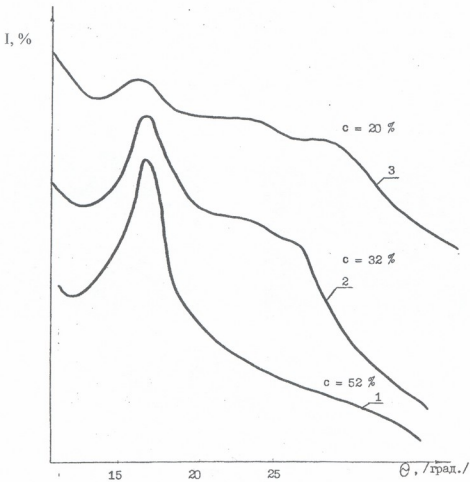


Рис. 1. Рентгенограммы: а – исходное ПАН-волокно,  $\Phi=15,40^{\circ}$ ; б – обработанное эмульсией ПАН-волокно,  $\Phi=15,60^{\circ}$ ; в – сварной шов ПАН-волокна,  $\Phi=27,3^{\circ}$

Дезориентация кристаллитов и образование текстуры сопровождается релаксацией полимерных цепей и возникновением внутренних напряжений [3]. Эти процессы приводят к росту дефектности кристаллитов, что подтверждается характером распределения рефлексов на рентгенограммах. Рефлексы приведенных на рисунке 1 рентгенограмм исходного (а) и обработанного эмульсией (б) ПАН-волокна имеют вид дуг, что говорит об определенной ориентации кристаллитов, в то время как рефлексы рентгенограммы сварного шва (в) имеют вид сплошных колец, то есть относительно направления первичного рентгеновского пучка структура шва изотропна.

Определение степени кристалличности по методу Рулонда показало, что соотношение кристаллических и аморфных областей после воздействия ультразвука существенно меняется. Степень кристалличности исходного полиакрилонитрильного волокна составляет 52%, а в сварном шве она падает до 20% (рисунок 2). Изменение степени кристалличности отражается на физическом строении полимерных волокон и влияет на механическую прочность полимера.



რის. 2. დიფრაქტოგრამები: 1 – ისინიანი პან ვოლონი; 2 – ობრათინიანი ემულისიანი პან-ვოლონი; 3 – სვარნიი შვი პან-ვოლონი

ტაკი ობრათინი, პრედიენი მეთოდი რენტგენოგრაფიკული ანალიზი ისსლედიანი პოკაზო, ტვი რეზულტიანი ვოდეივსია ულტრავიუკი ორიენტირანი სოსთანი კრისტილიკული უტაკი პოლიაკრილონიტრილი ზნიტელინი მენიი, პრი ეტი პრიოსიდი რაზორიენტიანი კრისტილიტი, მენიიი ტაკი სოოტიონიი კრისტილიკული ი ამორფნიი ობლასტი პოლიმერი. ნა ობრათინი პრედიენნი ისსლედიანი პრიტინი ზნიტი სვარნიი სოიენიანი ისსლედიანი ვოლონი მენიი სოტირანი ნეოდორინი სტრუქტური ვ ოკოლონიანი ზონი, ტი ისსლედიანი რეზკი პერიოდი ობრათინი შვი კ ობრათინი მათერიალუ.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ლიტერატურა

1. *Мозговой И.В.* Исследование процесса и разработка технологии ультразвуковой сварки изделий из полиэтилена. Автореферат дисс. канд. тех. наук, Москва, 1967.
2. *Мартинов М.А. Вылегжина К.А.* Рентгенография полимеров. Ленинград: Химия, 1982.
3. *Мацюк Л.Н., Вишиновская Н.В.* Некоторые вопросы прочности сварных соединений полимерные пленки. В сб.: «Сварка полимерных материалов», Москва, 1984.

**ხელოვნური ბეჭვის შედუღებითი ნაკერის სტრუქტურული ცვლილებების რენტგენოგრაფიული გამოკვლევა**

ნინო დოლიძე, მერაბ დათუაშვილი, ლია ლურსმანაშვილი, ქეთევან ჩირგაძე  
*ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი (ni.dolidze@mail.ru)*

**რეზიუმე**

განხილულია პოლიაკრილონიტრილის ბოჭკოს შედუღებითი ნაკერის ფიზიკური სტრუქტურის ცვლილება ულტრაბგერითი შედუღების დროს. რენტგენოგრაფიული ანალიზის შედეგებმა აჩვენეს, რომ ულტრაბგერის მოქმედების შედეგად, პოლიაკრილონიტრილის კრისტალური უბნის ორიენტირებული მდგომარეობა მნიშვნელოვნად იცვლება, ხდება კრისტალიტების რეზორიენტაცია, იცვლება აგრეთვე პოლიმერის კრისტალური და ამორფული უბნების შეფარდება, რაც წარმოადგენს ხელოვნური ბეჭვის შედუღებითი ნაკერის დაბალი სიმტკიცის მიზეზს.

**X-RAY RESEARCH OF STRUCTURAL CHANGES IN WELDED SEAM OF ARTIFICIAL FUR**

Nino Dolidze, Merab Datuashvili, Lia Lursmanashvili, Ketevan Chirgadze  
*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University (ni.dolidze@mail.ru)*

**SUMMARY**

Durability of welded seam in polyacrylonitrile fibres effected by structural changes has been considered. Analysis of the X-ray diffraction patterns show, that ultrasonic welding results in significant changes of oriented state of PAN crystallites including their re-orientation and changes of crystal and amorphous phases ratio, that is the reason of low durability of the welded seam of artificial fur.



**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ  
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Н.А.Долидзе, М.В.Датуашвили, Л.Г.Лурсманашвили, К.А.Чиргадзе

*Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели (ni.dolidze@mail.ru)*

Представлена пятистадийная схема образования сварных соединений полимерных материалов. Кинетический анализ окисления полимерных материалов позволяет сделать вывод о том, что на первой стадии в зоне контакта начинается физико-химические превращения полимера, которые на пятой стадии заканчиваются образованием надмолекулярных структур в процессе возникновения и релаксации внутренних напряжений, имеющих место в зоне сварного шва.

Технология изготовления швейных изделий любым способом в первую очередь должна гарантировать прочность соединений. Современное состояние технологии сварки текстильных материалов не позволяет получить сварной шов, который по механическим свойствам не отличался бы от основного материала. В отличие от ниточных соединений, прочность которых составляет 70% прочности исходного материала, прочность сварных соединений в 2-3 раза ниже [1].

Для выявления причин низкой прочности сварных соединений целесообразно исследовать механизм образования сварных соединений при ультразвуковой сварке полимерных материалов.

Согласно современным представлениям [2], основным условием сварки полимерных материалов является обеспечение физического контакта, активация контактных поверхностей и развитие процессов объемного взаимодействия. По вопросу явлений, протекающих на той или иной стадии, существует ряд мнений [3]. При ультразвуковой сварке образование физического контакта протекает одновременно с термической активацией свариваемых поверхностей. Согласно существующим гипотезам, тепловыделение при действии ультразвука обусловлено как процессами, происходящими на границе раздела свариваемых поверхностей, так и совместным вкладом внешнего и внутреннего трения, внутренним течением. Качество сварного соединения обусловлено образованием новых надмолекулярных структур, возникающих на образовавшихся зародышах или оставшихся "старых" центрах сферолитов при условии, что количество расплава будет достаточным для протекания этих процессов. В противном случае в зоне соединения сохраняется исходная структура материала, что способствует появлению внутренних напряжений, что, в свою очередь, приводит к снижению прочности сварных соединений. Механизм образования сварных соединений обусловлен природой полимеров и особенностями проведения процесса ультразвуковой сварки. Процесс образования сварных соединений может быть представлен пятистадийной схемой (рисунок 1). Три первые стадии соответствуют периоду ввода ультразвуковых колебаний, две последующие протекают после их отключения [4].

На первой стадии материалы в зоне контакта находятся в стеклообразном состоянии.

Кинетический анализ окисления полимерных материалов позволяет сделать вывод, что этот период является началом физико-химических превращений в полимерах и представляет собой индукционный период окисления.

СОСТОЯНИЕ		ВКЛЮЧЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА
Стеклообразное	1	Переход полимеров из стеклообразного и высокоэластичное состояние за счет трения, начало физико-химических превращений в полимерах. Индуктивный период окисления
Высокоэластичное	2	Прирост температуры полимера в зоне соединения вследствие сильного поглощения энергии ультразвуковых колебаний, продолжение физико-химических процессов и индукционного периода окисления.
Вязкотекучее	3	Переход полимерных материалов в вязкотекучее состояние и формирование сварочного шва за счет перемешивания вязкого течения расплава, образование химических соединений. Период окисления автокатализ (резкое увеличение скорости присоединения кислорода вследствие развития цепных радикальных реакций)
		ОТКЛЮЧЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА
Высокоэластичное вязкотекучее	4	Переход полимеров из вязкотекучего состояния в высокоэластичное, затем стеклообразное. Окончание физико-химических превращений. Период снижения скорости окисления вследствие истощения активных центров.
Стеклообразное	5	Развитие релаксационных процессов, формирование надмолекулярных структур.

Рис. 1. Схема образования сварного соединения при сварке полимерных материалов

После перехода материала на границе раздела в высокоэластическое состояние наступает вторая стадия, характеризующаяся дальнейшим приростом температуры полимерных материалов в зоне соединения, вследствие сильного поглощения энергии ультразвуковых колебаний, продолжением протекания физико-химических процессов, переходом полимерных материалов в вязкотекучее состояние и продолжением индукционного периода окисления.

На третьей стадии в вязкотекучем состоянии происходит процесс формирования сварного шва за счет перемешивания вязкого течения расплава, образования химических соединений, продолжение периода окисления – автокатализа (резкое увеличение скорости присоединения кислорода вследствие развития цепных радикальных реакций).

После отключения ультразвуковых колебаний наступает четвертая стадия, продолжающаяся до начала стеклования материала сварного шва. Этот период характеризуется протеканием физико-химических процессов на границе контакта и одновременным снижением скорости окисления вследствие истощения активных центров.

На этом образование сварного соединения фактически заканчивается. Следующая, пятая стадия характеризуется особенностями кинетики и морфологии образования надмолекулярных структур в процессе возникновения и релаксации внутренних напряжений, имеющих место в зоне сварного шва.

Таким образом, процесс образования сварных соединений полимерных материалов имеет стадийный характер и обусловлен природой полимеров и особенностями проведения процесса ультразвуковой сварки.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Назарева А.И.* Совершенствование процессов сваривания одежды пленочных материалов. Автореферат дисс. канд. тех. наук, Москва, 1970.
2. *Клетким И.Д., Крючков Н.В. и др.* Ультразвуковая сварка при изготовлении одежды. Москва: Легкая индустрия, 1979.
3. *Воицкий С.С., Каменский А.Н. и др.* Прямые доказательства само и взаимодиффузии при образовании адгезионной связи между полимерами. Механика полимеров, 1986, №3.
4. *Гусейнов К.Т., Усиченко Л.Н.* Исследование физико-химических свойств полимерных материалов при УЗ-ой сварке. Изд-во «Машиностроение», 1989, №4.

პოლიმერული მასალების ულტრაბჰვრიტი შეღულები ნაკერი  
წარმოქმნი მქანოზი

ნინო დოლიძე, მერაბ დათუაშვილი, ლია ლურსმანაშვილი, ქეთევან ჩირგაძე  
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი (ni.dolidze@mail.ru)

რეზიუმე

წარმოდენილია პოლიმერული მასალების შეღულებითი ნაკერი წარმოქმნი სუთსტადიანი სქემა. პოლიმერული მასალების კინეტიკური ანალიზი საშუალებას იძლევა გავაკეთოთ დასკვნა, რომ პირველ სტადიაზე კონტაქტის ზონაში იწყება პოლიმერის ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნები, რომლებიც მესუთე სტადიაზე მთავრდება შეღულებითი ნაკერი ზონაში ზემოლეკულური სტრუქტურული წარმონაქმნების წარმოშობით.

MECHANISM OF FORMATION OF WELDED SEAM IN POLYMER MATERIALS

Nino Dolidze, Merab Datuashvili, Lia Lursmanashvili, Ketevan Chirgadze  
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University (ni.dolidze@mail.ru)

SUMMARY

Five-stage scheme of formation of welded seam in polymer materials has been proposed. According to the analysis of kinetics, at the first stage physical and chemical transformations of the polymer start in a zone of the contact, that at the fifth stage are finished with formation of supermolecular structures in a zone of the welded seam.

ქიმიური ტექნოლოგია

მოლიბდენის მონოკრისტალის ელექტროქიმიური ძვევა

ღლი რამაზაშვილი, ირინე ლორთქიფანიძე, ეთერ გოზალიშვილი, ლია ახვლედიანი, მანანა მიქაბერიძე, ლონდა თავაძე, გიორგი მიქაბერიძე

ვერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

მოლიბდენი ტექნიკურად საინტერესო და მნიშვნელოვანი ლითონია, რომლის ფართო გამოყენება შეზღუდულია მისი დეფიციტურობით. ძირითადად მოლიბდენი გამოიყენება როგორც ფოლადებისა და სპეციალური შენადნობების მალევირებელი ელემენტი მათი ზედახედიანობისა და მხურვალმტკიცობის გაზრდის მიზნით. მოლიბდენი თერმოდინამიკურად საკმაოდ მდგრადი ლითონია. მისი წონასწორული პოტენციალი ტოლია -0,20 ვოლტის, ხოლო სტაციონარული პოტენციალი დამოკიდებულია სარეაქციო გარემოს დამჟანგველ ფისებებზე. მოლიბდენის პასიური მდგომარეობისა და, შესაბამისად, მაღალი კოროზიული მდგომარეობის განმსაზღვრელ თავისებურებას წარმოადგენს ის, რომ მას შუქძლია წარმოქმნას არა მარტო უანგეულების დამცველი ფურჩები, არამედ ქლორფანგეულების ტიპის ნერთებიც, როგორცაა უხსნადი  $MoOCl_2$ . ეს საშუალებას იძლევა, რომ მოლიბდენმა, ქრომისაგან განსხვავებით, შეინარჩუნოს პასიური მდგომარეობა დიდი რაოდენობის ქლორ-იონების შემცველ არეში.

წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანი იყო მოლიბდენის მონოკრისტალის გისოსის სხვადასხვა სიბრტყეების გავლენის კვლევა მათ ელექტროქიმიურ მახასიათებლებზე. მოლიბდენის მონოკრისტალი მოცულობით-ცენტრირებული კუბია, ხოლო ტექნიკური მოლიბდენის რეალური ზედაპირი წარმოადგენს სხვადასხვა ორიენტაციის კრისტალიტების, მარცვლებს შორის საზღვრებისა და გარეშე ჩანარების შეხამებას. ჩვენს მიერ შესწავლილი იყო გისოსის ყველაზე მკვირივი ზედაპირები: ჰექსაედრი (მარტივი კუბური გისოსი {100}), რომბოედრეკაედრი (მოცულობით-ცენტრირებული გისოსი {110}) და ოქტაედრი (წახნაგცენტრირებული გისოსი {111}). პარალელურად შეისწავლებოდა პოლიკრისტალი ანუ ტექნიკური მოლიბდენი. PIMT-3 მარკის ხელსაწყოზე 50 გ დატვირთვისას გაზომილი მკროსისალეები {100}, {110} და {111} სიბრტყეებისთვის, შესაბამისად, შეადგენდა 161, 193 და 206 კვ/მმ<sup>2</sup> HV-ს.

პოტენციოკინეტიკური პოლარიზაციული მრუდების გადაღება წარმოებდა II-5848 მარკის პოტენციოსტატის საშუალებით ელექტროლიტის ინტენსიური მორევისას. მრუდის გადაღება იწყებოდა კოროზიის პოტენციალზე 0,3+0,5 ვოლტით უარყოფითი მნიშვნელობებიდან ისე, რომ საწყისი კათოდური დენის სიმკვრივე ყოფილიყო  $1 \cdot 10^{-4}$  ა/სმ<sup>2</sup>. შედარების ელექტროდად გამოყენებული იყო ქლორვერცხლის ელექტროდი. შემდგომში ხდებოდა პოტენციალების გადათვლა წყალბადის ნორმალური ელექტროდის მიმართ და დენის სიმკვრივის ლოგარიტმის პოტენციალზე დამოკიდებულების მრუდების აგება.

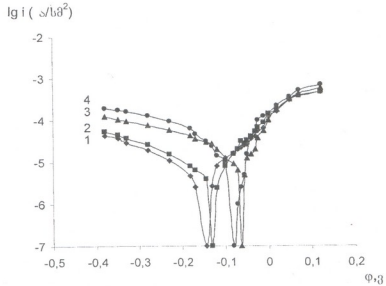
აგრესიულ არეებად გამოყენებული იყო ოთხი ელექტროლიტი: 0,5 მოლური ნატრიუმის ქლორიდი 0,005 მოლური ნატრიუმის კარბონატისა და 0,005 მოლური ნატრიუმის ბიკარბონატის დანამატით, 0,1 მოლური მარილმჟავა, 3%-იანი გოგირდმჟავა და 3%-იანი კალიუმის ტუტე. ცხრილში 1 მოცემულია მოლიბდენის პოლიკრისტალის და მონოკრისტალის სხვადასხვა სიბრტყეების სტაციონარული პოტენციალების მნიშვნელობები საკვლევ ელექტროლიტებში.

ცხრილი 1. მოლიბდენის მონოკრისტალის სხვადასხვა სიბრტყეებისა და პოლიკრისტალის სტაციონარული პოტენციალები ელექტროლიტებში, ვოლტი

საკვლევი ნიმუში	ელექტროლიტი			
	0,5M NaCl	3% KOH	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1M HCl
{100}	-0,145	-0,370	+0,202	+0,125
{110}	-0,130	-0,317	+0,208	+0,132
{111}	-0,063	-0,280	+0,215	+0,158
პოლიკრ.	-0,080	-0,318	+0,215	+0,251

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ნატრიუმის ქლორიდში ყველაზე დადებითი პოტენციალი გამოირჩევა მჭიდროდწყობილი ოქტაედრი {111}. ანოდური და კათოდური პროცესები, კუთხის სიბრტყისგან დამოუკიდებლად, მიმდინარეობს დამუხრუჭების გარეშე (ნახაზი 1).

მოლიბდენის ზედაპირზე არსებული ჟანგეულები მჟავა ხასიათისაა, რის გამოც მისი კოროზიამდევობა ტუტეებში დაბალია. ამის მაჩვენებელია კალიუმის ტუტეში მიღებული მნიშვნელოვნად უარყოფითი პოტენციალები ნატრიუმის ქლორიდის წყალხსნართან შედარებით, მაგრამ ყველაზე ნაკლები უარყოფითი პოტენციალით გამოირჩევა სიბრტყე {111}. გახსნის ანოდური პროცესები მიმდინარეობენ დამუხრუჭების გარეშე, ისევე, როგორც ნატრიუმის ქლორიდში. ოთხივე ზედაპირზე წარმოიქმნება კრიალა, ერთმანეთისაგან შეფერილობის ინტენსივობით განსხვავებული MoO(OH)<sub>3</sub>-ის მოყავისფრო ოქროსფერი ფურც. შეფერილობის სიმკვეთრით გამოირჩევა {111} სიბრტყე, რაც განაპირობებს მის ელექტროდულ პოტენციალის ნაკლებ უარყოფით მნიშვნელობას.



ნახაზი 1. მოლიბდენის მონოკრისტალის ვისოსის სხვადასხვა სიბრტყეებისა და პოლიკრისტალის პოტენციოკინეტიკური პოლარიზაციული მრუდები 0,5 მოლურ NaCl-ის ხსნარში: 1 - კუბი {100}, 2 - რომბოედრული {110}, 3 - ოქტაედრი {111}, 4 - პოლიკრისტალი

გოგირდმჟავაში ადგილი აქვს წყალბადის ინტენსიურ გამოყოფას. ელექტროდულ პოტენციალები დადებითია და თითქმის ემთხვევა ერთმანეთს. ანოდური პროცესები ისევე როგორც ნატრიუმის ქლორიდში, მიმდინარეობენ დამუხრუჭების გარეშე. {111} სიბრტყეზე ადგილი აქვს ანოდური პროცესის უმნიშვნელო შენელებას და 0,3-0,4 ვოლტის ფარგლებში



გახსნის საშუალო სიჩქარე ტოლია  $2,5 \cdot 10^{-4}$  ა/სმ<sup>2</sup>. პოლარიზაციის შედეგად საკვლევი ნიმუშების ზედაპირები იფარება სხვადასხვა ელფერის კრიალა ფურჩით: სიბრტყე {100} – რუკი ყავისფერი ფურჩით, რომელიც ძირითადად წარმოადგენს MoO<sub>2</sub>-ს, სიბრტყე {110} – ბაცი ყავისფერი ფურჩით, რომელიც ასევე წარმოადგენს MoO<sub>2</sub>-ს, სიბრტყე {111} – ლურჯი ფერის ფურჩით, რომელსაც გადაკრავს ყავისფერი, რაც Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ის მინარევის მანქანებელია. ტექნიკური მოლიბდენი ღია ყავისფერია. ამავდროულად ოთხივე საკვლევი ნიმუშის ზედაპირზე შეინიშნება ნათელი ხალები, რაც განპირობებულია წყალბადის ბუშტულების შენელებული მოშორებით ზედაპირიდან.

მარილმჟავაში მოლიბდენის მონოკრისტალის სამივე სიბრტყისა და პოლიკრისტალის ელექტროდული პოტენციალები დადებითია. ანოდური და კათოდური პროცესები აქაც მიმდინარეობენ დამუხრუჭების გარეშე. პოლიკრისტალზე და {111} სიბრტყეზე ადგილი აქვს ანოდური გახსნის პროცესის უმნიშვნელო შენელებას და 0,2÷0,4 ვოლტის ზღვრებში გახსნის საშუალო სიჩქარეა  $2,9 \cdot 10^{-4}$  ა/სმ<sup>2</sup>. პოლარიზაციის შედეგად ნიმუშების ზედაპირები იფარება ცისარტყველასმაგვარი ფერების კრიალა ფურჩით, რომელსაც აქვს კონცენტრიული წრეების ან ელიფსების სახე იმის მიხედვით, საკვლევი ნიმუში წრიულია თუ ელიფსის ფორმის. სავარაუდოდ წარმოქმნილი ფურჩი შეიცავს MoO<sub>2</sub>-ის, Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ის, MoO<sub>3</sub>-ის, MoCl<sub>3</sub>-ის, MoCl<sub>5</sub>-ისა და MoOCl<sub>2</sub>-ის ნარევეს, რაც განპირობებს ნიმუშების ზედაპირების ასეთ შეფერილობას.

ექსპერიმენტის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მარილების, ტუტეებისა და მჟავების წყალხსნარებში მოლიბდენის პოლიკრისტალი არ ჩამოუვარდება თავისი მედეგობით მონოკრისტალის სხვადასხვა სიბრტყეებს. შედარებით მაღალი კოროზიამედეგობით გამოირჩევა ყველაზე მჭიდროდწყობილი {111} სიბრტყე, რაც შეიძლება გათვალისწინებული იქნას განსაკუთრებით პასუხსაგები მცირეგაბარიტანი დეტალების წარმოებაში.

### ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF MOLYBDENUM MONOCRYSTALS

Dali Ramazashvili, Irine Lordkipanidze, Eter Gozalishvili, Lia Akhvediani, Manana Mikaberidze, Londa Tavadze, Giorgi Mikaberidze  
*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science*

#### SUMMARY

Electrochemical characteristics of various planes of molybdenum monocrystal have been investigated in aqueous solutions of different electrolytes. Molybdenum monocrystal represents the body-centered cube, the close-packed planes of the lattice – cube {100}, rhombododecahedron {110} and octahedron {111} were investigated. It was established that the more close-packed plane – octahedron is characterized by highest positive electrode potential and corrosion resistance, accordingly.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МОЛИБДЕНА

Д.Р.Рамазашвили, И.Н.Лордкипанидзе, Э.И.Гозалишвили, Л.А.Ахведиани, М.П.Микаберидзе, Л.Ф.Тавадзе, Г.В.Микаберидзе  
*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Тавадзе*

#### РЕЗЮМЕ

Исследованы электрохимические показатели различных плоскостей монокристалла молибдена в водных растворах электролитов. Монокристалл молибдена представляет собой объемно-центрированный куб. Исследованы плотнейшие плоские сетки решетки – куб {100}, ромбододекаэдр {110} и октаэдр {111}. Установлено, что наиболее положительным электродным потенциалом и, соответственно, коррозионной стойкостью отличается более плотно упакованная плоскость – октаэдр.

## ორგანული და არაორგანული ალკჰიზურ-მააქტივზაპლი ნივთიერებაების გავლენა საფხვსაცემელ რეზინების ალკჰიზურ თვისებაზე

ნატალია ლომთაძე, მიმოზა ქარქაშაძე, მერაბ შალამბერიძე, ზურაბ კობაძე

*ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

გამოყენებული ფეხსაცმლის 70%-ზე მეტი მზადდება ხელოვნური მასალის ძირზე, მათ შორის 50-60% – რეზინის ძირზე. რეზინის ძირის მიწებებისას ნაკერის სიმტკიცეს მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს საღანჩე მასალეების ალკჰიზური თვისებები.

როგორც ცნობილია [1-4], საფეხსაცმელ რეზინებში ანტიიზონატებად ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა სახის ცვილები, რომლებსაც აქვთ ზედაპირზე მიგრაციის უნარი, რის შედეგადაც წარმოიქმნება დამცავი აფსკი. ასეთი სტაბილიზატორები განაპირობებენ საღანჩე რეზინების მდგრადობას ატმოსფეროს მიმართ, მაგრამ აუარესებენ მათ ალკჰიზურ თვისებებს, მიუხედავად ზედაპირის მექანიკური დამუშავებისა, რაც საწარმოო პირობებში ართულებს შეწებების პროცესს, აღნიშნული რეცეპტით დამზადებული რეზინის ლანჩების გამოყენებისას, ძირის აძრობის შემთხვევების სიხშირე მერყეობს 25-30%-ის ზღვრებში.

წინამდებარე სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს საღანჩე რეზინების რეცეპტურის შემუშავება მისი ალკჰიზური თვისებების გაზრდის მიზნით ორგანული და არაორგანული ალკჰიზურ-მააქტივებელი ნივთიერებების საშუალებით, შერჩეულ იქნა სხვადასხვა სახის ნივთიერებები: აზოდიკარბონამიდი, დიაზოამინობენზოლი, ნატრიუმის ბიკარბონატი, ამონიუმის კარბონატი, ამონიუმის ქლორიდისა და ნატრიუმის ნიტრიტის ნარევი, პრეპარატი C-41 დიფენილსტიროლი დიქ-1, დიმეთილფორამაიდი დიქ-2, დიმეთილარაფენილამინოფენოქსილანი C-1, 2,2,4-ტრიმეთილ-1,2-დიჰიდროხინოლი  $\text{D}-6$ , კაუჩუკებად გარდა CKC-30, APKM-15 გამოიყენებოდა CKC-APKPH, CKM-30PI, CKD. ნედლი რეზინის ნარევი მზადდებოდა მთელავეზე სხვადასხვა სტაბილიზატორებით, რომელიც ემატებოდა 20 მას. წილის რაოდენობით. ამრიგად, მიღებული იქნა ნიმუშების რამდენიმე ვარიანტი, რომელთა ვულკანიზაცია წარმოებდა სწორკუთხა ფორმის წნეხ-ფორმაში ზომით 250X310 მმ. ვულკანიზაციის ტემპერატურა და ხანგრძლივობა ყველა შემთხვევაში იყო ერთნაირი და შეადგენდა: ტემპერატურა  $160 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , დრო  $10 \pm 1$  წთ, წნევა  $0,35 \pm 0,5$  მპა.

ექსპერიმენტის შედეგების დამუშავებისა და წარმოდგენის გამარტივების მიზნით, რეზინის ნიმუშების სხვადასხვა ვარიანტების პირობითი აღნიშვნა წარმოდგენილი იქნა არაბულ ციფრებით, რომელიც მოცემულია ცხრილში 1.

მიღებული ნიმუშების ალკჰიზური თვისებების განსაზღვრა დაფუძნებული იყო განშრეების ძალის განსაზღვრაზე. ამ მიზნით აღებულ იქნა ნიმუშები, მომზადებული რეზინის ფირფიტების თითოეული ვარიანტიდან და მიტკლისაგან. ნიმუშის ზომები შეადგენდა 200X70 მმ. რეზინის ნიმუშზე წებოს  $1\text{g}/\text{cm}^2$  რაოდენობით წასმის შემდეგ, წებოს აფსკი თანაბრად განეფინებოდა ზედაპირზე, ხოლო ზევიდან იფარებოდა მიტკლის ფენით იმგვარად, რომ ქსოვილსა და რეზინს შორის არ დარჩენილიყო ჰერის ბუშტები. ნედლი კომპოზიცია შრებოდა  $18-20^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე 24 სთ-ის განმავლობაში, შემდეგ კი თითოეული ასეთი კომპოზიციიდან იჭრებოდა 10 ნიმუში ზომით 10X70 მმ.

## ცხრილი 1. რეზინის ნიმუშების პირობითი აღნიშვნები

ნიმუშის ნომერი	კაუჩუკის სახეობა	სტაბილიზატორების სახეობა
1	2	3
1.	კაუჩუკი СКС-30 АРКМ-15	აზოდიკარბოამიდი
2.	იგივე	დიაზოამინობენზოლი
3.	"-	ნატრიუმის ბიკარბონატი
4.	"-	ამონიუმის კარბონატი
5.	"-	ამონიუმის ქლორიდისა და ნატრიუმის ნარევი თანაფარდობით 1:2
6.	"-	პრეპარატი С-41
7.	"-	დიფენილსტიროლი ДФС-1
8.	"-	დიფენილფორამამიდი ДТФ-2
9.	"-	დიფენილპარაფენილამინოფენოქსილანი С-1
10.	"-	2.2.4-ტრიმეთილ-1.2-დიჰიდროხინოლი ЭД-6
11.	კაუჩუკი СКС-30 АРКПН	აზოდიკარბოამიდი
12.	იგივე	დიაზოამინობენზოლი
13.	"-	ნატრიუმის ბიკარბონატი
14.	"-	ამონიუმის კარბონატი
15.	"-	ამონიუმის ქლორიდისა და ნატრიუმის ნარევი თანაფარდობით 1:2
16.	"-	პრეპარატი С-41
17.	"-	დიფენილსტიროლი ДФС-1
18.	კაუჩუკი СКС-30 АРКПН	დიფენილფორამამიდი ДТФ-2
19.	იგივე	დიფენილპარაფენილამინოფენოქსილანი С-1
20.	"-	2.2.4-ტრიმეთილ-1.2-დიჰიდროხინოლი ЭД-6
21.	კაუჩუკი СКМ-30 РП	აზოდიკარბოამიდი
22.	იგივე	დიაზოამინობენზოლი
23.	"-	ნატრიუმის ბიკარბონატი
24.	"-	ამონიუმის კარბონატი
25.	"-	ამონიუმის ქლორიდისა და ნატრიუმის ნარევი თანაფარდობით 1:2
26.	"-	პრეპარატი С-41
27.	"-	დიფენილსტიროლი ДФС-1
28.	"-	დიფენილფორამამიდი ДТФ-2
29.	"-	დიფენილპარაფენილამინოფენოქსილანი С-1
30.	"-	2.2.4-ტრიმეთილ-1.2-დიჰიდროხინოლი ЭД-6
31.	კაუჩუკი СКД	აზოდიკარბოამიდი
32.	იგივე	დიაზოამინობენზოლი
33.	"-	ნატრიუმის ბიკარბონატი
34.	"-	ამონიუმის კარბონატი
35.	"-	ამონიუმის ქლორიდისა და ნატრიუმის ნარევი თანაფარდობით 1:2
36.	"-	პრეპარატი С-41.
37.	"-	დიფენილსტიროლი ДФС-1
38.	"-	დიფენილფორამამიდი ДТФ-2
39.	"-	დიფენილპარაფენილამინოფენოქსილანი С-1
40.	"-	2.2.4-ტრიმეთილ-1.2-დიჰიდროხინოლი ЭД-6



გამოცდის დაწყებამდე თითოეულ ნიმუშზე აღინიშნებოდა მუშა უბანი ზომით 50 მმ, რომლის დაყოფა ხდება 10 მმ დაცილებული განივი ხაზებით. მუშა უბნის დაწყებამდე შეწებებული მასალების განშრევება ხდება ხელით. აღჭვების განსაზღვრა წარმოება აღჭვითმეტრზე მარკით MK-1. ნიმუშების განშრევებისას აღირიცხებოდა დატვირთვა რომელიც წარმოადგენდა საშუალო არითმეტიკულ სიდიდეს, მიღებულს ცალკეული უბნებიდან. გამოსაცდელად გამოიყენებოდა ფესსაცმლის მრეწველობაში ძირითადი შეწებებისათვის გავრცელებული წებოები პოლიქლოროპრენისა და პოლიურეთანის კაუჩუკების ბაზაზე. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. რეზინის აღჭვება კაუჩუკისა და სტაბილიზატორის სახეობის მიხედვით

ნიმუშის №	აღჭვება კნ/მ									
	პოლიქლოროპრენის წებო					პოლიურეთანის წებო				
	X	σ	V	m	M	X	σ	V	m	M
1	0.280	0.082	3.415	0.015	5.2	0.378	0.098	3.857	0.018	4.8
2	0.328	0.076	4.315	0.014	4.3	0.410	0.126	3.253	0.023	5.5
3	0.415	0.071	5.845	0.013	3.2	0.350	0.098	3.571	0.018	5.0
4	0.105	0.027	3.888	0.005	5.0	1.208	0.055	3.781	0.010	5.0
5	0.115	0.032	3.594	0.006	5.5	0.215	0.044	4.886	0.008	3.5
6	0.784	0.191	4.104	0.035	4.5	0.608	0.120	5.066	0.022	3.7
7	0.190	0.043	4.418	0.008	4.4	0.253	0.060	4.216	0.011	4.5
8	0.564	0.158	3.569	0.029	5.3	0.405	0.071	5.704	0.013	3.4
9	1.250	0.339	3.687	0.062	5.0	10.418	0.284	4.992	0.052	3.7
10	1.415	0.345	4.101	0.063	4.5	1.325	0.323	4.102	0.059	4.5
11	0.325	0.087	3.736	0.016	5.0	0.252	0.065	3.876	0.012	5.0
12	0.358	0.092	3.891	0.017	5.0	0.287	0.016	17.812	0.003	1.0
13	0.520	0.131	3.970	0.024	4.8	0.415	0.022	18.863	0.004	1.0
14	0.288	0.071	4.056	0.013	4.8	0.125	0.022	5.681	0.004	2.8
15	0.209	0.043	4.860	0.008	4.0	0.415	0.109	3.807	0.020	5.0
16	0.540	0.153	3.529	0.028	5.2	0.318	0.082	3.878	0.015	4.7
17	0.250	0.066	3.788	0.012	5.0	0.352	0.082	4.292	0.015	4.2
18	0.460	1.258	0.365	0.023	5.2	0.224	0.065	3.446	0.012	5.0
19	1.315	0.366	3.592	0.067	5.1	1.227	0.289	4.246	0.053	4.4
20	1.548	0.437	3.534	0.080	5.2	1.420	0.345	4.116	0.063	4.5
21	0.425	0.115	3.695	0.021	5.0	0.315	0.077	4.090	0.014	4.4
22	0.350	0.087	4.023	0.016	4.7	0.218	0.043	5.069	0.007	3.5
23	0.150	0.027	5.556	0.005	3.9	0.225	0.049	4.592	0.009	4.0
24	0.418	0.109	3.835	0.020	5.0	0.315	0.082	3.841	0.015	5.0
25	0.348	0.864	0.403	0.158	5.5	0.317	0.077	4.117	0.014	4.5
26	0.715	0.191	3.743	0.035	5.0	0.220	0.049	4.489	0.009	4.5
27	0.248	0.055	4.509	0.010	4.3	0.480	0.126	3.809	0.023	4.8
28	0.360	0.082	4.390	0.015	4.4	0.327	0.082	3.987	0.015	4.5
29	1.218	0.278	4.381	0.051	4.2	1.518	0.388	3.921	0.071	4.7
30	1.415	0.328	4.314	0.060	4.3	1.320	0.323	4.086	0.059	4.5
31	0.362	0.098	3.694	0.018	5.0	0.145	0.033	4.394	0.006	4.0
32	0.412	0.109	3.779	0.020	5.0	0.378	0.087	4.345	0.016	4.4
33	0.720	0.142	5.070	0.026	3.7	0.417	0.115	3.626	0.021	5.0
34	0.646	0.169	3.834	0.031	4.8	0.318	0.060	5.3	0.011	3.5
35	0.217	0.049	4.428	0.009	4.5	0.428	0.071	5.219	0.015	3.5
36	0.350	0.082	4.268	0.015	4.5	0.375	0.060	5.282	0.013	3.5
37	0.115	0.032	3.594	0.006	5.3	0.210	0.082	3.5	0.011	5.2
38	0.240	0.066	3.636	0.012	5.4	0.157	0.027	5.815	0.005	3.5
39	1.315	0.393	3.346	0.072	5.5	1.423	0.312	4.560	0.057	4.0
40	1.418	0.383	3.702	0.070	5.0	1.378	0.301	4.578	0.055	4.0



მიღებული შედეგები (ცხრილი 2) გვიჩვენებს, რომ მიუხედავად კაუჩუკის სახეობისა, ლატეხის მაღალი მარცვნილები მიიღწევა სტაბილიზატორების დიმეთილპარაფენილამინო-ფენოქსილანის C-1 და 2,2,4-ტრიმეთილ-1,2-დიჰიდროხინოლი ЭД-6 გამოყენებით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Динзбург Б.Н. Повлов С.А., Дюшина В.Г., Бобович Б.Б. Новые виды синтетических материалов для низа обуви. Москва: «Легкая индустрия», 1972.
2. Троцкая Т.А. Свойства пористых резин на основа амидного каучука. Кожевенно-обувная промышленность, 1976, №7, с. 37-39.
3. Береснев В.Н., Хрусталева Т.Д., Зимов Э.В. Карбоксилсодержащие каучуки. В сб.: «Синтетический каучук», Ленинград: «Химия», 1976, с. 397-404.
4. Гронская Э.В., Шварц А.С. Влияние анионактивных веществ на свойства резин на базе бутадиенстирольных каучуков. Кожевенно-обувная промышленность, 1969, №3, с. 48-52; №5, с. 38-41.

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБУВНЫХ РЕЗИН**

Н.З.Ломтадзе, М.И.Каркашадзе, М.М.Шаламберидзе З.В.Копадзе  
*Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели*

РЕЗЮМЕ

Приведены результаты исследования по повышению адгезионных свойств обувных резин путем введения в их рецептуру органических и неорганических адгезионно-активных веществ. Установлено, что вне зависимости от вида каучука, наиболее высокий показатель адгезии достигается при использовании стабилизаторов диметилпарафениламино-феноксилана (C-1) и 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинола (ЭД-6).

**INFLUENCE OF ORGANIC AND INORGANIC ADHESIVE-ACTIVE SUBSTANCES ON ADHESIVE PROPERTIES OF FOOTWEAR RUBBERS**

Natalia Lomtadze, Mimoza Karkashadze, Merab Shalamberidze, Zurab Kopadze  
*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University*

SUMMARY

Results of research are presented according to the improvement of adhesive properties of footwear rubbers by introduction of organic and inorganic adhesive-active substances in prescription of the rubber. It is confirmed that despite the type of a rubber, the highest indicator of adhesion is reached by application of such stabilizers, as the dimethylphenylamino-phenoxylane, C-1, and the 2,2,4-trimethyl-1,2- dihydrochynole, ЭД-6.

**ადპეზიურ და კოპეზიურ სიმტკიცეს შორის თანაფარდობის გავლენის კვლევა საფხვსაცემლე რეზინების შემადგენლის სიმტკიცეზე**

ნატალია ლომთაძე, მიმოზა ქარქაშაძე, მერაბ შალამბერიძე, ზურაბ კობაძე

*ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

საფხვსაცემლე მასალების ადპეზიური თვისებების განსაზღვრის მეთოდის დამუშავება ენიჭება შეწვების სიმტკიცის დიანოსტიკასა და პროგნოსტიკაში.

საფხვსაცემლე რეზინების ადპეზიური თვისებების გაზრდის მიზნით მოხდა რეზინის ტიპური რეცეპტურის მოდიფიცირება სტაბილიზატორების საშუალებით. მიღებულ შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ადპეზიის შედარებით მაღალი მაჩვენებელი მიიღწევა სტაბილიზატორების C-1 და 9A-6 გამოყენებით, მაგრამ მიუხედავად ამისა, ადპეზიის აბსოლუტური მნიშვნელობა ნორმირებულთან შედარებით მცირეა. უნდა ვივარაუდოთ, რომ სხვა მიზეზებთან ერთად, შეწვების სიმტკიცეზე გავლენას ახდენს ადპეზიურ და კოპეზიურ სიმტკიცეთა შორის თანაფარდობა.

ადპეზიურ და კოპეზიურ სიმტკიცეს შორის თანაფარდობის განსაზღვრის მხედველობაში უნდა იქნას მიღებული პროცესის არაწონასწორობა და გაანგარიშების შესაძლებლობა. ამიტომ მსგავს შემთხვევაში საჭიროა მეგართოთ ექსპერიმენტს.

ადპეზიურ და კოპეზიურ სიმტკიცეებს შორის დამოკიდებულება მიღებული იქნა დამფარავებისათვის, რომლებითაც ევარებოდა ადპეზივი ელექტროფორეტული მეთოდით სუსპენზიიდან. ეს დამფარავი შედეგება სამგვარი კარბონატისაგან  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  [1]. კოპეზიური სიმტკიცის გაზრდის მიზნით დამფარავში შეყვანილი იქნა შემაკავშირებელი დანამატები. ქვემოთ მოცემულია ადპეზიური და კოპეზიური სიმტკიცეების მნიშვნელობები პოლივინილპუთილარის კონცენტრაციის მიხედვით, რომელიც გამოყენებული იყო შემაკავშირებლად:

შემაკავშირებლის კონცენტრაცია, . . . . .	0,5	2,0	4,0
ადპეზიური სიმტკიცე, $10^{-5}$ პა . . . . .	0,8	6,7	7,0
კოპეზიური სიმტკიცე, $10^{-5}$ პა . . . . .	18	72	76
შემაკავშირებლად ნიტროცელულოზის გამოყენებისას მიღებული იქნა შემდეგი შედეგები:			
შემაკავშირებლის კონცენტრაცია, . . . . .	0,5	2,0	4,0
ადპეზიური სიმტკიცე, $10^{-5}$ პა . . . . .	0,8	0,7	0,7
კოპეზიური სიმტკიცე, $10^{-5}$ პა . . . . .	14	64	66

ამ მონაცემებიდან ჩანს, რომ კოპეზიური სიმტკიცე აჭარბებს ადპეზიურს. პოლივინილპუთილარის გამოყენებისას ადპეზიური სიმტკიცე 10-20-ჯერ ნაკლებია კოპეზიურზე. დაახლოებით ასეთივე დამოკიდებულებას აქვს ადგილი ნიტროცელულოზის გამოყენებისას. კოპეზიური სიმტკიცე ნაკლებადაა დამოკიდებული შემაკავშირებლის ბუნებაზე და ძირითადად განისაზღვრება მისი კონცენტრაციით სუსპენზიაში.

კოპეზიის მნიშვნელოვანი სიჭარბე ადპეზიაზე იწვევს სუფთა ადპეზიურ აძრობას, რომელიც კიდევ ერთხელ ამტკიცებს მხოლოდ კოპეზიური აძრობის არარსებობას.

თანაფარდობა ადპეზიურ და კოპეზიურ სიმტკიცეს შორის დადგენილი იქნა საფხვსაცემლე რეზინის მაგალითზე, რომელშიც ემატებოდა სხვადასხვა რეაგენტები. ადპეზიისა და კოპეზიის შეფასების კრიტერიუმად მიღებული იყო ღუნვათა ის რაოდენობა, რომელიც იწვევდა ადპეზიური და კოპეზიური სიმტკიცის დარღვევას [2]. მიღებული იქნა შემდეგი შედეგები:

დანამატის გარეშე სტაბილიზატორებით

დუნვათა რაოდენობა:	
სულ. . . . .	9
კოპეზიური დარღვევისას . . . . .	4
აღკეზიური დარღვევისას. . . . .	5

575
125
450

ამ პირობებში აღკეზიური სიმტკიცე უფრო მნიშვნელოვანია, ვიდრე კოპეზიური. აღკეზია და კოპეზია იზრდება რეზინაში სტაბილიზატორების დამატებით. აღკეზიური სიმტკიცის ზრდა კოპეზიურზე იწვევს კოპეზიური აძრობის უპირატესობას.

ზოგ შემთხვევაში აძრობისას შეიძლება იყოს როგორც აღკეზიური, ასევე კოპეზიური აძრობა. გაზომილი სიმტკიცის საერთო რაოდენობაში აღკეზიური და კოპეზიური აძრობის მანუარდობის მიხედვით შესაძლებელია ნაპოვნი იქნას აღკეზიური და კოპეზიური სიმტკიცის წამყვანი მნიშვნელობა. ასეთი განსაზღვრება განკუთვნილი იყო ზოგიერთი ნივთიერების აღკეზისათვის ბოჭკოს ზედაპირით. სიმტკიცე განისაზღვრება ბოჭკოს გაჭიმვის მეთოდით [3]. აღკეზიური აძრობა წარმოებს იმ შემთხვევაში, როცა აღკეზიური სიმტკიცე ნაკლები იქნება კოპეზიურზე. ამასთან ერთად მოცემულ შემთხვევაში აღკეზისა და კოპეზის ძალების განვარაღება ხდებოდა ცილინდრული ფორმის ბოჭკოს ერთეული სიგრძის ფართზე. ეს ფართი d დამატრისა და l სიგრძის ბოჭკოსათვის ტოლია:

$$S = \pi dl .$$

შუალედური გარდაქმნების გამოტოვებით მიიღება გამოსახულება, რომელიც განსაზღვრავს აღკეზიურ სიმტკიცეს:

$$F_{az}^a = F_{ad}^a + D_a [S(a) / \sqrt{X}] \quad (1)$$

$$S(a) = \Phi(a) / [1 - \Phi(a)] x = 2(D_a + D_d) \quad (2)$$

სადაც,  $F_{ad}^a$  - ექსპერიმენტით მიღებული აღკეზიური სიმტკიცის საშუალო მნიშვნელობაა;

$D_a$  და  $D_d$  აღკეზისა და კოპეზის მნიშვნელობის დისპერსიებია.

ფორმულის (1) ანალოგიურად შეიძლება განისაზღვროს კოპეზიური სიმტკიცის საშუალო მნიშვნელობა:

$$F_{ad}^d = F_{ad}^d + D_d [S(-a) / \sqrt{X}] \quad (3)$$

ექსპერიმენტით განისაზღვრებოდა ნიმუშების რაოდენობა, რომლებშიც ადგილი ჰქონდა აღკეზიურ და კოპეზიურ რღვევას. ფორმულების (1) და (3) გამოყენებით, აგრეთვე აძრობის რაოდენობების მიხედვით ნაპოვნი იქნა საკვლევი სისტემის აღკეზიური და კოპეზიური სიმტკიცის მნიშვნელობები. ეს მონაცემები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილში მოტანილი მონაცემების მიხედვით შეიძლება აღინიშნოს, რომ გაზომილი სიმტკიცის მნიშვნელობა ახლოსაა აღკეზიურ სიმტკიცესთან, კოპეზიური სიმტკიცე მეტია აღკეზიურზე, ამიტომ აღკეზიური აძრობა ჭარბობს კოპეზიურს.

ამრიგად, ცნობილია რა გასაზომი სიმტკიცის სიდიდე, აღკეზიური და კოპეზიური აძრობის რაოდენობა, შეიძლება (1) და (3) ფორმულების საშუალებით განსაზღვრული იქნას აღკეზიური და კოპეზიური სიდიდეები.

ცხრილი 1. ზოგიერთი მასალის სიმტკიცე 10-14 მმ ღიაშებრის ბოჭკოებთან

(სუბსტრატი) ბოჭკო	ადჰეზივი	სიმტკიცე $F_{ad} \cdot 10^{-7}$	აძრობის რაოდენობა		ადჰეზიური სიმტკიცე $F_{ad} \cdot 10^{-7}$ პა	კოჰეზიური სიმტკიცე $F_{ad} \cdot 10^{-8}$ პა
			$n_a$	$n_c$		
1	2	3	4	5	6	7
ტუტის გარეშე	ЭД-6	2,7	30	15	3,02	1,40
““	С-1	2,90	40	23	3,06	0,53
T-273	ЭД-5	3,51	37	7	3,71	1,72
““	ეპოქსიდური ფისების ნარევი	3,72	45	11	3,87	1,58

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Игнатъева Л.А., Лавров И.С., Маркушев О.М.* Коллоидн. Ж., 1967, Т.29, №6, с.886.
2. *Серебрянников А.И. и др.* Лакокрасочные материалы, 1970, №1, с. 52-54.
3. *Гарбаткина Ю.А., Хазанович Т.Н.* В кн.: «Физикохимия ориентированных стеклопластиков». Москва: "Наука", 1967, с. 64-73.

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ АДГЕЗИОННОЙ И КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТЯМИ НА ПРОЧНОСТЬ СКЛЕИВАНИЯ ОБУВНЫХ РЕЗИН

Н.З.Ломтадзе, М.И.Каркашадзе, М.М.Шаламბერიдзе, З.В.Копадзе  
*Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели*

## РЕЗЮМЕ

В обувном производстве резиновые материалы широко применяются для низа обуви, и адгезионные свойства этих материалов имеют особое значение. В статье рассмотрено влияние соотношения между адгезионной и когезионной прочностями на прочность склеивания обувных резин. Выявлено, что при приближении значения измеренной и адгезионной прочности когезионная прочность превышает адгезионную, и в таком случае адгезионное расклеивание будет больше, чем когезионное.

## INFLUENCE OF ADHESIVE / COHESIVE DURABILITY RATIO ON PASTING DURABILITY OF FOOTWEAR RUBBERS

Natalia Lomtadze, Mimoza Karkashadze, Merab Shalamberidze, Zurab Kopadze  
*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University*

## SUMMARY

In shoe manufacture rubber materials are widely applied to a bottom of footwear, and adhesive properties of these materials have the special importance. The influence of adhesive / cohesive durability ratio on durability of pasting of shoe rubbers is considered. It is revealed, that at approach to measured and adhesive durability, cohesive durability is more than adhesive, and in such case adhesive sticking is more resulting, than cohesive sticking.



## CHEMICAL TECHNOLOGY

## DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING TRIBUSPONIN TABLETS BY DIRECT COMPRESSION METHOD

Lia Tsiklauri, Vanna Sanna\*, Tsisana Sulakvelidze, Mariam Benidze, Elizabetta Gavini\*, Paolo Giunchedi\*, Ether Kemertelidze

*Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochemistry  
Georgia, 0159 Tbilisi, 36 P.Sarajishvili str. (tsiklaurilia@yahoo.com)*

*\*University of Sassari, Department of Pharmacy Italy, 07100 Sassari, Via Muroni 23/A*

The purpose to evaluate the suitability of direct compression method for producing Tribusponin tablets, containing a complex of steroidal glycosides from *Tribulus terrestris*, the rheological properties of direct powder blends were studied; compacts were subjected to weight variation, hardness, friability, disintegration and dissolution tests. On the basis of obtained data the optimal composition and technology were developed; Tribusponin tablets prepared by direct compression method completely met to European and US pharmacopoeias requirements.

Tablet is still the most frequently administrated dosage form for medical applications. Granulation (wet, dry, hot-melting) and direct powder blends are the two most common processes for formulating compacts. The advantages of direct compression are well known, the most important being fewer processing stages and the elimination of heat and moisture. Many plant constituents are sensitive to moisture and heat. To overcome these problems, several alternatives have been suggested, such as the use of different excipients to improve the extract's properties or formulation for direct compression.

Anti-cholesterolemic and non-hormonal anabolic Tribusponin (0,1g) tablets, developed at the Pharmacochemistry institute is producing by wet granulation and contains the complex of androstanol and spirostanol glycosides from the aerial parts of *Tribulus terrestris* [1, 2]. The substance has been reported to be highly hygroscopic, which makes difficulties the tablet production; formulation with lactose (Tribusponin FL) significantly improved its hygroscopicity and poor flow property [3].

The purpose of the present investigation was to select the appropriate excipients and elaborate optimal composition for producing Tribusponin tablets by direct compression method.

The technological properties of Tribusponin FL were considered in selecting process of potential suitable excipients. The composition (expressed in %) of the powder mixtures used for the formulation of tablets is reported in Table 1.

Table 1. Composition (%) of Tribusponin Tablets 250 mg

Components	F0	F1	F2	F3	F4	F5
Tribusponin FL	99.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
MCC (Ph-102; Blanver, Brasil)				8.5	13.0	13.0
Starch 1500 (Colorcon)		13.5	13.0	5.0		
Magnesium stearate (Colorcon)	1.0	0.5		0.5		1.0
Stearic acid (Merk, Germany)			1.0		1.0	

The powder blends (Table 1) were prepared in this order: Tribusponin FL and Starch or Microcrystalline cellulose (MCC) were blended for 15 min. The mixture was sieved (500µm) and mixed for 2 min using a Turbula apparatus (W.A. Bachofen, Basel, Switzerland); then magnesium stearate or stearic acid was added followed by further mixing for 1 min.

Before the compression process, the rheological properties of powder blends obtained mixing Tribusponin FL with common excipients were evaluated in terms of densities ( $\rho$ ); angle of repose (AOR), Carr's index and Hausner ratio [4, 5, 6]. The density parameters were determined in a 250-mL graduated cylinder (tapping device: Erweka GmbH, Heusenstamm, Germany). The values were used for the calculation of Hausner's ratio and Carr's compression index. AOR was measured according to the method Svarovsky (1987). In accordance with Wells [7], a Hausner ratio values above 1.2 demonstrate poor flow, while lesser values are associated with moderate to excellent flow; the compressibility or Carr's index values above 25% indicate poor flow while values less than 15% indicate excellent flow; most free-flowing materials have angles of less than  $50^\circ$ . The data reported represent an average value of at least five runs for each powder fraction.

Six formulations of Tribusponin tablets with different kind of ingredients were investigated in order to select suitable excipients (Table 1). The evaluation technological characteristics of the direct powder blends (DPB) indicate that the incorporation of starch or MCC in the formulations significantly improves the flow characteristics (Table 2). The low values of AOR, Carr's indexes and Hausner ratios were observed for all formulations; these parameters are below the cut off level indicative of free flowing powders, namely  $50^\circ$ , 15% and 1.20 respectively.

Table 2. Rheological Properties of DPB

Formulation	$\rho_{\text{bulk}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{tapped}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Carr's Index (%)	Hausner Ratio	AOR $^\circ$
	Mean $\pm$ SD	Mean $\pm$ SD	Mean $\pm$ SD	Mean $\pm$ SD	Mean $\pm$ SD
F 0	0.64 $\pm$ 1.81	0.81 $\pm$ 1.12	20.90 $\pm$ 2.43	1.27 $\pm$ 0.76	41.34 $\pm$ 2.73
F 1	0.69 $\pm$ 0.84	0.75 $\pm$ 1.33	8.09 $\pm$ 1.57	1.09 $\pm$ 2.30	39.87 $\pm$ 1.52
F 2	0.68 $\pm$ 0.85	0.75 $\pm$ 1.53	10.28 $\pm$ 1.27	1.12 $\pm$ 0.52	42.05 $\pm$ 1.37
F 3	0.67 $\pm$ 0.86	0.72 $\pm$ 0.80	6.24 $\pm$ 0.65	1.08 $\pm$ 0.54	38.88 $\pm$ 3.14
F 4	0.69 $\pm$ 1.53	0.76 $\pm$ 0.23	8.83 $\pm$ 1.71	1.09 $\pm$ 1.63	41.95 $\pm$ 2.99
F 5	0.68 $\pm$ 1.47	0.74 $\pm$ 0.78	7.76 $\pm$ 2.59	1.08 $\pm$ 2.13	39.22 $\pm$ 2.58

Compacts with a target weight of 250 mg were compressed using a single punch-tableting machine (Zuma, Italy) equipped with a flat faced tooling of 9 mm in diameter. Tablets physical properties were determined according to the USP and European Pharmacopoeia methods [8, 9].

The weight variation, friability, breaking strength and disintegration time were determined according to the USP (USP, 2004) using appropriate apparatus: Friabilator (model TA3R, Erweka, Germany), Monsanto tester (Copley Scientific AG, Therwil, Switzerland), Disintegration tester (model 2T32, Erweka, Germany). The values reported are averages of three determinations.

The study of compacts physical properties reveals that all tested formulations exhibit good mechanical properties with regard to both friability and disintegration time. No significant differences in the values of these parameters within each of the drug formulations were observed (Table 2).

The effect of composition on weight uniformity and hardness of Tribusponin tablets is demonstrated on Figure 2; as it can be seen, compacts made with MCC were 29-33% harder than tablets containing starch (Figure 1); these results fulfill with the powder properties of the excipients. Starch has higher mean particle size and lower fine parts, which could explain the low tablet hardness (F1, F2) compared with MCC. MCC with higher fine part and specific surface areas led to tablets with higher crushing strength. The influence of MCC on tablet strength increases, when it is combined with starch (F3) that could be a result of an increased surface irregularity, leading to an increased number of binding surface areas [10]. The high value of Coefficient Weight Variation for formulation containing 99% Tribusponin FL (F0) may be attributed to the unequal filling of matrix because of poor fluidity of the granules.

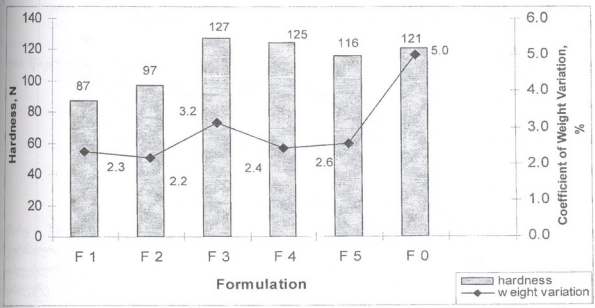


Figure 1. Effect of Composition on Weight Uniformity and Hardness of Tribusponin Tablets

The examination of lubricant's effect on physical characteristics of compacts (Figure 1) showed significant influence of magnesium stearate and stearic acid on tablet's mechanical properties, particularly: application stearic acid in formulations improves degree of uniformity of weight and increase tablets strength (F2; F4); magnesium stearate in combination with MCC had a much greater impact on hardness than in the formulations containing starch (F5, F1).

The moisture absorption plays an important role in physical and chemical stability of solid dosage forms. For moisture gain studies tablets were placed in desiccators at 25°C and 50% relative humidity (RH) condition for various time intervals. The RH was determined by a Temperature and Humidity device (THGR228N, UK). The samples were withdrawn from the chambers periodically. The studies continued for as long as the samples gained moisture and were discontinued once the equilibrium was attained. The measurement was made in five samples. The moisture sorption profile of Tribusponin tablets is depicted in Figure 2. According to the obtained data, every formulation gained maximum moisture at 50 % RH within 9 days.

Comparative high moisture sorption profile for formulations F3, F4 and F5 may be a result of the low bulk density (0.36 g/cm<sup>3</sup>) and thereby high surface energy of MCC. Better moisture absorbance behaviour was observed for compacts containing starch (0.61 g/cm<sup>3</sup> bulk density) and stearic acid (F2), which may be explained with physical properties of incorporating excipients.

Regarding to the obtained data, formulation F2 shows best results. By the dissolution test [2] data, 96.65% drug release rate from this composition was observed, which confirms that tablets completely meet with requirements state in the normative documentation. Therefore, based on both compression and dissolution results, formulation F2 was considered as the best composition. The moisture gain study demonstrates that tablets need to be protected from environmental moisture. Further work on the formulations studies of Tribusponin substance is currently going on in ours laboratories.



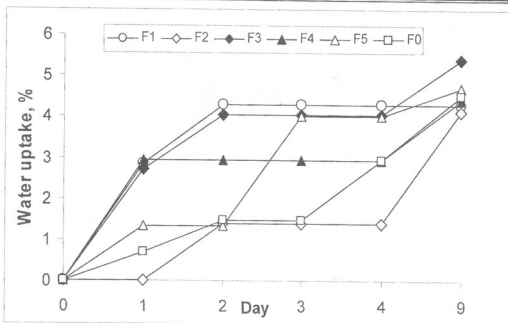


Figure 2. Moisture absorbance behaviour of Tribusponin tablets

**ACKNOWLEDGMENTS:** This work was supported by NATO-CNR N 218.2025 Fellowship programme to Lia Tsiklauri.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Kemertelidze E.P., Pkheidze T.A., Kachukhashvili T.N., Turova A.D., Sokolova L.N., Umikashvili R.S., (1977) Otkrytiya Izobret Prom. Obratzsy Tovarnye Znaki 54, 10 [Chem. Abstr. (1977) 87, 157, 181].
2. Kemertelidze E.P., Pkheidze T.A., Kachukhashvili T.N., et al. Khimico-farmatsevticheskii zhurnal (Russian), 1982, v. 16, No 1, p. 119-122.
3. Tsiklauri L., Sanna V., Sulakvelidze Ts., Benidze M., Gavini E., Giunchedi P., Kemertelidze E. Bull. Georg. Nat. Acad. Sci., 2006, v. 174, No 1, p. 94-98.
4. Svarovsky L. Powder Testing Guide: Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders. London: Elsevier Applied Science, 1987, p. 71-78.
5. Carr R.L. Classifying Flow Properties of Solids. Brit. Chem. Eng., 1965, v. 72, p. 69-72.
6. Hausner H.H., Int. J. Powder Metall., 1967, p. 7-13.
7. Wells J.I. Pharmaceutical Preformulation: the Physicochemical Properties of Drug Substances. New York: Wiley; 1988.
8. US Pharmacopoeia, 25<sup>th</sup> ed. Rockville, MD: US Pharmacopoeial Convention; 2002.
9. European Pharmacopoeia, 3<sup>rd</sup> ed. Strasbourg: Council of Europe; 1997.
10. Alderborn G., Borjesson E., Ghazer M., Nystrom C. Acta Pharm. Suecica, 1998, No 25, p. 31-42.



**პრეპარატ ტრიბუსსპონინის ტაბლეტების პირდაპირი დაწნევის ტექნოლოგიის დამუშავება**

ლია წიკლაური, ვანა სანა\*, ცისანა სულაქველიძე, მარიამ ბენიძე, ელიზაბეტა ჯავინი\*, პაოლო ჯიუნკედი\*, ეთერ ქემერტელიძე

*იველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი  
0159 თბილისი, პ.სარაჯიშვილის ქ. 36 (tsiklaurilia@yahoo.com)  
\*სასარის უნივერსიტეტი, იტალია, ფარმაციის დეპარტამენტი*

**რეზიუმე**

მკვარე Tribulus terrestris-დან მიღებული სტეროიდული გლიკოზიდების შემცველი სამკურნალო პრეპარატ ტრიბუსპონინის ტაბლეტების პირდაპირი დაწნევით მიღების შესაძლებლობის დასადგენად, შესწავლილ იქნა სხვადასხვა რეცეპტურით მომზადებული სატაბლეტე მასის რეოლოგიური პარამეტრები და წარმოებული ტაბლეტების ფიზიკური მახასიათებლები: მასის ერთგვაროვნება, მექანიკური სიმტკიცე, ცვეთა, დაშლადობა და მოქმედი ნივთიერების გამოთავისუფლება. მიღებული შედეგების საფუძველზე შერჩეულ იქნა ტაბლეტების ოპტიმალური შედგენილობა და ტექნოლოგია. პირდაპირი დაწნევით დამზადებული ტაბლეტები სრულიად აკმაყოფილებდნენ ევროპისა და ამერიკის ფარმაკოპეიების მოთხოვნებს.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТАБЛЕТОК ТРИБУСПОНИНА ПРЯМЫМ ПРЕССОВАНИЕМ**

Л.К.Циклаური, В.Дж.Санна\*, Ц.П.Сулаквелидзе, М.М.Бенидзе, Е.Б.Джавини\*, П.С.Джункеди\*, Э.П.Кемертелидзе

*Институт фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе  
Грузия, 0159 Тбилиси, ул. П.Сараджишвили 36 (tsiklaurilia@yahoo.com)  
\*Университет Сассари, Италия, Департамент фармации*

**РЕЗЮМЕ**

С целью установления пригодности прямого прессования для производства таблеток трибуспонина, содержащих комплекс стероидных гликозидов из Tribulus terrestris, были изучены реологические показатели таблеточных масс с различным составом, а также физические параметры изготовленных таблеток: однородность распределения масс, механическая прочность, истираемость, распадаемость и высвобождение действующего вещества. На основе полученных данных подобран оптимальный состав и технология для производства таблеток трибуспонина методом прямого прессования. Полученные таблетки полностью отвечают требованиям фармакопей США и Европы.

## ИСТОРИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИЗЫСКАНИЙ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НА ТЕРРИТОРИИ ГРУЗИИ

В.Г.Цицишвили, Дж.В.Икошвили\*, Н.М.Долаберидзе, М.Б.Суладзе

*Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили (tsitsivg@rambler.ru)*

Грузия богата минеральными ресурсами, среди которых природные цеолиты занимают значительное место [1]. По данным Инвестиционного Центра Грузии [2], стоимость утвержденных запасов клиноптилолита, составляющих около 32 миллионов тонн, оценивается на уровне 1,2 миллиарда долларов США, что превышает стоимость утвержденных запасов золота Грузии более чем вдвое (ориентировочно 550 миллионов долларов США), мышьяка же – почти-что в 10 раз (около 140 миллионов долларов США). По тем же сведениям, в общей стоимости минеральных ресурсов Грузии доля природных цеолитов составляет 2,4%, и они делают 7-е и 8-е места с запасами диатомита.

На настоящий день на территории Грузии выявлено 15 разновидностей цеолитовых минералов, которые перечислены в таблице 1, где также приведены даты их обнаружения на территории Грузии и фамилии грузинских и иностранных ученых-геологов, обнаруживших данные цеолитовые минералы.

Таблица 1. Цеолитовые минералы и их обнаружение на территории Грузии

№	Цеолит	Годы обнаружения	Ученые, обнаружившие данный цеолит
1.	Гейландит	1844, 1885, 1912, 1951	Э.И.Эйхвальд, Г.Г.Цулукидзе, А.А.Твалчрелидзе, Г.В.Гвахария
2.	Шабазит	1885, 1914, 1979	Г.Г.Цулукидзе, А.А.Твалчрелидзе, Т.Д.Тутберидзе
3.	Стильбит (десмин)	1887, 1912, 1951	С.Е.Симонович, А.А.Твалчрелидзе, Г.В.Гвахария
4.	Ломонтит	1893, 1912, 1951, 1955	Р.А.Земятченский, А.А.Твалчрелидзе, Г.В.Гвахария, Н.И.Схиртладзе
5.	Анальцим	1900, 1930, 1938, 1943, 1948–1953	Вишняков, И.Хеладзе, Т.Г.Казахашвили, П.А.Топурия, Н.И.Схиртладзе, Г.С.Дзоценидзе
6.	Натролит	1906, 1912	К.Д.Глинка, А.А.Твалчрелидзе
7.	Томсонит	1906, 1914, 1943, 1951	К.Д.Глинка, А.А.Твалчрелидзе, Н.И.Схиртладзе, Г.В.Гвахария
8.	Сколецит	1935, 1951	В.П.Петров, Г.В.Гвахария
9.	Мезолит	1906, 1925, 1943, 1951	К.Д.Глинка, А.А.Твалчрелидзе, Н.И.Схиртладзе, Г.В.Гвахария
10.	Морденит	1948, 1951, 1970, 1976	Н.И.Схиртладзе, Г.В.Гвахария, Р.А.Шубладзе, В.Г.Гогишвили
11.	Эрионит	1968	Т.В.Батиашвили, Г.В.Гвахария
12.	Гармотом	1976	В.Г.Гогишвили
13.	Филлипсит	1975, 1976, 1985	А.С.Михайлов, Р.А.Шубладзе, Р.А.Ахвледиани, К.Мацхонашвили
14.	Гейландит-клиноптилолит	1964, 1969	Г.Ю.Бутузова, Н.И.Схиртладзе
15.	Ферьерит	1985	Р.А.Шубладзе, Б.Гоголадзе

\* Кавказский институт минерального сырья им. А.Твалчрелидзе (tcimr@internet.ge)



Наличие цеолитовых минералов в Грузии было установлено еще в XIX веке – первым подобным минералом был гейландит, его в 1844 году обнаружил Э.И.Эйхвальд в эоценовых вулканических породах Ахалцихского района. Из грузинских ученых на существование этого цеолита в 1885 году указал Г.Г.Цулукидзе, а в 1912–14 годах гейландит, а также ряд других цеолитов, первым из грузинских ученых описал академик А.А.Гвалчрелидзе. Наряду с гейландитом, в XIX веке были также открыты шабазит, стильбит и ломонтит, их первооткрывателями были, соответственно, Г.Г.Цулукидзе С.Е.Симонович и Р.А.Земятченский.

Начиная с сороковых годов XX столетия, геологическим изысканием цеолитовых минералов занимался целый ряд выдающихся грузинских ученых-геологов, которые обнаружили новые разновидности. Так, Г.С.Дзодцидзе в 1943 году [3] обнаружил анальцим в углистых сланцах, он же в 1948 году [4] подтвердил наличие этого минерала в диабаз-порфиритах. В 1943 году Н.И.Схиртладзе отметил гистомагмовый анальцим в щелочных габброидах Грузии, а в 1948 и 1976 годах он же, совместно с В.Г.Гогишвили, указал на наличие морденитсодержащих пород в районе Кутаиси и Южной Грузии.

В 1951 году фундаментальное исследование цеолитов Грузии провел выдающийся грузинский ученый-геолог, член-корреспондент АН Грузии, профессор Г.В.Гвахария [5]. Его исследование касалось обнаруженных на территории Грузии анальцима, гейландита, томсонита и других цеолитовых минералов, он также отметил наличие бария в стильбите, обнаруженном в окрестностях Ахалцихе. Г.В.Гвахария и Т.В.Батиашвили в 1968 году [6], первыми в Грузии, обнаружили эрионит гидротермального происхождения, а В.Г.Гогишвили первым обнаружил бариевый цеолит гармотом в Южной Грузии.

В начале 60-х годов прошлого столетия Г.Ю.Бутузовой впервые были исследованы гейландит-клиноптилолитовые породы из окрестностей Чиатура. Благодаря активным геологическим изысканиям Н.И.Схиртладзе, в 1969 году становится известно о широком распространении гейландит-клиноптилолита в районах Тriaлетского хребта и Ахалцихе-Аспиндза. В 70-х годах А.С.Михайлов и Р.А.Шубладзе отметили присутствие слоистых филлипситсодержащих туфов в вулканогенно-осадочных образованиях Ахалцихского и Аспиндзского районов [7]. Позднее, в 1985 году, Р.А.Ахвледиани и К.Мацхонашвили установили присутствие филлипсит-содержащих пород в Гурии.

В 1985 году Р.А.Шубладзе и Б.Гоголадзе выявили ферьерит гидротермального происхождения на участке проявления агат-халцедона в ущелье Тедзами. Благодаря активным геологическим изысканиям Н.И.Схиртладзе [8], в 1991 году становится известно о широком распространении гейландит-клиноптилолита в районах Тriaлетского хребта и Ахалцихе-Аспиндза.

На основании проведенных геологических изысканий было установлено, что в Грузии запасы промышленного значения (см. таблицу 2, в которой использованы материалы Грузгеолфонда) образуют туфы и другие породы, содержащие следующие цеолиты:

- Анальцим – мощное месторождение в полосе Гелати-Кутаиси, которое простирается на несколько километров, при этом толщина анальцимсодержащих слоев с содержанием цеолитной фазы в диапазоне 75-85% достигает нескольких десятков метров [9]; мощные слои в Рача, в полосе Велеви-Знаква, а также в Аджара-Тriaлетской зоне, в северных и южных бортах Ахалцихской депрессии.
- Гейландит-клиноптилолит – основные месторождения Тедзами и Дзегви [10], на северных отрогах Тriaлетского хребта, а также Аспиндза.
- Ломонтит – мощные проявления в северной части Внутренней Картли (в долине реки Паца), в Верхней Имерети (в долине реки Чхеримела), во многих местах Аджара-Тriaлетской зоны, в

\* Это крупное месторождение, только часть которого разведана, по масштабу было единственным в бывшем СССР и вторым в мире, после месторождения штата Юта, США. Промышленное значение месторождения связывалось с возможностью использования анальцимсодержащих пород для получения металлического алюминия и в производстве каустической соды, силиката кальция и цемента



частности, в окрестностях Тбилиси\* (Телетский хребет, долина реки Цавкисис-Цкали), в тектонических структурах Мцхета, Хведурети и Боржоми, в Атенской долине (у села Бобневи), а также в эоценовых вулканических образованиях реки Аджарис-Цкали.

- Морденит – в окрестностях сел Чкопиани и Чачубети Тедзамской долины (содержание цеолитовой фазы 80%), в верхнем течении Куры (село Тмогви), на участке Болниси-Ратевани [11], а также в долине реки Храми (село Самшвилде).
- Филлипсит – в пределах Гурийского хребта, в окрестностях села Шухути Ланчхутского района, пласты мощностью 84 м, с содержанием цеолитовой фазы 60-90% [12], а также филлипситсодержащие породы<sup>†</sup>, слои которых перемежаются со слоями гейландит-клиноптилолита в эоценовых породах северного борта Ахалцихской депрессии.

Таблица 2. Важнейшие месторождения природных цеолитов на территории Грузии

Тектонические единицы	Цеолитоносные районы	Месторождение	Возраст формации
Закавказская межгорная область (центральная зона воздымания)	1. Кутаиси-Гелатский	1. Гелатское, анальцимовых песчаников, участок Руа	Батский
	2. Сахчере-Чиатурский	2. Чиатурское, кремнисто-цеолитовых пород	Олигоцен – нижний миоцен
Аджара-Триалетская зона	1. Дзегвско-Тедзамский	1. Дзегвское, цеолитовых туфов участок Хекордзула 2. Тедзамское, цеолитовых туфов	Средний эоцен
	2. Ахалцихско-Аспиндзский	1. Ахалцихская депрессия Цеолитовые туфы: а) Северный борт б) Южный борт, участок Уравели 2. Аспиндзское, цеолитовых туфов	
	3. Гурийский	1. Шухутское (Земо-Парихана), цеолитовых туфов	
Артинско-Болнисская зона (глыба)	Тетрицкаро-Болнисский	1. Бабакиарское, цеолитовых туфов	Верхний сантон
		2. Тетрицкаройское, цеолитовых туфов	Турон – сантон
		3. Давид-Гареджское, цеолит. туфов	
Месторождение	Минеральный состав цеолитов		Запасы
	Основной	Сопутствующий	
Гелатское	Анальцим 40-70%	–	C <sub>2</sub> – 176 млн тонн
Чиатурское	Гейландит-клиноптилолит 40-50%	Гейландит	Не подсчитаны
Дзегвское (Хекордзула)	Гейландит-клиноптилолит 50-80%	Гейландит, анальцим, ломонтит	C <sub>1</sub> – 1674 тыс. тонн, P <sub>1</sub> +P <sub>2</sub> – 840 тыс. тонн
Тедзамское	Гейландит-клиноптилолит 50-80%	Гейландит, анальцим, ломонтит	C <sub>2</sub> – около 30 млн тонн
Шухутское	Филлипсит 60-90%	Анальцим, ломонтит	C <sub>2</sub> – 13 млн тонн
Бабакиарское	Гейландит-клиноптилолит 68%	Гейландит	C <sub>2</sub> – 30 млн тонн
Тетрицкаройское	Морденит 70-80%	Гейландит, клиноптилолит	Не подсчитаны
Давид-Гареджское	Морденит 60-80%	Гейландит, клиноптилолит, анальцим, гармотом	Не подсчитаны
Аспиндзское	Гейландит-клиноптилолит 60-73%	–	C <sub>2</sub> – 3,6 млн тонн
Ахалцихское	Отдельные горизонты с содержанием: Клиноптилолита – 40-80%, Филлипсита – 60-80%, Гейландита – 30-40%, Анальцима – 40-70%		Не подсчитаны

\* Существование крупного месторождения ломонтита в окрестностях Тбилиси впервые было обнаружено Н.И.Схиртладзе в 1955 году.

† Характеризуются сравнительно низким содержанием калия.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Skhirtladze N.* Genetic Groups of Georgian Zeolites, Their Main Deposits and Manifestations. Tbilisi: Tbilisi University Press. 1997, 27 p.
2. *Tvalchrelidze A.G.* Development of a Geological-Economical System for Governmental Management of Georgian Mineral Resources. John D. & Catherine T. Macarthur Foundation, 1995.
3. *Дзоценидзе Г.С.* Анализы осадочного происхождения из батских углистых сланцев окрестностей Кутаиси. Сообщения АН ГССР, 1943, т.4, №10, с. 993-1002.
4. *Дзоценидзе Г.С.* Домиоценовый эффузивный вулканизм Грузии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1948, 407 с.
5. *Гвахария Г.В.* Цеолиты Грузии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1951, 236 с.
6. *Батишвили Т.В., Гвахария Г.В.* О первой находке эрионита в Грузии. ДАН СССР, 1968, т.179, №2.
7. *Михайлов А.С.* Цеолитовые породы Закавказья. Советская геология, 1975, №9, с. 70-78.
8. *Схиртладзе Н.И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: Изд-во ТГУ. 1991, 144 с.
9. *Дзоценидзе Г.С., Схиртладзе Н.И.* Аналидимовый горизонт в угленосной свите Кутаисско-Гелатского района. В кн.: «Вопросы петрографии и минералогии». Москва: Изд-во АН СССР, 1953, т.1, с. 301-310.
10. *Схиртладзе Н.И.* О нахождении нового месторождения высококремнистых цеолитов в Грузии. Сообщения АН ГССР, 1979, т. 93, №2, с. 397-400.
11. *Шубладзе Р.А., Гордезиани Г.М.* Генезис и поисковые критерии месторождений высококремнистых цеолитов. В кн.: «Вопросы геологии и металогении Кавказа». Тбилиси: Мецниереба, 1976, с. 256-270.
12. *Suladze M., Skhirtladze N., Tsiskarishvili R., Andronikashvili T.* On the Hystroy of Researches on Discovering Natural Zeolites in Georgia. Proc.Georgian Acad. Sci., 2002, v. 28, № 3-4. p. 367-369.

### საქართველოს ტერიტორიაზე ბუნებრივი ცეოლითების გეოლოგიური კვლევა-ძიების ისტორია

ვლადიმერ ციციშვილი, ჯემალ იკოშვილი\*, ნანული დოლაბერიძე, მარინე სულაძე  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი (tsitsivg@rambler.ru)

#### რეზიუმე

მოკლე განხილულია საქართველოში ბუნებრივი ცეოლითების კვლევა-ძიების ისტორია. ნაჩვენებია ქართველი მეცნიერ-გეოლოგების როლი საქართველოს სხვადასხვა სახეობის ცეოლითების აღმოჩენის და მოძიების საქმეში. წარმოდგენილია საქართველოს ტერიტორიაზე აღმოჩენილი ბუნებრივი ცეოლითების სრული ნუსხა, განლაგებული ქრონოლოგიური თანმიმდევრობით და საქართველოს უზნიშვნელოვანესი ცეოლითური საბადოების დახასიათება.

### HISTORY OF GEOLOGICAL DISCOVERY OF NATURAL ZEOLITES IN GEORGIA

Vladimer Tsitsishvili, Djemal Ikoshvili\*, Nanuli Dolaberidze, Marina Suladze  
 The Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry (tsitsivg@rambler.ru)

#### SUMMARY

A short historical review of geological discovery of natural zeolites in Georgia is given. A role of Georgian scientists-geologists in a field of discovery and research of different natural zeolites of Georgian origin is shown. Chronological shedule of discovery of natural zeolites in Georgia and characterization of main Georgian zeolite deposits are given.

\* ალექსანდრე თვაჭრელიძის კავკასიის მინერალური წვლეულის ინსტიტუტი  
 The Alexander Tvalchrelidze Caucasian Institute of Mineral Resources (tcimr@internet.ge)

### საქართველოს ქიმიკოსთა ასოციაცია

დაფუძნდა საქართველოს ქიმიკოსთა ასოციაცია, რომელიც წარმოადგენს კერძო სამართლის არასამეწარმეო (არაკომერციულ) იურიდიულ პირს, რომელიც პასუხისმგებელია საქართველოს განათლებისა და მეცნიერების მართვის გაერთიანების შედეგად შექმნილ ახალ გარემოებას, როდესაც შეიცვალა სამეცნიერო და საგანმანათლებლო დაწესებულებების იურიდიული სტატუსი და შესაძლებლობები.

ქიმიური მეცნიერების პრიორიტეტების წამოწევის, სხვა სამეცნიერო დარგებთან ინტეგრაციისა და ქვეყნის მდგრადი განვითარების ხელშეწყობის მიზნით, აქტუალურია ქიმიის დარგში მომუშავე იურიდიული და ფიზიკური პირების ურთიერთობების გაუმჯობესებული ფორმების ძიება. ასოციაციის მიზანია – საქართველოს სამეცნიერო, სამეცნიერო-ტექნიკური და სხვა დაწესებულებებისა და ფიზიკურ პირების გაერთიანება ნებაყოფლობით და თანასწორუფლებიან საწყისებზე.

ასოციაცია ხელს შეუწყობს ქიმიური მეცნიერებისა და ტექნოლოგიების განვითარებას, მიღებული შედეგების პრაქტიკულ გამოყენებას, ქიმიურ-ეკოლოგიური და სხვა პრობლემების გადაჭრას, ქიმიის განვითარების პრიორიტეტების პროპაგანდას, ქიმიური განათლების მაღალი დონის მიღწევას, რისთვისაც ასოციაციის წევრები განახორციელებენ საქართველოს წიაღისეულის, მცენარეული და სხვა ბუნებრივი რესურსების მეცნიერულ შესწავლას და მათი რაციონალური მოპოვების, გადამუშავების, მოდიფიცირებისა და გამოყენების ახალი მეთოდების დამუშავებას და დანერგვას ქვეყნის მურნეობის სხვადასხვა დარგებსა და გარემოს დაცვის საქმეში, აქტიურ მონაწილეობას მიიღებენ გეოლოგიურ-მინერალოგიური, ფიზიკურ-ქიმიური, მედიკო-ბიოლოგიური, სასოფლო-სამეურნეო, ტექნოლოგიური და სხვა სამუშაოების ჩატარებაში.

საქართველოს ქიმიკოსთა ასოციაცია მონაწილეობას მიიღებს მეცნიერულ-ტექნიკური პროგრამებისა და პროექტების შედგენაში, შესრულებაში და შეფასებაში, მოაწვდის ქიმიისა და მომიჯნავე დარგებში კონფერენციებს, სიმპოზიუმებს და სხვა სახის ფორუმებს, აგრეთვე ორგანიზებას გაუწევს სამეცნიერო-ტექნიკური ხასიათის გამოფენებსა და კონკურსებს.

ასოციაცია ითანამშრომლებს ანალოგიურ საერთაშორისო ორგანიზაციებთან და დამყარებს მათთან პირდაპირ კონტაქტებსა და კავშირურთიერთობებს.

ასოციაციის იურიდიული მისამართია:

საქართველო, 0186 თბილისი, ჯიქიას ქ. №5,

ს.ს.ი.პ. პეტრე მელიქიძეილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი,

e-mail: geochemas@posta.ge

ასოციაციის დამფუძნებლები:

ალიოშა ბაკურიძე; ავთანდილ დოლიძე;

თამაზ მარსაგიშვილი; გრიგორ ტატიშვილი;

გურამ ცაგარეიშვილი; ვლადიმერ ციციშვილი



### ინფორმაცია ავტორებისათვის

ჟურნალი "საპარტეზელოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია" აქვეყნებს სტატიებს ქიმიური მეცნიერების დარგში ქართულ, ინგლისურ და რუსულ ენებზე; მიზილვებისა და ინფორმაციული ხასიათის მასალების წარმოდგენა შესაძლებელია სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებით. გამოსაქვეყნებელი მასალის მოცულობა, ფორმატი და მისი წარმოდგენის სხვა პირობები შეთანხმებული უნდა იყოს პასუხისმგებელ მდივანთან, ავტორებმა ტექსტი უნდა წარმოადგინონ ელექტრონულ ფორმაში, Microsoft Word ფაილის (\*\*\*.doc ან \*\*\*.rtf) სახით, ნახაზები და სურათები – jpg-ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება.

### INFORMATION for AUTHORS

The journal "Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series" is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertizing materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (\*\*\*.doc or \*\*\*.rtf), figures and pictures – as jpg-files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other techical service and support.

### ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал "Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая" публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (\*\*\*.doc или \*\*\*.rtf), рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде jpg-файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку.



