

784-ტ.  
2008



საქართველოს 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

2008 № 1

ტომი  
Volume 34

Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

საქართველოს 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 34 № 1

Том

79

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

2008

## სარედაქციო კოლეჯია

თანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თაგლაძე, იბარათაშვილი, გველესიანი, ირუჭილო (პოლონეთი), ექემერთელიძე, შსამსონია, გცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გციციშვილი, ვციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე)

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), E.Kemertelidze, Jan K.Rózylo (Poland), Sh.Samsoniya, 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.Гвелесиани, К.Г.Джапаридзе (заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружилю (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

**შინაარსი**

**ბრაზბანული ძიშია**

იდიდბარიტე, მსამზარბე, ნკახბე, რგეაური. თუთიის (II), კაღბუმბის (II) და ვერცხლისწყლის (II) ტეტრათიარსენატების (V) კოორდინაციული ნაერთები ორთო-ფენილენდიამინთან 9

თჰყონია, თმასლენცოვა, ბფურცელობე, ეშოშაშვილი, იანხბე, მსვანბე. ოზონის გამოყენება მანგანუმბის დიოქსიდის მისაღებად 17

**ანალიზური ძიშია**

ნკიანბე, მკიანბე. აჰარის მიწისქვეშა წყლებში კალციუმბის იონების განსაზღვრა 18

**ელმბტროძიშია**

გაგლაბე, ვწურწუმბია, ვკვესელაბა, გვორელიშვილი, პნელიელიშვილი, ნყონიაშვილი, სოოვლ პარკი, კიუნგ-სეოკ კანგი, ტაე-ლ კიბი. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ელექტროგენერაციის შესწავლა O<sub>2</sub>-გაზდიფუზიორ ელექტროღებზე ტუტე ხსნარში\* 29

გცაგარელი, ეკჩინბაბა, შმახათბე, რიშნბე, თპბიბე. სუპერკონდენსატორებისათვის ანოდურად მიღებული მანგანუმბის დიოქსიდის ფირების ტვეადობის მახასიათებლები\* 34

**ობბანული ძიშია**

ნთარგამბე, ნსამსონბა, დყაჯრიშვილი, იჩიკვაბე, შსამსონბა, აგესკეტი, უკაცმაიერი. პიროლინდოღების ზოგიერთი გარდაქმნა. 1H,6H-პიროლო[2,3-ე]ინდოლის ახალი ნაწარმების სინთეზი\* 39

შსამსონბა, ამაგერამოვი, ნთარგამბე, ნსამსონბა, ემშოლაბე, იჩიკვაბე. 2-ფენილინდოლის ახალი ფორმილ- და ნიტროზონაწარმების სინთეზი\* 44

ზბარბაბე, დ.ზურაბიშვილი, მღლომბე, ისაღათერაშვილი, თლობჯანიბე, ნლეკიშვილი. ანტიპლმინთური აქტიურობის მქონე ახალი ტიპის ადამანტანშემცველი ანილიდები და ნიტროანილიდები: სინთეზი, თვისებები და გამოყენება 45

**ზიზიკური ძიშია**

ინახუერიშვილი. ხარისხის მაჩვენებლის განსაზღვრა სუბლიმირებადი ხენჯის ზრდის კინეტიკურ განტოლებაში\* 58

ინახუერიშვილი, ზაღამბა. კონსტანტების განსაზღვრის ხერხი ხენჯწარმოქმნის სიჩქარის განტოლებაში\* 61

თკორბახბა, მბურჯანბე, მძგანბა. საქართველოს ზოგიერთი ბუნებრივი ცეღლითის წყლის შთანთქმბის უნარი\* 67

ვციციშვილი, ნღოლაბერიბე, ნმირბეღელი, მალელიშვილი, მნიფარბე, მსულაბე. ფერიფერბის სინთეზი, კიბიური შედგენიღობა და აღსორბციისუნარიანობა\* 70

ღლანნავა, მზუნდაბე, თმანაღაბე, ნლეყაბა. Li<sub>2</sub>OxFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> სისტემაში მყარი ხსნარის წარმოქმნის პროცესის მექანიზმბის შესწავლა\* 74

\* რეზიუმე



<i>ექანიბაია, რიშაძე, თაბიკიძე, რაზვლედიანი.</i> $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -შინელების, როგორც Li-იონური აკუმლატორებისათვის 5 ვოლტიანი საკათოდე მასალების, სინთეზი, ფაზური შედგენილობა და სტრუქტურული მახასიათებლები*	79
<i>თ.ზარქუა, ჯ.კერესელიძე, ზ.ფაჩულაია.</i> ასიმეტრიულ ეთილენის ბმასთან მიერთების რეაქციის რეგიოსელექციურობის კვანტურ-ქიმიური აღწერა*	82
<i>რ.თუშურაშვილი, მფანწვიძე, ვ.ზიდუშელი, ვ.მაჭარაძე, ც.ბასილაძე.</i> ახალი დოზიმეტრული სისტემების შემუშავება ალიფატური სულფიდების საფუძველზე	83
<i>მ.შალამბერიძე, ზ.კოპაძე, ნ.ლომთაძე.</i> სტრუქტურირებული პოლიქლოროპრენის კაუჩუკების სივრცული ბადის სიმკვრივის განსაზღვრა*	90
<b>ნანოსტრუქტურები</b>	
<i>რ.ჯანელიძე, მ.კაციაშვილი, ო.ბაქრაძე, ე.ველიაშვილი.</i> ნახევრადგამტარი ნაერთის – $\text{CuCl}$ -ის კვანტური წერტილების შემცველი მინების ელექტრული გამტარებლობა*	94
<b>ქიმიკალური მასალები</b>	
<i>ა.მაგვარაშვილი, შ.სამსონია, ს.პაღვლიანი, პ.რაფიევა, ფ.ჩირაქიძე, ნ.საღიბოვა, მ.ალაზვერდიევი.</i> თიაზოლიდინ-2,4-დიონის, 5-(2-ბენზილიდენ)თიაზოლიდინ-2,4-დიონისა და 5-ალილთიაზოლიდინ-2,4-დიონის თანამყოფობაში პიროგალოლის აზოწარმოებულებთან სპილენძის (II) კომპლექსწარმოქმნა*	98
<b>ბარემოს ქიმიკალი</b>	
<i>ნ.ბოკუჩავა, დ.ჯინჭარაძე, დ.ბიბილაძე.</i> ნადარბაზვეის ტბის ლამოვანი ტალახის ქიმიური დასასიათება*	102
<i>ლ.ებრიკაშვილი, მ.ზაუტაშვილი, მ.მაგანია, ნ.ფირცხალავა, ნ.ბურკიაშვილი.</i> სინთეზური ცელოთის ზემოქმედება ხორბლის მარცვლის აღმოცენებაზე*	106
<b>ქიმიური ტექნოლოგია</b>	
<i>მ.შალამბერიძე, ზ.კოპაძე, ნ.ლომთაძე.</i> ლატენტურგამამყარებლიანი ბუტადიენსტიროლის თერმოელასტოპლასტიკების სტრუქტურირების პროცესის თერმული ანალიზი*	110
<i>ი.ლორთქიფანიძე, დ.რამაზაშვილი, ე.ზუნწარია, ნ.ლუარსაბიშვილი, მ.მეჭაბერიძე, ლ.აზვლედიანი.</i> ტიტანის და ვანადიუმის გავლენა ქრომმანგანუმიანი მაღალმტკიცე ფოლადის სულფიდურ დასკლომაზე	111
<b>მეცნიერების და ტექნიკის ისტორია</b>	
<i>ი.ბერძენიშვილი.</i> მხატვრული მიწანქების ხელოვნების მრავალსაუკუნოვანი ისტორია*	117
<b>გამოსათხროვარი</b>	118
<b>ინფორმაცია ავტორებისათვის</b>	120

\* რეზიუმე

## CONTENTS

**INORGANIC CHEMISTRY**

- I.Didbaridze, M.Samkharadze, N.Kakhidze, R.Gigauri.* Coordination Compounds of Zn(II), Cd(II), Hg(II) Tetrathioarsenates (V) with ortho-Phenylene Diamine\* 12
- T.Chkonia, T.Maslentsova, B.Purtseladze, E.Shoshiashvili, I.Chkhaidze, M.Svanidze.* Application of Ozone for Obtaining of Manganese Dioxide\* 17

**ANALYTICAL CHEMISTRY**

- N.Kiknadze, M.Kiknadze.* Determination of Calcium Ions in Underground Waters of Adjara\* 20

**ELECTROCHEMISTRY**

- G.Agladze, G.Tsurtsumia, V.Kveselava, G.Gorelishvili, P.Nikoleishvili, N.Kochiashvili, S.-G. Park, K.-S.Kang, T.-I.Kim.* Study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Electro-Generation at the O<sub>2</sub>-Gas-Diffusion Electrodes in Alkaline Solution 21
- G.Tsagareli, E.Kachibaia, Sh.Machatadze, R.Imnadze, T.Paikidze.* Capacitive Behavior of Manganese Dioxide Films Prepared By Anodic Deposition in Presence of Chromate Ion and Polyvinyl Spirit for Super Condensator\* 34

**ORGANIC CHEMISTRY**

- N.Targamadze, N.Samsonia, D.Kadjrishvili, I.Chikvaidze, Sh.Samsoniya, A.Wesquet, U.Kazmaier.* Some New Transformations of Pyrroloindole. Synthesis of New Derivatives of 1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole 35
- Sh.Samsoniya, A.Maharramov, N.Targamadze, N.Samsonia, E.Mumladze, I.Chikvaidze.* Synthesis of New Formyl- and Nitrozo-Derivatives of 2-Phenylindole\* 44
- Kh.Barbakadze, D.Zurabishvili, M.Lomidze, I.Sadaterashvili, T.Lobzhanidze, N.Lekishvili.* New Type Adamantane Containing Anilides and Nitroanilides with Antihelminthic Activity: Synthesis, Properties and Use\* 52

**PHYSICAL CHEMISTRY**

- I.Nakhutsrishvili.* Definition of the Exponent in the Kinetic Equation of Growth of Volatile Scale\* 58
- I.Nakhutsrishvili, Z.Adamia.* Method for Determining Constants in Equation of Scaling Speed\* 61
- T.Kordzarhia, M.Burjanadze, M.Dzagania.* Water-Sorption Capacity of Some Natural Zeolites from Georgian Deposits\* 67
- V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, N.Mirdzeveli, M.Alelishvili, M.Nijaradze, M.Suladze.* Synthesis, Chemical Composition, and Sorption Properties of Ferrierite 68
- D.Lanchava, M.Khundadze, T.Machaladze, N.Lezhava.* Investigation of the Mechanism of Solid Solution Creation Process in the System Li<sub>2</sub>O xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* 75
- E.Kachibaia, R.Imnadze, T.Paikidze, R.Akhvlediani.* Synthesis, Phase Composition and Structure Characteristics of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel as 5V Cathode Materials for Li-Ion Accumulators\* 79

\* Summary

<i>T.Zarqua, J.Kereselidze, Z.Pachulia.</i> Quantum-Chemical Description of Regioselectivity of Connection to Assimmetrical Ethylene Bond*	82
<i>R.Tushurashvili, M.Panchvidze, G.Khidesheli, G.Macharadze, Ts.Basiladze.</i> Elaboration of New Dosimetric Systems on the Basis of Aliphatic Sulfides*	87
<i>M.Shalamberidze, Z.Kopadze, N.Lomtadze.</i> Determination of Net Compactness for Structured Polychloroprene Rubbers*	90
<b><u>NANOSTRUCTURES</u></b>	
<i>R.Djanelidze, M.Kaziashvili, O.Bakradze, V.Edilashvili.</i> Electroconductivity of Glass Host Matrix with Embedded CuCl Quantum Dots*	94
<b><u>CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS</u></b>	
<i>A.Maharramov, Sh.Samsoniya, S.Hadjiyeva, H.Rafiyeva, F.Chyraqov, N.Sadikhova, M.Allakhverdiyev.</i> Complexformation of Copper (II) with Azoderivatives of Pirogallol at the Presence of Tiazolidin-2,4-dion, 5-(2-Benzilidene)-tiazolidin-2,4-dion and 5-Alliltiazolidine-2,4-dion*	98
<b><u>CHEMISTRY OF ENVIRONMENT</u></b>	
<i>N.Bokuchava. D.Jincharadze, D.Bibileishvili.</i> Chemical Characterization of Nadarbazevi Lake's Mud*	102
<i>L.Eprikashvili, M.Zautashvili, M.Dzagania, N.Pirtskhalava, N.Burkiashvili.</i> Influence of Synthetic Zeolite on Wheat Seed Germination*	106
<b><u>CHEMICAL TECHNOLOGY</u></b>	
<i>M.Shalamberidze, Z.Kopadze, N.Lomtadze.</i> Thermal Analysis of Butadiene-Styrene Rubbers under Structurization with Latent Solidifier*	110
<i>I.Lordkipanidze, D.Ramazashvili, E.Khuntsaria, N.Luarsabishvili, M.Mikaberidze, L.Akhvlediani.</i> Influence of Vanadium and Titanium on Sulphide Cracking of Chromium-Manganese High-Strength Steel*	113
<b><u>HISTORY OF SCIENCE AND TECHNIQUE</u></b>	
<i>I.Berdzenishvili.</i> The Multiple Centuries History of Art of Decorative Enamel*	117
<b>CONDOLENCE</b>	119
<b>INFORMATION for AUTHORS</b>	120

\* Summary



СОДЕРЖАНИЕ

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*И.С.Дидбаридзе, М.Г.Самхарадзе, Н.А.Кахидзе, Р.Д.Гигаури.* Координационные соединения тетраиоарсенатов (V) Zn(II), Cd(II), Hg(II) с орто-фенилендиамином\* 12

*Т.К.Чкония, Т.А.Масленцова, Б.Х.Пурцеладзе Э.Н.Шошиашвили, И.В.Чхаидзе. М.И.Сванидзе.* Применение озона для получения диоксида марганца 13

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Н.О.Кикнадзе, М.О.Кикнадзе.* Определение ионов кальция в подземных водах Аджарии\* 20

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

*Г.Р.Агладзе, Г.С.Цурцумия, В.М.Квеселава, Г.Г.Горелишвили, П.О.Николеишвили, Н.Д.Кочиашвили, С.-Г.Парк, К.-С.Канг, Т.-И.Ким.* Изучение электрогенерации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на O<sub>2</sub>-газифузионных электродах в щелочном растворе\* 30

*Г.А.Цагарели, Э.И.Качибая, Ш.М.Махатадзе, Р.А.Имнадзе, Т.В.Пакидзе.* Емкостные характеристики плёнки диоксида марганца, аноднополученного для суперконденсаторов из растворов, содержащих хромат-ионы и поливиниловый спирт 31

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Н.Л.Таргамадзе, Н.Ш.Самсониа, Д.О.Каджришвили, И.Ш.Чикваидзе, Ш.А.Самсониа, А.Вескэт, У.Кацмайер.* Некоторые превращения пирролоиндоллов. Синтез новых производных 1Н,6Н-пирроло[2,3-е]индола\* 39

*Ш.А.Самсониа, А.М.Магеррамов, Н.Л.Таргамадзе, Н.Ш.Самсониа, Э.А.Мумладзе, И.Ш.Чикваидзе.* Синтез новых формил- и нитрозопроизводных 2-фенил-индола 40

*Х.А.Барбакадзе, Д.С.Зурабишвили, М.О.Ломидзе, Ю.Ф.Садатерашвили, Т.Э.Лобжанидзе, Н.Г.Лекишвили.* Синтез, свойства и применение новых адамантансодержащих анилидов и нитроанилидов с антигельминтной активностью\* 52

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*И.Г.Нахуцишвили.* Определение показателя степени в кинетическом уравнении роста сублимирующей окалины 53

*И.Г.Нахуцишвили, З.А.Адамия.* Способ определения констант в уравнении скорости окалинообразования 59

*Т.Н.Кордзахия, М.Н.Бурджанадзе, М.А.Дзаганя.* К водопоглотительной способности природных цеолитов некоторых месторождений Грузии 62

*В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, Н.А.Мирдзвели, М.В.Алелишвили, М.О.Нижарадзе, М.Б.Суладзе.* Синтез, химический состав и сорбционные свойства феррьерита\* 70

*Д.М.Ланчава, М.Г.Хундадзе, Т.Е.Мачаладзе, Н.Г.Лежвава.* Исследование механизма процесса образования твердых растворов в системе Li<sub>2</sub>OxFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 71

\* Резюме



<i>Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Р.А.Ахведиани.</i>	Синтез, фазовый состав и структурные характеристики $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -шпинелей в качестве 5В катодных материалов Li-ионных аккумуляторов	76
<i>Т.Ш.Заркуа, Дж.А.Кереселидзе, З.В.Пачулия.</i>	Квантово-химическое описание регио-селективности реакции присоединения к асимметричной этиленовой связи	80
<i>Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Г.И.Хидешели, Г.П.Мачарадзе, Ц.М.Басиладзе.</i>	Разработка новых дозиметрических систем на основе алифатических сульфидов*	87
<i>М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе.</i>	Определение плотности пространственной сетки структурированных полихлоропреновых каучуков	88
<b><u>НАНОСТРУКТУРЫ</u></b>		
<i>Р.Б.Джанелидзе, М.Р.Кациашвили, О.И.Бакрадзе, В.Ш.Эдилашвили.</i>	Электрическая проводимость боратных стекол, содержащих квантовые точки полупроводникового соединения $\text{CuCl}$	91
<b><u>ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ</u></b>		
<i>А.М.Магеррамов, Ш.А.Самсония, С.Р.Гаджиева, Х.Л.Рафиева, Ф.М.Чырагов, Н.Д.Садыхова, М.А.Аллахвердиев.</i>	Комплексообразование меди (II) с азопроизводным пирогаллола в присутствии тиазолидин-2,4-диона, 5-(2-бензилиден) тиазолидин-2,4-диона и 5-аллилтиазолидин-2,4-диона	95
<b><u>ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ</u></b>		
<i>Н.В.Бокучава, Д.Г.Джинчарадзе, Д.В.Бибилешвили.</i>	Химическая характеристика иловой грязи озера Надарбазеви	99
<i>Л.Г.Эприкашвили, М.Г.Зауташвили, М.А.Дзаганя, Н.В.Пирцхалава, Н.О.Буркиашвили.</i>	Воздействие синтетического цеолита СаА на всхожесть семян пшеницы	103
<b><u>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</u></b>		
<i>М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе.</i>	Термический анализ процесса структурирования бутадиев-стирольных термоэластопластов с латентным отвердителем	107
<i>И.Н.Лордкипанидзе, Д.Р.Рамазашвили, Э.М.Хунцария, Н.Н.Луарсабашвили, М.П.Микаберидзе, Л.А.Ахведиани.</i>	Влияние ванадия и титана на сульфидное растрескивание хромомарганцевой высокопрочной стали*	113
<b><u>ИСТОРИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ</u></b>		
<i>И.Г.Бердзенишвили.</i>	Многовековая история искусства художественной эмали	114
<b>СОБОЛЕЗНОВАНИЕ</b>		
119		
<b>ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ</b>		
120		

\* Резюме

**თუთიის (II), კადმიუმის (II) და ვერცხლისწყლის (II) ტეტრათიორასენატების (V) კოორდინაციული ნაერთები ორთო-ჰმენილენდიამინთან**

იზოლდა დიდბარიძე, მადონა სამხარაძე, ნინო კახიძე, რომან გიგაური\*

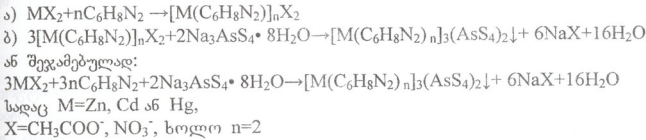
*აკაკი წერეთლის ქუთაისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
\*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

ორთო-ფენილენდიამინი ბიდენტატური ლიგანდების ერთ-ერთი წარმომადგენელია, ამინოჯგუფების ორთო-მდგომარეობის გამო, იქმნება საუკეთესო პირობები კომპლექს-წარმოქმნელთან 5 წევრიანი ციკლის მისაღებად, რაც თერმოდინამიკურად გაცილებით „მომგებიანი“ სისტემაა სხვა ტიპის ხელატურ ნაერთებთან შედარებით.

გავითვალისწინეთ რა ეს გარემოება, მიზნად დავისახეთ მიგველო d-მეტალთა, კერძოდ – Zn(II), Cd(II) და Hg(II)-ის ტეტრათიორასენატების(V) კოორდინაციული ნაერთები ორთო-ფენილენდიამინთან.

**ექსპერიმენტული ნაწილი**

მიზნობრივი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზს ვახდენდით მიმოცვლის რეაქციებით, – შესაბამის d-მეტალთა წყალში ხსნადი მარილების დამუშავებით, ჯერ ექვივალენტური რაოდენობა ორთო-ფენილენდიამინის, ხოლო შემდეგ ასევე ექვივალენტური რაოდენობის ნატრიუმის ტეტრათიორასენატის ხსნარით:



სინთეზირებული ნაერთები სხვადასხვა შეფერილობის წვრილკრისტალური ნივთიერებებია (ცხრილი I). ისინი უხსნადებია როგორც წყალში, ასევე სპირტსა და სხვა ორგანულ გამხსნელებში. სინთეზირებული ნაერთები მდგრადებია ტუტეების ზემოქმედების მიმართაც (გამონაკლისია თუთიის მარილი). რაც შეეხება მათ მჟავებით დამუშავებას, ეს როტულად მიმდინარე პროცესია, რომლის ერთ-ერთი თანაბროლექტი დარიშხანის (V) სულფიდია.

ცხრილი 1. სინთეზირებული [M(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]-ის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა

№	ფერია	ნაპოვნია, %				ფორმულა	გამოთვლილია, %			
		M	As	N	S		M	As	N	S
I	ყვითელი	15,64	12,09	13,38	20,57	[Zn(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ](AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15,71	12,01	13,45	20,49
II	ლავა ყვითელი	24,18	10,86	11,97	18,33	[Cd(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ](AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	24,26	10,79	12,08	18,42
III	შუბი ყვითელი	16,25	9,12	15,37	10,22	[Hg(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ](AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	36,32	9,05	15,45	10,14

სარეაქციოდ აღებულ ნივთიერებათა რაოდენობრივი თანაფარდობა და მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობა ნაჩვენებია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. ო-ფენილენდიამინთან (oPhDA) Zn(II)-ის, Cd(II)-ისა და Hg(II)-ის ტეტრათიარსენატების(V) კოორდინაციული ნაერთების მისაღებად მორეაგირე ნივთიერებათა რაოდენობები და მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობა

№	სარეაქციოდ აღებულია							მიღებულია			
	საწყისი ნივთიერება			ლიგანდი, oPhDA		Na <sub>3</sub> As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O		[M(oPhDA) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
	ფორმულა	g	მოლი	g	მოლი	g	მოლი	n	g	მოლი	%
I	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,76	0,0126	2,72	0,0252	3,5	0,0084	2	5,04	0,0040	95,9
II	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,86	0,0108	2,33	0,016	3	0,0072	2	4,83	0,0034	96,3
III	Hg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,09	0,0090	1,94	0,0180	2,5	0,0060	2	4,86	0,0029	97,6

სინთეზირებული ნაერთების იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებულ იქნა რენტგენოგრაფიული და IR-სპექტროსკოპიის მეთოდები, ხოლო თერმოანალიტიკური თვისებების კვლევა განხორციელდა თერმოგრაფიული მეთოდით.

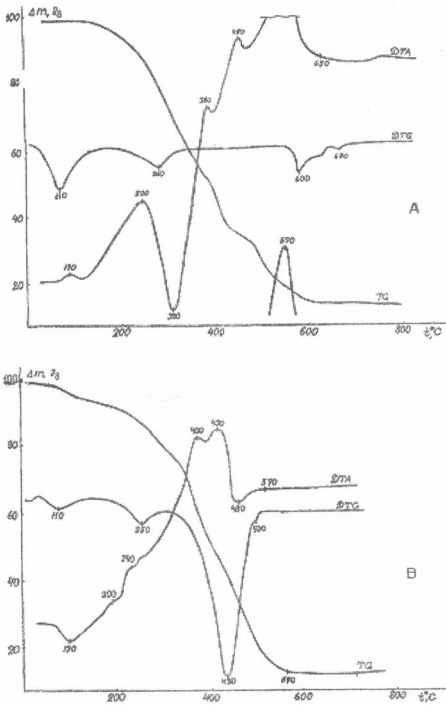
რენტგენოგრაფიული კვლევები ჩატარდა ДРОН-3M რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე. IR-სპექტრები ჩაწერილ იქნა SPECORD IR-75-ის ტიპის სპექტრომეტრზე. გამოყენებულ იქნა ვახელისის ზეთში საკვლევი ნიმუშების პოლიკრისტალების ემულსიების მეთოდი. თერმოგრაფიული კვლევები ჩატარდა უნგრული წარმოების F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey-ის ტიპის დერივატოგრაფზე Q-1500. დანადგარის მუშაობის პრინციპი და დეტალური აღწერა მოცემულია [1,2]. საკვლევი ნიმუშები ხურდებოდა ჰაერის ატმოსფეროში 1000°C-მდე 10<sup>0</sup>წთ-ში სიჩქარით, ეტალონური ნივთიერება-კორუნდი, ექსპერიმენტი ტარდებოდა 0,3 მლ ტეკადობის ცილინდრული ფორმის პლატინის ტიგელში, ნიმუშების მასა ~100 მგ.

**მიღებული შედეგების განხილვა**

რენტგენოგრაფიული მონაცემები. საკვლევ ნივთიერებათა ინდივიდუალობა დადასტურდა რენტგენოგრაფიული გამოკვლევის შედეგებით [3]. თითოეული სინთეზირებული ნივთიერების დიფრაქტოგრამა შეიცავს მათთვის დამახასიათებელ ინდივიდუალურ ინტენსივობებსა და სიბრტყეთა შორის მანძილებს. მიღებული რენტგენოგრაფიული სურათი აჩვენებს, რომ თუთიის (II), ვერცხლისწყლის(II), და განსაკუთრებით კადმიუმის(II) კომპლექსები წარმოქმნიან წერილდისებურსულ ფაზას.

სპექტრული მონაცემები. IR-სპექტრების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ν(C=N) ჯგუფის შთანთქმის ზოლები საგრძნობლად არის წანაცვლებული არაკოორდინირებულ ლიგანდთან შედარებით 10-30სმ<sup>-1</sup>-ით, რაც დამადასტურებელია იმისა, რომ ორთო-ფენილენდიამინი ამ ნაერთებში არის კოორდინირებულ მდგომარეობაში აზოტის ატომების მეშვეობით. ყველა ნიმუშში შეინიშნება AsS<sub>4</sub><sup>3-</sup> იონისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები ვალენტური და დეფორმაციული რხევების შესაბამისად - 420 და 470სმ<sup>-1</sup> უბნებში [4,5].

თერმოგრაფიული კვლევის შედეგები. სინთეზირებულ ნივთიერებათა ქიმიური ქცევის შესწავლა აჩვენებს, რომ ისინი კარგვენ ლიგანდს, ხოლო შემდეგ მიმდინარეობს ტეტრათიარსენატის(V) დამოსხივების პროცესი. განსაკუთრებულად მიმდინარეობს ვერცხლისწყლის(II) ტეტრათიარსენატის(V) ორთო-ფენილენდიამინური კომპლექსის თერმოლიზი, რაც მთავრდება ნიმუშის სრული დაშლით. თუთიისა და ვერცხლისწყლის(II) ტეტრათიარსენატის(V) ორთოფენილენდიამინური ნაერთების თერმოგრამები მოტანილია ნახაზზე 1.



ნახ. 1. სინთეზირებულ ნაერთთა თერმოგრამები  
A –  $[Zn(oPhDA)_2]_3(AsS_4)_2$ , B –  $[Hg(oPhDA)_2]_3(AsS_4)_2$

ამგვარად, ჩატარებულმა კვლევებმა გვჩვენა, რომ თუთიის (II), კადმიუმის (II) და ვერცხლისწყლის(II) ოთროფენილენდიამინური კომპლექსების ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატის(V) წყალხსნარით დამუშავების შედეგად ხსნარიდან მყარი ფაზის სახით გამოიყოფა  $[M(oPhDA)_2]_3(AsS_4)_2$  ტიპის კოორდინაციული ნაერთები. მიღებული ნაერთების ინდივიდუალობას ადასტურებს ჩატარებული ქიმიური და ფიზიკური კვლევები.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.Н., Цуриков Г.Р. Практическое руководство по термографии. Издательство Казанского университета, 1967.
2. Уэйдлаит У. Термические методы анализа. Москва: «Мир», 1978.

3. Линсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Москва: «Мир», 1972, т. 2.
4. Накамато К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: «Мир», 1966, 411 с.
5. Шагидуллин Р.Р., Изосимова С.В. (As=S) в ИК спектрах КР. Известия АН СССР, сер. хим., 1976, №5, с. 1045-1048

**COORDINATION COMPOUNDS OF Zn(II), Cd(II), Hg(II)  
 TETRATHIOARSENATES (V) WITH ortho-PHENYLENE DIAMIN**

Izolda S. Didbaridze, Madona G. Samkharadze, Nino A. Kakhidze, Roman D. Gigauri\*

*Akaki Tsereteli Kutaisi State University  
 \*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

**SUMMARY**

Ortho-phenylene diamine complexes of Zn(II), Cd(II), Hg(II) tetrathioarsenates (V) with the general formula of  $[M(oPhDA)_2]_3(AsS_4)_2$  have been synthesized. The composition and structure of the synthesized complexes have been determined by chemical analysis, X-ray diffraction patterns, and IR- spectroscopy.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАТИОАРСЕНАТОВ (V)  
 Zn(II), Cd(II), Hg(II) С орто-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ**

И.С.Дидбаридзе, М.Г.Самхарадзе, Н.А.Кахидзе, Р.Д.Гигаури\*

*Кутаисский государственный университет им. А.Церетели  
 \*Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили*

**РЕЗЮМЕ**

Синтезированы координационные соединения тетратиоарсенатов (V) Zn(II), Cd(II), Hg(II) с орто-фенилендиамином. Исследование полученных комплексов проведено методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и термографии.



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Т.К.Чконია, Т.А.Масленцова, Б.Х.Пурцеладзе Э.Н.Шошиашвили, И.В.Чхаидзе.  
М.И.Сванидзе

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

Данная работа предусматривает разработку технологии получения диоксида марганца путем окисления марганецсодержащих растворов озоном. Предлагаемый способ базируется на разработанном ранее в Институте неорганической химии и электрохимии и проверенном в ползаводских условиях азотнокислотным способом переработки бедных марганцевых руд, дающих возможность получать  $MnO_2$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $MnCO_3$  и другие соединения марганца. [1].

Цельный ряд авторов [2,3] занимались изучением превращений, происходящих в водных растворах солей  $Mn(II)$ . Продуктами окисления ионов  $Mn^{2+}$  могут быть ионы  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  или же их продукты гидролиза  $Mn(OH)_3$ ,  $MnOOH$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ . В процессе перехода низших валентностей марганца в высшие выделяется кислота. Диоксид марганца образуется в результате ряда параллельно и последовательно протекающих реакций. Суммарная реакция имеет вид:



Реакции, положенные в основу разрабатываемого способа, быстротекающие и осуществить их вне зависимости от диффузионных факторов не представляется возможным. Для получения надлежащих технологических и экономических показателей независимо от состава исходных марганцевых растворов и концентрации озона в газовой фазе в первую очередь следует обеспечить максимальную поверхность обмена между жидкой и газообразной фазами и необходимое время их контакта.

Лабораторные опыты по получению  $MnO_2$  проводили в реакторе закрытого типа, снабженного турбомешалкой. Конструкция мешалки и способ подвода озono-воздушной смеси обеспечивали достаточную поверхность контакта жидкой и газообразной фаз. Источником озона служил лабораторный озонатор ЛГО-15.

В реактор емкостью 6 л заливали раствор определенного состава. Время контакта реагирующих компонентов меняли путем изменения скорости подачи газовой смеси. Методика эксперимента была следующей: в реактор помещали 3 л раствора и при заданном режиме через раствор пропускали озono-воздушную смесь. По прошествии одного часа через специальный пробоотборник, отбирали пробу на анализ. По изменению состава жидкой фазы рассчитывали степень поглощения озона. Не прекращая подачу газовой смеси, изменяли ее скорость и при новом режиме реактор работал еще час, снова отбирали пробу, меняли режим и т.д. Заканчивали опыт при скорости подачи озono-воздушной смеси 1000 л/час. В конце каждой серии опытов содержимое реактора фильтровали; твердую фазу промывали, высушивали при 105-110<sup>0</sup>, взвешивали и анализировали на содержание  $Mn_{общ}$  и  $MnO_2$ . По данным анализа рассчитывали среднее значение степени использования озона.

Полученные данные приводятся в таблице 1.

Таб. 1. Степень поглощения озона в зависимости от времени контакта и состава раствора

N nn	Время опыта, мин	Скорость подачи газа, л/час	Производительность г/час	Время контакта, сек	Состав жидкой фазы, г/л		Расход O <sub>3</sub> , г	Степень поглощения, O <sub>3</sub> , %
					Mn	HNO <sub>3</sub>		
I	0	-	-	-	138,0	15,0	-	-
1	60	300	9,10	36	134,7	16,9	8,69	95,5
2	60	700	10,62	15	131,2	17,5	9,16	86,2
3	60	1000	13,61	11	126,8	28,2	11,43	84,2
Получен осадок 61,3 г состава, %: Mn <sub>общ.</sub> – 54,85; MnO <sub>2</sub> – 91,37								87,9
II	0	-	-	-	52,2	5,9	-	-
1	60	170	6,87	64	49,8	11,4	6,28	91,4
2	60	300	9,00	36	46,8	18,3	7,85	87,2
3	60	700	10,33	15	43,6	25,7	8,38	81,1
4	60	1000	13,85	11	39,8	34,4	9,95	75,1
Получен осадок 65 г состава, %: Mn <sub>общ.</sub> – 56,54; MnO <sub>2</sub> – 92,39								81,4
III	0	-	-	-	119,2	97,2	-	-
1	60	170	6,87	64	116,8	100,3	6,28	91,5
2	60	420	9,86	26	114,0	105,2	7,33	74,3
3	60	700	12,85	15	111,2	111,8	7,33	57,0
4	60	1000	13,70	11	108,3	120,9	7,50	55,4
Получен осадок 54 г состава, %: Mn <sub>общ.</sub> – 54,77; MnO <sub>2</sub> – 94,24								60,0
IV	0	-	-	-	15,0	118,9	-	-
1	60	1000	14,4	11	11,9	130,4	8,11	56,3
2	60	1000	14,4	11	8,8	149,6	8,12	56,4
3	60	1000	14,4	11	6,5	165,0	6,02	41,8
Получен осадок 43,3 г состава, %: Mn <sub>общ.</sub> – 55,8; MnO <sub>2</sub> – 93,09								48,8

Как показывают приведенные в таблице 1 данные, в каждой серии опытов при уменьшении времени контакта степень поглощения озона снижается. Сравнение же опытных данных для одинаковых режимов обработки растворов озоном показывает большую зависимость степени использования озона от состава исходного раствора. Так, при времени контакта 11 сек. степень использования озона для раствора, содержащего 131,2 г/л Mn и 17,5 г/л HNO<sub>3</sub> составляет 84% и указанная величина снижается до 42%

если в тех же условиях проводить обработку озонем раствора состава 8,8 г/л Мп и 149,6 г/л  $\text{HNO}_3$ .

Для выяснения влияния концентрации озона на степень его поглощения растворами  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  озонирование проводили в том же реакторе при времени контакта 21 сек.

Скорость подачи газа – 980-1000 л/час. Концентрацию озона в газовой фазе меняли путем изменения напряжения, подаваемого на озонатор. Степень поглощения озона рассчитывали по разности концентраций на входе и выходе из реактора. Замер проводили по прошествии 30 минут работы озонатора на заданном режиме. Полученные данные представлены в таблице 2.

Tab. 2. Зависимость степени поглощения озона от его концентрации в газовой фазе

№ пп	Напряжение на озонаторе, KV	Производительность, $\text{O}_3$ г/час	Концентрация $\text{O}_3$ мг/л		Степень Поглощения $\text{O}_3$ , %	Примечание
			на входе	на выходе		
1	10,5	12,61	12,61	0,97	92,3	Содержание в растворе в г/л: Mn – 74,7; $\text{HNO}_3$ – 12,0. Скорость вращения мешалки 900-1000 об/мин.
2	8,0	6,52	6,32	0,32	95,1	
3	7,0	3,35	3,30	0,16	95,0	
4	6,0	0,70	0,75	0,03	95,7	
5	5,5	0,10	0,10	0,0045	95,4	

Полученные данные показывают, что в условиях хорошего диспергирования и интенсивного перемешивания, когда создается большая поверхность контакта жидкой и газообразной фаз и скорость массопереноса велика, степень поглощения озона в условиях проведенного опыта практически не зависит от его концентрации и составляет 92-95%.

С целью установления некоторых технологических параметров процесса получения  $\text{MnO}_2$  и наработки целевого продукта в лаборатории озонирования Дзержинского филиала НИИХИММАШ были проведены совместные опыты с использованием промышленного озонатора ОП- 121, максимальная производительность которого 1,6 кг  $\text{O}_3$ /час при расходе воздуха 60  $\text{m}^3$ /час и специально сконструированного нестандартного реактора емкостью 60 л, снабженного турбомешалкой.

Будучи ограниченными емкостью реактора и объемом используемого раствора, мы вынуждены были снизить скорость потока газовой смеси до 7-8  $\text{m}^3$ /час, при этом время контакта составляло 9-10 сек, а концентрация озона колебалась в пределах 19-26г/ $\text{m}^3$ . Условия проведения опыта и полученные результаты приводятся в таблице 3.

Концентрация озона на входе и выходе из реактора регистрировалась автоматически, а по разности определяли степень поглощения озона раствором. За время опыта было пропущено 1,86 кг  $\text{O}_3$ . В результате опыта получено 2,23 кг диоксида марганца содержанием 56.8% Мп. Степень использования озона в одном реакторе по твердой фазе составила 64,5%, что приблизительно соответствует таковой, рассчитанной по разности концентраций на входе и выходе из реактора. Степень поглощения озона по мере убывания марганца в растворе и увеличения содержания кислоты падает и для раствора, содержащего 20,6 г/л Мп и 315 г/л  $\text{HNO}_3$  составляет ~ 45%. Диоксид марганца,



полученный в этих условиях, представляет кристаллический продукт черного цвета, легко отстаивающийся. Содержание основного вещества после промывки и высушивания при 100-110<sup>0</sup> составляет 90%. Рентгеноструктурный анализ дает линии, характерные для  $\gamma$  – модификации. Электрохимические испытания показывают его высокую электрохимическую активность.

Таб. 3. Некоторые показатели процесса озонирования раствора  $Mn(NO_3)_2$   
Объем раствора – 20 л

Время от начала опыта, МИН	Скорость потока $M^3/час$	Производительность озонатора $O_3$ , г/час	Содержание в растворе, г/л		Концентрация $O_3$ , $г/м^3$		Степень поглощения $O_3$ , %
			Mn	$HNO_3$	На входе в реактор	На выходе из реактора	
	8,0	152,0	98,2	80,0	19,0	9,0	52,7
50	8,0	172,0	96,5	88,8	21,5	8,6	60,0
120	8,0	188,0	83,2	113,4	23,5	7,0	66,0
150	8,0	196,0	-	-	24,5	7,5	65,5
210	8,0	192,0	78,4	141,5	24,0	9,1	62,0
270	7,7	177,1	75,1	167,6	25,3	10,5	58,5
330	7,7	182,0	66,0	200,3	26,0	12,4	52,4
390	7,7	182,0	61,1	201,6	26,0	11,5	55,8
450	8,0	178,5	50,3	229,3	25,5	11,5	54,8
570	8,0	200,8	28,9	285,1	25,1	11,5	54,2
615	8,0	200,8	-	-	25,1	13,5	46,3
640	8,0	204,0	20,6	315	25,0	14,0	45,0

Считаем целесообразным этот процесс осуществлять в непрерывном режиме в 3<sup>x</sup> последовательно включенных реакторах, а для нейтрализации выделяющейся в процессе озонирования азотной кислоты использовать карбонат марганца [4].

Последующие исследования показали, что при озонировании марганецсодержащих растворов с повышенным содержанием кислоты получается исключительно чистая фаза  $MnO_2$  –  $\gamma$  модификации. Осуществление процесса в этих условиях позволяет проводить регенерацию исходной кислоты, что может оказаться важным как технологическим, так и экономическим фактором.

Испытания же данного продукта [5] в литиевых источниках тока показали его уникальные свойства в отличие от других полученных химическим путем диоксидов марганца. Изготовленные из него элементы не нуждаются в тренаже перед их употреблением.

Кроме того, этот продукт позволяет реализовать процесс Дифенбаха [6]:  $2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + 2H_2O$  т.е. исключить из классического метода получения перманганата калия наиболее трудоемкую операцию – получение  $K_2MnO_4$ .

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Пурцеладзе Х.Г.* "Азотнокислотный способ обогащения бедных руд и шламов марганца с целью получения высококачественных концентратов и других соединений марганца". Физико-химические основы металлургии марганца. Наука, 1977, с. 95-110.
2. *Marcy I, Mattehs F.* Uber die Umsetzung von Mn(II)-sazlssingen mit Ozon. Chem. Tech., 1967, v. 197.
3. *Гринберг А.А., Шашуков Е.А.* Окисление Mn(II) озоном в азотнокислых растворах. Кинетика и катализ, 1971, т. XII, № 2.
4. *Пурцеладзе Х.Г., Масленцова Т.А., Пурцеладзе Б.Х.* Авт.свид. N569540, 02.12.75.
5. *Куликова Т.Л., Каневский Л.С., Скундин А.Н., Качибая Э., Чкония Т.К., Панкидзе Т.В., Имнадзе Р.А.* "Электрохимические характеристики литий-марганцевых шпинелей, полученных на основе химического диоксида марганца". V Международная конференция, Санкт-Петербург, 1998.
6. *Diffenbah.* Немецкий патент № 195523, 1904.

ოზონის გამოყენება მანგანუმის დიოქსიდის მისაღებად

თენგიზ ჭყონია, თამარ მასლენცოვა, ბორის ფურცელაძე, ეთერ შოშიაშვილი, იზოლდა ჩხაიძე, მაყვალა სვანიძე

რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ნაშრომში მოტანილია მონაცემები მანგანუმის დიოქსიდის მიღების ტექნოლოგიის შემუშავების შესახებ Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ხსნარების ოზონით დაჟანგვის გზით. აღნიშნულ პირობებში წარმოქმნილი პროდუქტი ავლენს მაღალ ელექტროქიმიურ აქტივობას.

APPLICATION OF OZONE FOR OBTAINING OF MANGANESE DIOXIDE

Tengiz Chkonia, Tamara Maslentsova, Boris Purtseladze, Eter Shoshiashvili, Izolda Chkhaidze, Makvala Svanidze

Rafiel Agladze Insitute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

In the article the data on working out of Manganese Dioxide preparation technology through oxidation of Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution by ozone are adduced. The product, being generated in the given conditions shows high electrochemical activity.

## აჭარის მიწისქვეშა წყლებში კალციუმის იონების განსაზღვრა

ნინო კიკნაძე, მარინე კიკნაძე

*შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

ხელვაჩაურის რაიონის სოფელ ჩხუტუნეთის ჰიდროკარბონატულ-კალციუმიანი ტიპის ორ მიწისქვეშა წყალში პირველად იქნა განსაზღვრული კალციუმის იონების ზუსტი შემცველობა (14,4-15,0მგ/ლ), რისთვისაც შერჩეული იქნა კალციუმის განსაზღვრის შედარებით მარტივი, სწრაფი და კარგი განმეორადობის მქონე ტრინილომეტრული გატიტრის და ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდები. ექსპერიმენტის საფუძველზე დადგინდა, რომ საკვლევი წყლები დაბალმინერალიზებულია (0,08 - 0,18მგ/ლ), რის გამოც მათი რეაქცია თითქმის ნეიტრალურია (pH 6,85-7,40). კალციუმის იონების კონცენტრაცია პირდაპირპროპორციულ კავშირშია წყლების pH-თან და უკუპროპორციულ კავშირშია მათ მინერალიზაციასთან.

კალციუმის იონი დაბალმინერალიზებული წყლების წამყვან კათიონს წარმოადგენს. მისი და მაგნიუმის მარილები განსაზღვრავენ წყლის მუდმივ და დროებით სიხისტეს. მინერალიზაციის ზრდა იწვევს კალციუმის შემცველობის შემცირებას, რაც გამოწვეულია  $\text{CaCO}_3$ -ის და  $\text{CaSO}_4$ -ის მცირე ხსნადობით. თუმცა, ქლორიდულ წყლებში კალციუმის რაოდენობა მატულობს, რადგანაც  $\text{CaCl}_2$  წყალში კარგად ხსნადია,  $\text{CaCO}_3$ -გან და  $\text{CaSO}_4$ -გან განსხვავებით [1]. მდინარეებსა და წყლებში კალციუმის შემცველობა არ აჭარბებს 250 მგ/ლ-ს, გაცილებით დიდი რაოდენობითაა იგი მიწისქვეშა წყლებში [2]. მტკნარ წყალსატევებში კალციუმის რაოდენობა დამოკიდებულია ნიადაგის ტიპზე, წყლის სეზონსა და დღე-ღამის დროზე [3].

კალციუმი ცოცხალ ორგანიზმებში ფართოდ გავრცელებული ბიოელემენტიცაა. იგი უზრუნველყოფს გამვლების პროცესს, წარმოადგენს ანტირაქიტულ ფაქტორს, აქტიურად მონაწილეობს კუნთის შეკუმშვის, სისხლისა და რძის შედელების მექანიზმებში.  $\text{Ca}^{2+}$ -იონის გავლენით მატულობს ფერმენტების ბიოკატალიზატორული ფუნქციები [4].

ვითვლიწინებდით რა კალციუმის მნიშვნელობას ადამიანის, ცხოველური და მცენარეული ორგანიზმების სასიცოცხლო პროცესების წარმართვაში, ჩვენ კვლევის მიზნად დავისახეთ შევესწავლა  $\text{Ca}^{2+}$ -იონების შემცველობა აჭარის მთიანეთის დაბალმინერალიზებულ წყლებში. საკითხის აქტუალობა მდგომარეობს იმაში, რომ მოცემულ წყლებში პირველად იქნა განსაზღვრული კალციუმის იონების შემცველობა, რისთვისაც შეიქმნა მაღალმგრძობიარე მეთოდები.

ჩვენს საკვლევ ობიექტს წარმოადგენდა ხელვაჩაურის რაიონის სოფელ ჩხუტუნეთის ორი მიწისქვეშა წყალი, წყაროთა ამოსასვლელები ერთმანეთისაგან 300 მ-ით არის დაშორებული. სოფელი მთავორიანია, იგი შავშეთის მთის კალთაზეა განლაგებული. მოცემული წყლები ჰიდროკარბონატულ-კალციუმიანი ტიპისაა. კალციუმის იონი ამ წყლების წამყვანი კათიონია. კალციუმის განსაზღვრის მრავალრიცხოვან მეთოდებს შორის ჩვენს მიერ შერჩეული იქნა ორი: 1) ტრინილომეტრული მეთოდი, რომელიც დამყარებულია ტრილონ B-ს უნარზე წყალში გახსნილი მურექსიდიანი პურაპურატული კომპლექსიდან ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ ) გამოყოფს კალციუმის იონები; 2) ფოტომეტრული მეთოდი, რომელიც ეფუძნება კალციუმთან მურექსიდის შეფერილი კომპლექსის წარმოქმნას და მისი ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვას [5,6]. ორივე მეთოდი საკმაოდ მარტივი, სწრაფი, ზუსტი და ხელმისაწვდომია და კარგი განმეორადობითაც ხასიათდება.

კალციუმის კომპლექსონომეტრული გატიტრისას ხელისშემშლელ ფაქტორს წარმოადგენს  $\text{Fe}^{3+}$ -იონები, რისთვისაც ჩვენ წინასწარ ჩავატარეთ ორივე წყლისათვის თვისებითი რეაქცია ამონიუმის როლანდიის გამოყენებით, რომელთანაც რკინა იძლევა წითელი

ფერის კომპლექსს  $Fe(SCN)_3$ . თვისებითი რეაქციით დადასტურდა, რომ  $Fe^{3+}$ -იონების შემცველობა საანალიზო წყლებში აღმოსაჩენ მინიმუმზე უფრო მცირეა. ასევე არ დადასტურდა  $Ca^{2+}$ -იონების არსებობა წყლებში კონცენტრირებული ამიაკის ჭარბად დამატებისას, რომელთანაც წარმოიქმნება მუქი ლურჯი ფერის სპილენძის ამიაკატი  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ . ანალიზის მსვლელობის დროს ზუსტად ვიცავდით ხსნარის pH-ს ("12,5), რადგანაც ტუტე გარემოში მაგნიუმი წარმოიქმნის ჰიდროქსიდს, სრულიად ინიღბება და ვეღარ ახდენს ხელისშემშლელ გავლენას კალციუმის განსაზღვრაზე [7].

ტრილონომეტრული და ფოტომეტრული მეთოდებით კალციუმის იონების განსაზღვრის ექსპერიმენტული შედეგები წარმოადგენილია ცხრილში 1. მიღებული მონაცემების შეჯერების საფუძველზე, გამოიკვეთა შემდეგი სურათი:

- ხელვაჩაურის რაიონის სოფ. ჩხუტუნეთის ორივე მიწისქვეშა წყალი დაბალმინერალიზებულია (0,08-0,18 გ/ლ), რის გამოც მათი რეაქცია თითქმის ნეიტრალურია (pH 6,85-7,40);

- №1 საანალიზო წყალში, რომლის pH 6,85 და მინერალიზაცია 0,18გ/ლ,  $Ca^{2+}$ -იონების შემცველობა ტრილონომეტრული მეთოდით შეადგენს საშუალოდ 14,4 მგ/ლ. №2 საანალიზო წყალში კი, რომლის pH 7,40 და მინერალიზაცია 0,08 გ/ლ,  $Ca^{2+}$ -იონების შემცველობა შეადგენს საშუალოდ 15მგ/ლ, ანუ 0,06მგ/ლ-ით მეტია, რამაც შესაძლოა გამოიწვიოს წყლის pH-ის უმნიშვნელო გაზრდა 0,55-ერთეულით;

- რაც შეეხება მინერალიზაციის ხარისხს, მისი სიდიდე კალციუმის კონცენტრაციის ზრდით პირიქით მცირდება. ჩვენს მიერ მიღებული შედეგები დასტურდება ლიტერატურული წყაროებითაც [2].

- ფოტოკოლორიმეტრული განსაზღვრის შედეგებმა აჩვენა, რომ №1 წყალში  $Ca^{2+}$ -იონების შემცველობა საშუალოდ 14,3 მგ/ლ, ხოლო №2 წყალში - საშუალოდ 15,5 მგ/ლ, ანუ 1,2 მგ/ლ-ით მეტი. როგორც წინა შემთხვევაში, აქაც გამოიკვეთა ანალოგიური კანონზომიერება, ერთის მხრივ, წყლებში კალციუმის შემცველობასა და, მეორე მხრივ, pH-ის მაჩვენებელსა და მინერალიზაციას შორის.

ამრიგად, ხელვაჩაურის რაიონის სოფ. ჩხუტუნეთის დაბალმინერალიზებულ მიწისქვეშა წყლებში პირველად იქნა განსაზღვრული  $Ca^{2+}$ -იონების შემცველობა ტრილონომეტრული და ფოტომეტრული მეთოდებით. ექსპერიმენტით დადგინდა, რომ კალციუმის იონების კონცენტრაცია პირდაპირპროპორციულადაა დაკავშირებული წყლების pH-თან და უკუპროპორციულად - მათ მინერალიზაციასთან.

ცხრილი 1. კალციუმის იონების შემცველობა სოფ. ჩხუტუნეთის მიწისქვეშა წყლებში

წყლის №	ცდის განმეორებადობა	pH	მინერალიზაცია, გ/ლ	$Ca^{2+}$ შემცველობა ტრილონომეტრული მეთოდით		$Ca^{2+}$ შემცველობა ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდით	
				მგ/ლ	საშუალო, მგ/ლ	მგ/ლ	საშუალო, მგ/ლ
№1	1	6,85	0,18	13,6	14,4	14,0	14,3
	2			14,4		14,25	
	3			14,4		14,5	
	4			15,2		14,5	
№2	1	7,40	0,08	14,5	15,0	15,0	15,5
	2			14,8		15,5	
	3			15,0		15,5	
	4			15,6		16,0	

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Беленький С.М., Лаврешкина Г.П.* Минеральные воды. Москва: «Легкая и пищевая промышленность», 1982, с. 30-34.
2. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Москва: АН СССР, 1953. с. 67-69.
3. *პრევენციო ა. მტკნარი წყალსატევების ჰიდროქიმია.* თბილისი: „განათლება“, 1990. გვ. 64-65.
4. *ალექსიძე ნ.გ.* ზოგადი ბიოქიმიის საფუძვლები. თბილისი: ბორის ეკონომიკურ-ჰუმანიტარული ინსტიტუტის გამომცემლობა, 1995, გვ. 21-23.
5. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. Москва: «Наука», 1971, с. 321-328.
6. *Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И.* Основы аналитической химии. Методы химического анализа. Москва: «Высшая школа», 2004, 503 с.
7. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Морозова Р.П.* Аналитическая химия. Лабораторный практикум для вузов. Москва: «Дрофа», 2004, 416 с.

## DETERMINATION OF CALCIUM IONS IN UNDERGROUND WATERS OF ADJARA

Nino Kiknadze, Marine Kiknadze  
Shota Rustaveli State University

## SUMMARY

In two underground waters of hydro carbonic and calcium type has been defined the exact consistency of calcium ions (14,4 – 15 mg/l) in Khelvachauri region village Chkutuneti. For this purpose they applied the well-repeatable photo colorimetric and trilonometric methods which are comparatively simpler and faster. On the basis of experimental research, we have defined that the research waters are low-mineralized (0,08 – 0,18 g/l), that is why their reaction is almost neutral (pH 6,85-7,40). The concentration of ions is in proportional with pH and disproportional with their mineralization.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ АДЖАРИИ

Н.О.Кикнадзе, М.О.Кикнадзе  
Государственный университет Шота Руставели

## РЕЗЮМЕ

Впервые определено точное содержание ионов кальция (14,4-15,0 мг/л) в двух подземных водах гидрокарбонатно-кальциевого типа села Чхутунети Хелвачаурского района, для чего были выбраны сравнительно простые, быстрые и точные методы трилонометрического титрования и фотоколориметрического определения кальция. Экспериментально установлено, что испытуемые воды слабоминерализованы (0,08-0,18 г/л), в связи с чем их реакция близка к нейтральной (рН 6,85-7,40). Концентрация ионов кальция находится в прямо пропорциональной взаимосвязи от рН воды и обратно пропорциональной – от степени их минерализации.

## ELECTROCHEMISTRY

STUDY OF H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ELECTRO-GENERATION AT THE O<sub>2</sub>-GAS-DIFFUSION ELECTRODES IN ALKALINE SOLUTION

Giorgi Agladze\*, Gigla Tsurtsumia\*, Valentina Kveselava\*\*, Giorgi Gorelishvili\*,  
Paata Nikoleishvili\*, Nikoloz Kochiashvili\*, Soo-Gil Park\*\*\*,  
Kiung-Seok Kang\*\*\*\*, Tae-Il Kim\*\*\*\*

\*Georgian Technical University

\*\*Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

\*\*\*Chungbuk National University, South Korea

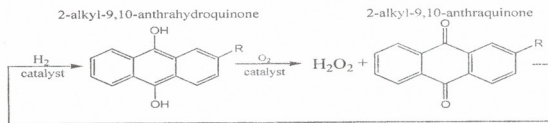
\*\*\*\*Siontech Co.Ltd, South Korea

The electro-generation of hydrogen peroxide has been performed in alkaline solutions at two type O<sub>2</sub>-gas-diffusion electrodes (GDE's): Black Pearls (BP) 2000, supplied by Electro-Cell AB, Sweden and "A12 Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide" from E-TEK Inc., USA. The current efficiency decreased at 5 hr electrolysis from initial 90% to 78% on BP 2000 while at the "ELAT<sup>®</sup> for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" it has changed from 100% up to 95.7%. The deterioration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> current efficiency depends not only on duration of electrolysis but also on the ratio weight of alkali to hydrogen peroxide in the solution. Treatment of the GDE by concentrated HCl solution with the subsequent washing by water after every 12 hours of operation results in recovery of electrode's activity. Intensive decomposition of hydrogen peroxide followed by the irreversible destruction of the gas-diffusion cathode has been observed at NaOH(wt)/H<sub>2</sub>O(wt) ≤ 1.8.

The 3% solutions of hydrogen peroxide were electro-synthesized at the "A-12 Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide" GDE with 100 cm<sup>2</sup> surface area, in the electrochemical reactor, divided by the MK-40 cation-exchange membrane at 50 mA cm<sup>-2</sup> current density, 25 °C temperature with 2 mol dm<sup>-3</sup> NaOH as a catholyte. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> current efficiency has decreased from initial 100% to 91.1% for 12 hr of electrolysis at 2.35 V cell voltage and 3.7 Wh g<sup>-1</sup> specific power consumption at NaOH (wt) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (wt) ≥ 2.2.

## 1. Introduction

Hydrogen peroxide is an effective oxidizing, disinfectant and bleaching agent used in many industries, in medicine, in wastewater treatment and in military materiel. The oxidative action of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> results in decomposition on environmentally clean products – water and oxygen. More than 90% of the world production of hydrogen peroxide is based on the oxidation of alkylanthrahydroquinone by oxygen of air with formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and corresponding anthraquinone which again turns into anthrahydroquinone due to catalytic reduction by hydrogen [1]:



where R = -CH<sub>3</sub> or -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

This process needs the huge hydrogen centralized production as a feedback which is located at several sites, so the unstable (30-35%) solutions of the hazardous product are usually delivered to remote consumers for long distances which are dangerous and costly. That makes development of cheap and effective method of the on-site production of ready-to-use dilute solutions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an actual environmental and technological task.

Traube was the first who has synthesized hydrogen peroxide in 1882 based on the electro-reduction of oxygen at the cathode of the electrochemical cell. Due to limited solubility of oxygen in aqueous solutions this method was not implemented in industry with commercially acceptable current densities until three-dimensional electrodes with enlarged surface area,



The scheme of the pilot setup is shown in Fig. 2.

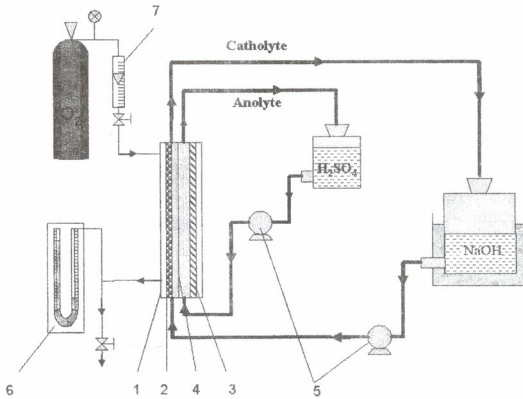


Fig. 2. Setup and components of the pilot loop: 1 – electrochemical reactor; 2 – gas-diffusion cathode; 3 – anode; 4 – cation-exchange membrane; 5 – pumps; 6 – manometer; 7 – flow meter

### 3. Results and discussion

*The electro-generation of hydrogen peroxide at the Black Pearls 2000 gas-diffusion cathode.* Dependence of hydrogen peroxide current efficiency on electrolysis time at different current densities in tests, carried out in a reactor with MK-40 CEM, the CSA anode and BP 2000 GDE cathode ( $S_c = 4 \text{ cm}^2$ ),  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  catholyte and  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  anolyte is shown in the Fig. 3. The circulated catholyte volume was  $0.2 \text{ L}$ .

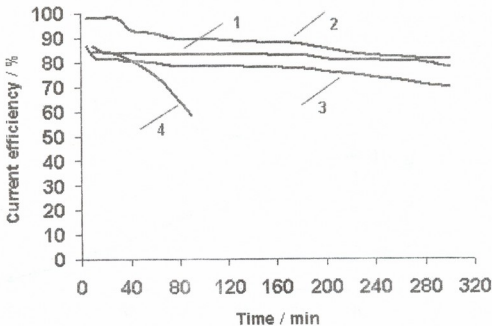
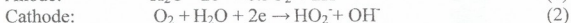
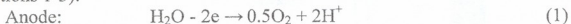


Fig. 3. Variation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  current efficiency with electrolysis time at different current densities: 1 –  $0.05 \text{ A cm}^{-2}$ ; 2 –  $0.083 \text{ A cm}^{-2}$ ; 3 –  $0.1 \text{ A cm}^{-2}$ ; 4 –  $0.166 \text{ A cm}^{-2}$  (anolyte –  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , catholyte –  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ,  $t = 25^\circ \text{C}$ )



$\text{H}_2\text{O}_2$  current efficiency decreased to 86-87% for 5 hr of electrolysis at  $0.083 \text{ A cm}^{-2}$  current density while at elevated current density ( $0.166 \text{ A cm}^{-2}$ ) similar losses in current efficiency were observed in 40 minutes.

$\text{NaOH}$  concentration in the catholyte and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration in the anolyte remained stable in time. Transport of protons, released due to oxygen evolution at the anode, through the CEM to the cathode leads to neutralization of hydroxyl-ions and formation of hydroperoxide ions (reactions 1-3):



The cell voltage remained stable (1.7 V) only first 100 min of electrolysis when alkali ( $0.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ) was used as an anolyte instead of sulfuric acid (Fig. 4). Sharp rise of voltage in the next period of time was caused by dilution of the anolyte. Decay of  $\text{NaOH}$  concentration in the anolyte to  $0.06 \text{ mol dm}^{-3}$  and growth of  $C_{\text{NaOH}}$  in the catholyte up to  $1.11 \text{ mol dm}^{-3}$  after 120 min of electrolysis was proved by chemical analysis (Fig. 5). Hydroxide ions are oxidized at the anode while migration of sodium ions through a cation-exchange membrane to the cathode chamber is followed by bonding with hydroxyl-ions. Based on these results  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  was used as an anolyte and  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  was used as a catholyte in all subsequent experiments.

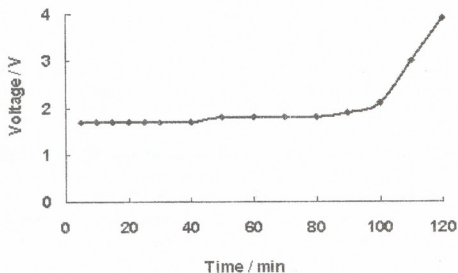


Fig. 4. Cell voltage–electrolysis time dependence in test, performed at initial concentration of the anolyte and the catholyte  $0.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ,  $i_c = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$

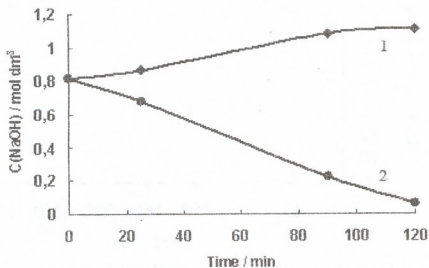


Fig. 5. Change of  $\text{NaOH}$  concentration in the catholyte (1) and the anolyte (2) with time (anolyte and catholyte -  $0.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ,  $i_c = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ )

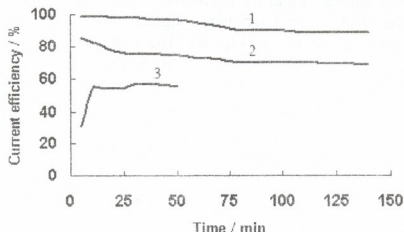


Fig. 6.  $\text{H}_2\text{O}_2$  current efficiency–electrolysis time dependence in tests with: 1 – new electrode; 2 – GDE which was previously used for 13 hours; 3 – electrode after anodic polarization: ( $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ,  $i_a = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $\tau = 45 \text{ min}$ ,  $t = 25^\circ \text{C}$ )

Variation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  current efficiency with time on an unused electrode, as it was delivered by the producer is shown in Fig. 6, curve 1 while the curve 2 represents results obtained in 150 min on the GDE which was previously used for 13 hr in the  $\text{H}_2\text{O}_2$  electro-generation process. The initial 100% current efficiency decreased up to 90% at the new electrode while the decay from 88% up to 74% has been observed at the used electrode. The anodic polarization at  $0.1 \text{ A cm}^{-2}$  current density for 45-minutes in the same solution was of no avail for the GDE activation. Moreover, results of further  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation worsened after the reverse polarization (curve 3). 30 min brake in electrolysis was also ineffectual.

**Electrogeneration of hydrogen peroxide at the "A12 specialty Elat<sup>®</sup> for  $\text{H}_2\text{O}_2$ " GDE.** Electrogeneration of hydrogen peroxide on a "A12 Specialty Elat<sup>®</sup> for  $\text{H}_2\text{O}_2$ " gas-diffusion cathode with  $4 \text{ cm}^2$  surface area was carried out in the same membrane cell in  $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  solution at the constant current density ( $i_c = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ ), measuring the cathode potential by means of a Luggin capillary vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  reference electrode. The current efficiency gradually reduced from 100% up to 91.2% for 8 hr works, cell voltage was 2.7 V. The cathode potential changed from the initial  $-0.9 \text{ V}$  to  $-0.56 \text{ V}$  at the end of the test (Fig. 7).

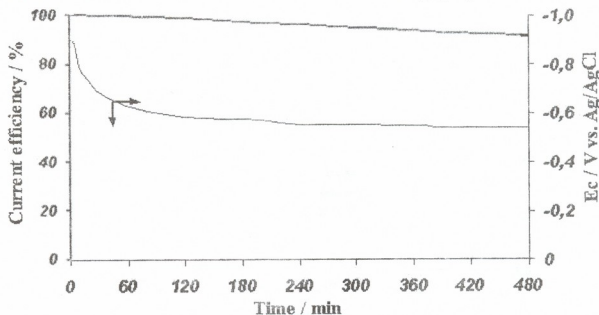
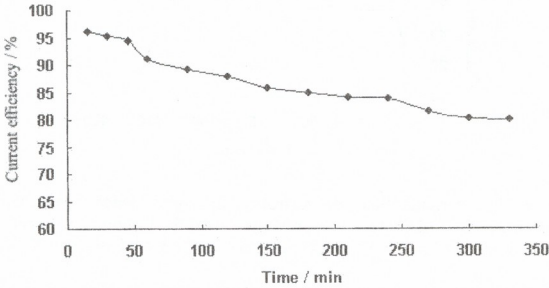


Fig. 7. Change of  $\text{H}_2\text{O}_2$  current efficiency and of the cathode potential ( $E_c$ ) over time (catholyte –  $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ , anolyte –  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $i_c = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ , 2.7 V cell voltage,  $t = 25^\circ \text{C}$ )

The results of tests, carried out at the used GDE which had previously worked for 12 hours is shown in Fig. 8. The  $H_2O_2$  current efficiency significantly low in comparison with the data received at the new, unused electrode (Fig. 8). The cathodic potentials were shifted to less negative values (from  $-0.587$  V up to  $-0.407$  V vs. Ag/AgCl).

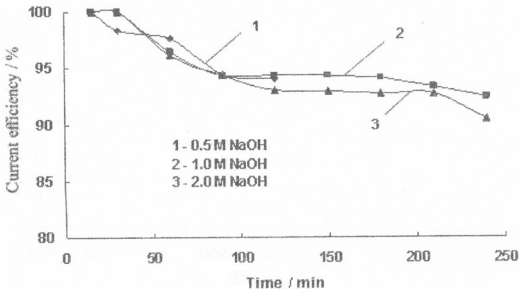


**Fig.8.** Variation of  $H_2O_2$  current efficiency over time at the GDE which had previously worked for 12 hours. Catholyte –  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH, anolyte –  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $H_2SO_4$ ,  $i_c = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$

The reason of  $H_2O_2$  current efficiency decay, most likely, is the crystallization of  $NaHO_2$  or  $Na_2O_2$  in pores of the cathode. The crystals filled pores of the electrode and reduced his active surface. That stimulates side reactions (e.g reaction.4) which could occur at the cathode simultaneously with the targeted reaction (2):



The positive results were achieved due to GDE activation procedure by means of surface treatment with the concentrated HCl solution followed by washing with water, which was carried out after every 12 hrs of repeated  $H_2O_2$  electro-generation tests (Fig. 9). Apparently, the acid treatment causes dissolving of  $Na_2O_2$  crystals, formed in the pores of the GDE thus increasing a true surface of the electrode:



**Fig. 9.** Variation of  $H_2O_2$  current efficiency over time at the GDE which was activated by concentrated HCl solution:  $i_c = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$

The results of continuous electro-generation tests of hydrogen peroxide in  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH solution with  $0.05 \text{ A cm}^{-2}$  current density, at the  $100 \text{ cm}^2$  surface area GDE and 1 L catholyte volume are shown on Fig. 10. 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution was produced in 12 hr electrolysis with the 100-90% current efficiency, 2.35 V cell voltage and  $3.7 \text{ W hr g}^{-1}$  specific power consumption and  $\text{NaOH}(\text{wt}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{wt}) = 2.2$ .

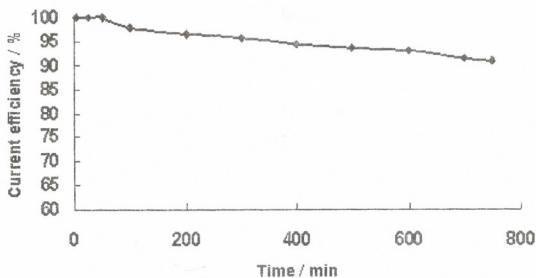


Fig. 10. Hydrogen peroxide current efficiency–electrolysis time in the cell with  $100 \text{ cm}^2$  area GDE: anode – CSA, cation-exchange membrane MK-40,  $V_{\text{cat}} = 1 \text{ L } 2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ,  $i_c = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $t = 18^\circ \text{C}$

**Influence of NaOH /  $\text{H}_2\text{O}_2$  ratio weight on the  $\text{H}_2\text{O}_2$  electro-generation proces.** Next tests were carried out in terms to determine the influence of NaOH /  $\text{H}_2\text{O}_2$  weight ratio on the degree of chemical decomposition of hydrogen peroxide in alkaline media:

$$\beta = \frac{m_{\text{init.}} - m_\tau}{m_{\text{init.}}} 100\%,$$

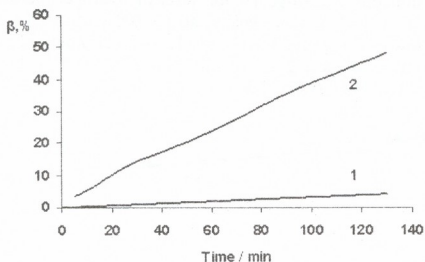
where  $m_{\text{init.}}$  - initial weight  $\text{H}_2\text{O}_2$  (g);  $m_\tau$  - weight  $\text{H}_2\text{O}_2$  (g) in time  $\tau$  (min).

Hydrogen peroxide concentration decreased slightly during 120 min in  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH solution (0.95-1.7%) at the ratio NaOH (wt) /  $\text{H}_2\text{O}_2$ (wt) is in within 2.4 – 2.27 (see Table 1). The decomposition rate increases sharply (10-13%) at NaOH(wt) /  $\text{H}_2\text{O}_2$ (wt),  $\leq 1.8$ .

Table 1. Influence of NaOH /  $\text{H}_2\text{O}_2$  ratio weight in the solution on the stability of hydrogen peroxide in  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH at  $25^\circ \text{C}$

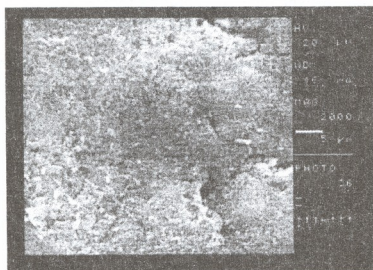
$m_{\text{init}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ , g	NaOH(wt) / $\text{H}_2\text{O}_2$ (wt)	$m(\text{H}_2\text{O}_2)$ after 120 min, g	Degree of decomposition of $\text{H}_2\text{O}_2$ , %
6.32	2.53	6.26	0.95
6.66	2.40	6.32	0.95
7.04	2.27	6.92	1.70
8.90	1.80	8.00	10.10
12.20	1.31	10.80	11.50
18.30	0.87	15.90	13.10

The  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition degree increased almost for 50% with elevation of the solution temperature from  $25^\circ \text{C}$  up to  $50^\circ \text{C}$  at NaOH(wt) /  $\text{H}_2\text{O}_2$ (wt) = 2.4 (Fig. 11).

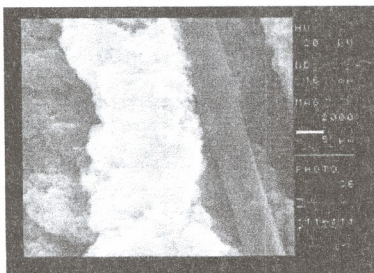


**Fig. 11.** Change of hydrogen peroxide decomposition degree over time in the  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH solution with  $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}_2(\text{wt}) = 2.4$  ratio at temperatures: 1 -  $25^\circ\text{C}$ ; 2 -  $50^\circ\text{C}$

The SEM images of the GDE surface, recorded before (Fig. 12) and after 17-hour electrolysis without any activation procedure (Fig. 13) indicate that some sites of the electrode has been irreversibly damaged. Most likely, the radicals that were formed by intensive decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  initiated oxidation of carbon particles. Apparently this pieces of carbon were weakly fixed with the carbon cloth.



**Fig. 12.** SEM micrograph of the GDE prior electrolysis



**Fig. 13.** SEM micrograph of the GDE after 13 hr electrolysis in  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH ( $I = 5 \text{ A}$ ,  $S_c = 100 \text{ cm}^2$ ,  $t = 18^\circ\text{C}$ )

#### 4. Conclusions

The comparative study of the electrochemical generation of hydrogen peroxide in alkaline solutions indicated that  $H_2O_2$  current efficiency decreased for 5 hours at "Black Pearles 2000" GDE from 90% up to 78% while at the "A12 Elat<sup>®</sup> Specialty for Hydrogen Peroxide" cathode - from 100% up to 92%. In both cases rate of current efficiency decay depends on the duration of the GDE operation and from a ratio weight of alkali to hydrogen peroxide in the catholyte. Namely, at  $NaOH(wt) / H_2O_2(wt), \leq 1.8$  the irreversible damage of the active layer occurs which was proved by SEM images of the GDE surface. The stable operation could be achieved by means of the activation procedure which consists in treatment of the GDE surface with the concentrated HCl solution followed by washing with water, carried out after every 12 hours of repeated  $H_2O_2$  electro-generation tests. 3% solutions of hydrogen peroxide were electro-generated with a 100% - 91.1% current efficiency in the electrochemical reactor with a 100  $cm^2$  surface area GDE in 2 mol  $dm^{-3}$  NaOH for 12 hr of electrolysis at 2.35 V cell voltage, 3.7 W  $hr g^{-1}$  specific power consumption and  $NaOH / H_2O_2 = 2.2$  ratio weight.

**Acknowledgements.** This research was carried out with the financial support provided by scientific grant of the Korean Institute of Industrial Technologies and Planning (ITEP) from 01.06.2006.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Kroschwitz J. I.* et al. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, 1999.
2. Russ. Handbook of Electrochemistry, Leningrad, 1981, p. 140.
3. *Traube M.* Ber., 1885, v. 15, p. 2434.
4. *Mathur I. R., Dawe R.* TAPPI J82, 1999, p. 157.
5. *Foller P. C., Bombard R. T.* J. Appl. Electrochem., 1995, v. 25, p. 613.
6. *Oloman C., Watkinson A. P.* J. Appl. Electrochem. 1979, v. 9, p. 117.
7. *Foller P. C., Allen R. L., Bombard R. T., Vora R.* Proc. 5<sup>th</sup> International Forum on Electrolysis in Chemical Industry, Electrosynthesis Inc., Fort Lauderdale; Florida, 1991.
8. *Gupta N., Oloman C. W.* J. Appl. Electrochemistry, 2006, v. 36, p. 1133-1141.
9. *Gupta N., Oloman C. W.* J. Appl. Electrochemistry, 2006, v. 36, p. 255-264.
10. *Yamada N., Yaguchi T., Otsuka H., Sudoh M.* J. Electrochem. Soc., 1999, v. 146(7), p. 2587-2591.
11. *Agladze G.R., Tsutsumia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G. J.* Appl. Electrochemistry, 2007, v. 37, p. 375-383.
12. *Agladze G.R., Tsutsumia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G. J.* Appl. Electrochemistry, 2007, v. 37, p. 385-393.
13. *Agladze G.R., Tsutsumia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G. J.* Appl. Electrochemistry, 2007, v. 37, p. 985-990.
14. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16<sup>th</sup> edn, American Public Health Association, 1985, p. 537.

#### $H_2O_2$ ელექტროგენერაციის შესწავლა $O_2$ -გაზდიფუზიურ ელექტროდებზე ტუტე ხსნარში

გიორგი აგლაძე\*, გიგლა წურწუშია\*, ვალენტინა კესელავა\*\*, გიორგი გორელიშვილი\*, პაატა ნიკოლეიშვილი\*, ნიკოლოზ ყონიაშვილი\*, სლო-გილ პარკი\*\*\*, კონგ-სეოკ კანგი\*\*\*\*, ტაე-ილ კიმი\*\*\*\*

\*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

\*\*რადიელ აგლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

\*\*\*უნგბუკის ნაციონალური უნივერსიტეტი, სამხრეთ კორეა

\*\*\*\*Siontech Co. Ltd, სამხრეთ კორეა

#### რეზიუმე

ჩატარებულია ტუტე ხსნარში Electro-Cell AB ფირმის (შვედეთი) "Black Pearles 2000" და E-TEK, Inc. (აშშ) კომპანიის "A12 Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide"  $O_2$ -გაზ-დიფუზიურ ელექტროდებზე წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაცია. ნაჩვენებია, რომ "Black Pearles 2000"-ზე წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალი 5 სთ ელექტროლიზის შემდეგ იცვლება 90%-დან 78%-

მდე, ხოლო "A12 Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide" ელექტროდზე იმავე პირობებში - 100%-დან 95.7%-მდე. პროცესის გაუარესება დამოკიდებულია გაზ-დიფუზიური ელექტროდის ექსპლუატაციის ხანგრძლივობაზე და ხსნარში ტუტისა და პეროქსიდის წონით თანაფარდობაზე. დადგენილია, რომ ყოველი 12 სთ ექსპლუატაციის შემდეგ გაზ-დიფუზიური კათოდის დამუშავება კონცენტრირებული მარილმჟავას ხსნარით და შემდგომ წყლით ჩარეცხვით აღადგენს ელექტროდის აქტივობას. კათოლიტში  $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}_2 \leq 1.8$  წონითი თანაფარდობისას წყალბადის პეროქსიდი იშლება ინტენსიურად და იწვევს გაზ-დიფუზიური კათოდის შეუქცევად დაშლას. MK-40 კათიონგაცვლითი მემბრანით გაყოფილ გამსხვილებულ ელექტროქიმიურ რეაქტორში "A12 Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide" გაზ-დიფუზიურ ელექტროდზე (ფართი 100 სმ<sup>2</sup>) 50 მა სმ<sup>-2</sup> დენის სიმკვრივეზე და 25<sup>o</sup>C ტემპერატურაზე მიღებულია 2 მოლ დმ<sup>-3</sup> NaOH კათოლიტში წყალბადის პეროქსიდის 3% ხსნარი. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> დენით გამოსავალი 12 სთ შემდეგ შემცირდა 100%-დან 91.1%-მდე; დაბა აბაზანაზე 2.35 ვ, ელექტროენერჯიის ხვედრითი ხარჯი 3.7 ვტ სთ ვ<sup>-1</sup> და NaOH / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> წონითი თანაფარდობა ტოლია 2.2.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОГЕНЕРАЦИИ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> НА O<sub>2</sub>-ГАЗДИФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Г.Р.Агладзе\*, Г.С.Цурцумия\*, В.М.Квеселавა\*\*, Г.Г.Горелишвили\*, П.О.Николеишвили\*,  
Н.Д.Кочиашвили\*, С.-Г.Парк\*\*\*, К.-С.Канг\*\*\*\*, Т.-И.Ким\*\*\*\*

*Грузинский технический университет\**

*Институт неорганической химии и электрохимии им. П. И. Агладзе\*\**

*Чунбукский национальный университет, Южная Корея\*\*\**

*Siontech Co. Ltd, Южная Корея\*\*\*\**

В щелочном растворе проведена электрогенерация пероксида водорода на O<sub>2</sub>-газифузионных катодах "Black Pearls 2000" фирмы Electro-Cell AB (Швеция) и "A12 Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide" фирмы E-TEK, Inc. (США). Показано, что за 5 ч электролиза на катоде "Black Pearls 2000" выход по току пероксида водорода уменьшился с 90% до 78%, а на катоде "A12 Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide" в тех же условиях - с 100% до 92%. Ухудшение процесса зависит от продолжительности эксплуатации газифузионного электрода и весового соотношения в растворе щелочи к пероксиду водорода. Установлено, что после 12 ч эксплуатации обработка катодов концентрированной HCl с последующей промывкой водой восстанавливает их активность. При достижении в католите весового соотношения  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 \leq 1.8$  пероксид водорода интенсивно разлагается, что приводит к необратимому процессу разрушения газифузионного катода. В укрупненном электрохимическом реакторе, разделенном катионообменной мембраной MK-40, на газифузионном катоде "A12 Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide", площадью 100 см<sup>2</sup>, при плотности тока 0.05 А см<sup>-2</sup>, температуре 25<sup>o</sup>С при использовании католиком 2 моль дм<sup>-3</sup> NaOH получен 3% раствор пероксида водорода. Выход по току H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> за 12 ч электролиза уменьшился с 100% до 91.1% при напряжении на ванне 2.35 В, удельном расходе электроэнергии 3.7 Втч г<sup>-1</sup> и весовом соотношении NaOH / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, равном 2.2.

## ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНКИ ДИОКСИДА МАРГАНЦА, АНОДНОПОЛУЧЕННОГО ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМАТ-ИОНЫ И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Г.А.Цагарели, Э.И.Качибая, Ш.М.Махатадзе, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе

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

В настоящее время электрохимические конденсаторы становятся перспективными системами накопления энергии, особенно для систем с высокой мощностью. По эксплуатационным показателям новый класс источников тока – электрохимические суперконденсаторы (СК) занимают промежуточное положение между традиционными конденсаторами и аккумуляторными батареями. СК представляют собой устройства для хранения энергии с более высокой плотностью энергии, чем у обычных конденсаторов и с большей плотностью мощности, чем у батарей [1-3].

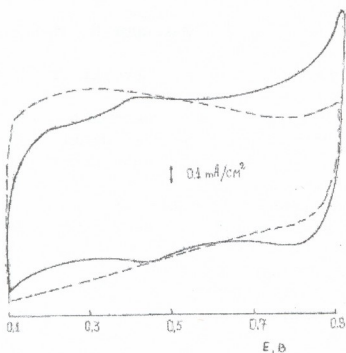
СК используются во многих отраслях техники, таких как гибридные электромобили, сотовые телефоны, навигационные приборы и т.д. Их основное назначение сводится к увеличению срока службы электрохимических источников тока. СК отличаются хорошей обратимостью и продолжительностью циклирования. Рассматривают два механизма аккумуляции энергии – ёмкость двойного электрического слоя и фарадеевская псевдоёмкость. В первом случае на границе раздела фаз электрод-электролит происходит разделение разноименных зарядов. Во втором – псевдоёмкость обуславливает быстрая, обратимо протекающая электрохимическая реакция у поверхности электрода за счёт образования различных окисленных состояний активного материала. Для первого типа суперконденсаторов используются такие материалы как разные виды углерода с высокоразвитой поверхностью и проводящие полимеры. В случае использования псевдоёмкостного механизма, как правило, прибегают к оксидам переходных металлов, таких как Ru, Mn, V, Co, Ni, Cr, Mo, W и т.д. Из них самой высокой ёмкостью характеризуется гидратированный оксид Ru – 720 Ф/г [4]. Однако, оксид рутения обладает двумя существенными недостатками – высокой стоимостью и токсичностью применяемого электролита. В связи с этим, проводится активный поиск альтернативных дешёвых оксидов с высокими электрохимическими характеристиками.

По мнению многочисленных исследователей, гидратированные оксиды Mn представляют собой многообещающий материал для электрохимических суперконденсаторов [4,5]. Это объясняется его относительной дешевизной, безопасностью для окружающей среды, хорошей электрохимической обратимостью активного материала и возможностью длительного циклирования. Хорошо известно, что свойства оксидов марганца во многом зависят от метода его получения. В случае электролитического диоксида марганца – от таких условий, как состав электролита, температура, потенциал электрода и т.д. Использование факторов, влияющих на свойства активного материала, является действенным способом получения продукта с нужными характеристиками.

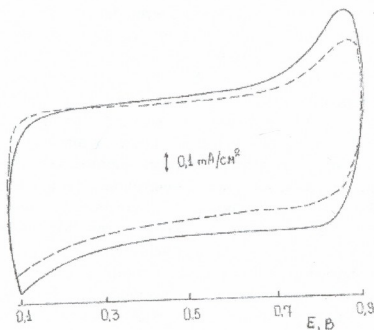
В предлагаемой нами работе активный материал, который возможно использовать для создания суперконденсатора, был получен электрохимическим осаждением диоксида марганца из растворов, содержащих сульфат марганца и хромат аммония с добавками поверхностно-активного вещества – поливинилового спирта (ПВС). В работе авторов [6] было показано, что присутствие хромат-ионов в растворе электролита при электроосаждении диоксида марганца оказывает благотворное влияние, увеличивая ёмкость полученного продукта. Как известно, циклические вольтамперограммы в виде



прямоугольника являются идеальной характеристикой суперконденсатора. Однако, форма кривых, приведенных в работе [6] заметно отличается от прямоугольной. На рисунке 1 приведены циклические вольтамперограммы, полученные нами примерно в тех же условиях, что и в работе [6].



**Рис.1.** Циклические вольтамперограммы плёнки  $\text{MnO}_2$ , осаждённой из раствора  $0,002$  моль/л  $\text{MnSO}_4 + 0,02$  моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ , полученные в растворе  $0,5$  моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , скорость развёртки  $50$  мВ/с. (—) – первый цикл, (- - -) – второй цикл



**Рис.2.** Циклические вольтамперограммы плёнки  $\text{MnO}_2$ , осаждённой из раствора  $0,002$  моль/л  $\text{MnSO}_4 + 0,02$  моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + 1$  г/л ПВС, условия циклирования те же, что и на рисунке 1

Нам удалось добиться существенного улучшения формы вольтамперограмм добавлением в раствор электролита для электроосаждения диоксида марганца ПВС. На рисунке 2 приведены циклические вольтамперограммы плёнок активного материала, полученного электроосаждением диоксида марганца из раствора  $0,002$  моль/л  $\text{MnSO}_4$ ,





## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Burke A. J. Power Sources*, 2000, v. 91, p. 37.
2. *Winter M. et al., Chem.Rev.*, 2004, v. 104, p. 4245.
3. *Whittingham S. Chem.Rev.*, 2004, v. 104, p. 4271.
4. *Pang S.-C., Anderson A., Chapman T.W. J. Electrochem.Soc.*, 2000, v. 147, p. 444.
5. *Chi-Chang Hu, Ta-Wang Tson. Electrochem. Communications*, 2002, v. 4, p. 105.
6. *Masaharu Nakayama, Ryo Hoya Shita, Akihino Tanaka. 57<sup>th</sup> Annual Meeting Int. Soc. Electrochemistry*, 2000, com. S IP-47.

ძრომატიონებისა და პოლივინილის სპირიტის თანაობისას  
სუპერკონდენსატორებისათვის ანოდურად მიღებული მანგანუმის დიოქსიდის  
ფირმის ტემპალის მახასიათებლები

გიორგი ცაგარელი, ეთერ ქაჩიბაია, შოთა მახათაძე, რუფი იმნაძე, თამარ პაიკიძე  
რაფელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

## რეზიუმე

ჰიდრატირებული მანგანუმის დიოქსიდის თხელი ფორები პლათინის ბრტყელ ანოდზე მიღებული იყო 0,002 მოლი/ლ  $MnSO_4$ , 0,02 მოლი/ლ  $(NH_4)_2CrO_4$  და 1 გ/ლ პოლივინილის სპირტის შემცველი ხსნარებიდან. ციკლური ვოლტამპეროგრაფიის გადაღება ხდებოდა 0,5 მოლი/ლ  $Na_2SO_4$  ხსნარში, პოტენციალის გაშლის სიჩქარეზე 50 მვ/წ 0,1 ვ-დან 0,9 ვ-მდე (Ag/AgCl). საწყისი კუთრი ტევადობის სიდიდის მნიშვნელობა ტოლი იყო 370 ფ/გ და მცირდებოდა 15%-ით 400 ციკლის შემდეგ. პოლივინილის სპირტის დანამატმა შესაძინევად გაზარდა პროცესის შექცევადობა და გააუმჯობესა ვოლტამპერული მრუდების ფორმა. ამრიგად, მიღებული მანგანუმის დიოქსიდის თხელი ფორები შეიძლება ჩაითვალოს პერსპექტიულ მასალად სუპერკონდენსატორებისათვის.

### CAPACITIVE BEHAVIOR OF MANGANESE DIOXIDE FILMS PREPARED BY ANODIC DEPOSITION IN PRESENCE OF CHROMATE ION AND POLYVINYL SPIRIT FOR SUPER CONDENSATOR

Georgi Tsagareli, Eteri Kachibaia, Shota Machatadze, Rupi Imnadze, Tamara Paikidze  
Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

## SUMMARY

The hydrous manganese dioxide thin films were deposited on the platinum plate anode from the solution containing 0,002 mol/l  $MnSO_4$ , 0,02 mol/l  $(NH_4)_2CrO_4$  and 1 g/l polyvinyl alcohol. Cyclic voltammograms measured in 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$  at a scan rate of 50 mV/s between 0,1 V and 0,9 V (Ag/AgCl). The initial specific capacitance estimated from the voltammetric data was 370 F/g and this volume decreased by 15% after 400 cycles. The polyvinyl alcohol addition to plaiting solution significantly increased reversibility and improved cyclic voltammograms shape. Thus, the manganese dioxide thin films were demonstrated to be promising electrode material for electrochemical supercapacitor.

## SOME NEW TRANSFORMATIONS OF PYRROLOINDOLE. SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 1H,6H-PYRROLO[2,3-e]INDOLE

Nana L. Targamadze, Nino Sh. Samsonia, Dali O. Kadjrshvili, Ioseb Sh. Chikvaidze,  
Shota A. Samsoniya, Aleksander Wesquet\*, Uli Kazmaier\*

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, I. Chavchavadze Ave. 3, 0128-Tbilisi,  
Georgia, e-mail: shotasamsonia@yahoo.de*

*\*Institute of Organic Chemistry, Saarbruecken University, Postfach 151150, 6604-  
Saarbruecken, Germany, e-mail: u.kazmaier@mx.uni-saarland.de*

In order to find new biologically active compounds, by formylation of 2,7-diethoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole by the Vilsmeier-Haak method, was obtained chromatographically pure 2,7-dethoxycarbonyl-3,8-diformyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole. This dialdehyde by interaction with hydrazinehydrate in the boiling acetic acid gives the respective bis-oxo-pyridazine, which during the reaction, is transformed into the aromatic bis-enole – 2,9-dihydroxy-1H,8H-pyridazino-[4,5-b]-pyrrolo-[2',3'-e]-pyridazino-[4,5-b]-indole. Hydrazone of 1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole-7-yl-carboxylic acid and the respective hydrazone were synthesized. Structure of the synthesized compound was determined by spectral methods.

Special attention of the researchers in the field of multinuclear nitrocontaining heterocycles and synthesis of their products is reasoned by specific structure of this class of compounds and their interesting physical, chemical and biological properties. One of the most interesting direction is the synthesis and study of the indole containing systems, in particular, pyrroloindoles and indoleindoles. The main goal of our early works [1-5] in the field of isomeric pyrroloindoles was 1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole. The present works were performed in order to develop this direction. As subjects of inquiry were elected the earlier described products – 2,7-dietoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole [6,7] and 1-acetyl-7-ethoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole of this heterocycle [1].

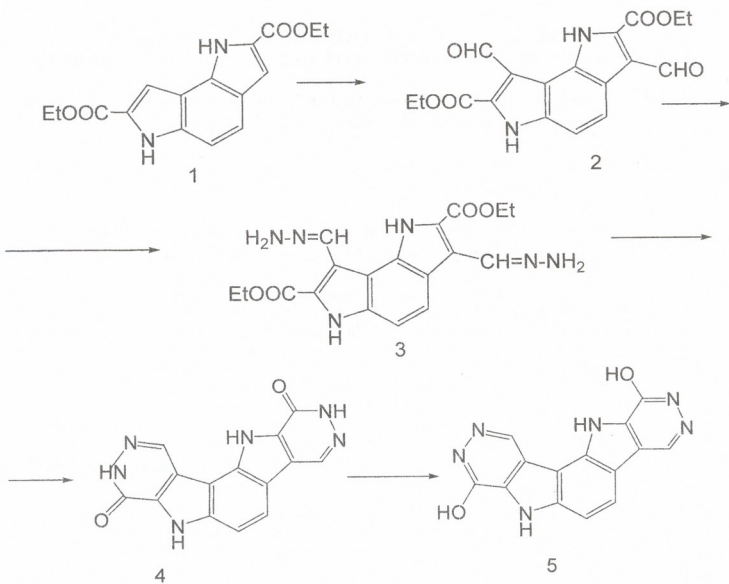
By annelation of the indole and pyridazine nuclei were synthesized products having straightline structure, the derivatives of three-nuclei condensed heterocycle – pyridazino[4,5-b]indole which has strong bactericidal, antihypertensive, anti-inflammatory activity [8,9,10] and ability of inhibiting some ferments [11,12]. Among them were found effective DNA intercalators [13].

From this point of view for us obtaining the new condensed pentacyclic system containing six nitrogen atoms and two pyridazine nuclei was very interesting. The target was achieved by building two nuclei of pyridazine on the molecule of angular pyrroloindole-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (Scheme 1).

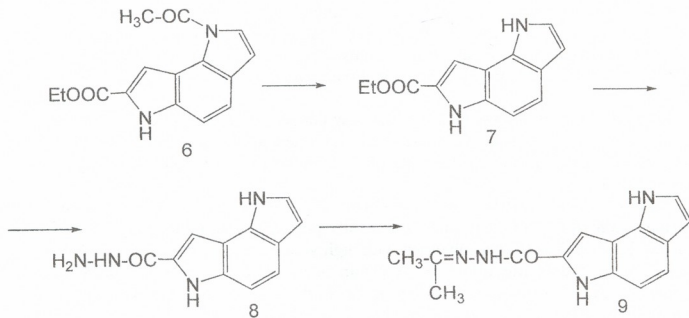
Formylation of 2,7-diethoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (1) was carried out by the Vilsmeier-Haak method at 75°C. Chromatographically pure 2,7-diethoxycarbonyl-3,8-diformyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (2) was obtained with high yield.

By boiling this dialdehyde dihydrazone (3) in acetic acid, it gives the respective bis-oxopyridazine (4), which during the reaction process is fully transformed into aromatic bis-enole - 2,9-dihydroxy-1H,8H-pyridazino-[4,5-b]-pyrrolo-[2',3'-e]-pyridazino-[4,5-b]-indole (5). Evidently, enole form (5) is more stable due to the existence of single, aromatic, condensed, penta-nuclei system. This reaction was performed in one stage, without isolation of intermediate dihydrazone (3).

Scheme 1



Scheme 2



In view of biological activity, chemistry of heterocyclic acids hydrazides and of their products contains very interesting information. The synthesis of pyrroloindole analogues was very interesting for us.

As a result of boiling during three hours in isopropanol of 1-acetyl-7-ethoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (6) with hydrazinehydrate was received 7-ethoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (7), hydrazinolysis was completed after five hours by producing 7-hydrazinocarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (8), which after dissolving in acetone gives easily the respective hydrazone (9) (Scheme 2). Structure of the synthesized compounds is determined using spectral methods. This information is given in the experimental part.

## Experimental Part

In order to control the reaction process, the quality of purity, and also for determining  $R_f$  was used "Silufol-254". For column chromatography as a sorbet was used silicagel with the size of particles 100-250 and 100-400  $\mu\text{m}$ .

Infrared spectra were written using the spectrometer "THERMO NIKOLET" AVATAR-370, with FTIR modifier. Ultraviolet spectra – using the spectrometer "SPECORD" and UV-VIS "VARIAN", CARRY 100, in ethanol. NMR  $^1\text{H}$  spectra are recorded using spectrometer "Brucker-400".

**2,7-Diethoxycarbonyl-3,8-diformyl-1H,6H-pyrrolo-[2,3-e]indole (2).** 3,74 ml (48 mmol) dimethylformamide is cooled at  $-5^\circ\text{C}$  and 1,09 ml (12 mmol)  $\text{POCl}_3$  is added in drops. The mixture is stirred at the room temperature during 45 minutes. The obtained solution is added to the solution of 0,6 g (2 mmol) compound (1) in 5 ml dimethylformamide. Is stirred at  $75^\circ\text{C}$  during 1,5 hour. After it is cooled, poured in 150 ml of icy water and diluted NaOH is added up to pH 10. The isolated sediments are filtered, washed with water up to neutral reaction and dried. Yield – 0,54 g (75%). It is purified with dimethylformamide by recrystallization. Yellow crystals.  $T_{\text{melt}}$  221-222 $^\circ\text{C}$ . IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , (KBr): 3317 (NH), 1705 (COOEt), 1651 (ald C=O), 2985 (aromat. CH), 2890 (CHO).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (dimethylsulfoxide),  $\delta$ : 13,05 (1H, c); 8,05 (4H, d); 7,36 (5H, d); 12,71 (6H, c); 10,91 (CHO, c); 10,59 (CHO, c); 4,41 ( $\text{CH}_2$ , k); 4,43 ( $\text{CH}_2$ , k); 1,35 ( $\text{CH}_3$ , t);  $J_{45}=7,2$  Hz.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (dimethylsulfoxide),  $\delta$ : 161,04; 160,76; 159,80; 159,60; 136,33; 134,30; 129,87; 129,67; 125,77; 119,31; 118,23; 112,94; 110,98; 110,78; 61,40; 60,33; 14,27; 14,16. Were found %: C 60,81; H 4,74; N 7,61; ( $M^++1$ ) 357.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ . Were calculated %: C 60,67; H 4,53; N 7,86; M 356,33.

**9-Dihydroxy-1H,8H-pyridazno[4,5-b]-pyrrolo-[2',3'-e]-pyridazino-[4,5-b]-indole (5).** To 0,27 g (0,75 mmol) dialdehyde (2) suspension in 20 ml acetic acid is added 0,15 g (3 mmol) hydrazinehydrate and is boiled during 3 hours. Is cooled and poured into 200 ml water. The isolated sediments are filtered, washed with water and dried. Yield – 0,21 g (96%). It purified by recrystallization from dimethylformamide. Yellow crystals.  $T_{\text{decomp.}} > 330^\circ\text{C}$ . IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , (KBr): 3410; 3124 (NH), 1638 (C=N), 2977 (aromat. CH), 2915 (N=CH).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (dimethylsulfoxide),  $\delta$ : 12,78 (1H, c); 7,82 (5H, d); 7,31 (6H, d); 7,62 (7H, d); 12,74 (8H, c); 8,69 (12H, c); 2,86 (OH, c); 2,72 (OH, k);  $J_{67}=7,2$  Hz.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (dimethylsulfoxide),  $\delta$ : 133,72; 133,41; 129,74; 128,74; 126,27; 123,58; 121,45; 120,82; 119,22; 116,81; 116,34; 114,79; 113,49; 113,22; Were found %: C 57,58; H 2,71; N 28,79.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$ . Were calculated %: C 57,54; H 2,76; N 28,76. M 292,25.

**7-Ethoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (7).** To 0,15 g (0,56 mmol) 1-acetyl-7-ethoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (6) solution in 50 ml isopropanol is added to 1 ml hydrazinehydrate, is boiled during 3 hours, cooled and diluted with 10 ml water. The isolated sediments are filtered, washed with water up to the neutral reaction and dried. Yield – 0,1 g (78%). Is purified using the chromatographic column. Eluent benzol-ester, (5:1).  $T_{\text{melt}}$  214-215 $^\circ\text{C}$ .  $R_f$  0,65 (benzol-acetone, 3:1). IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , (KBr): 3325, 3387 (NH), 1676 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (dimethylsulfoxide),  $\delta$ : 11,40 (1H, c); 7,16 (2H, d); 6,45 (3H, d); 7,11

(4H, d); 7,42 (5H, d); 11,83 (6H, c); 7,35 (8H, c); 4,34 (CH<sub>2</sub>, k); 1,34 (CH<sub>3</sub>, t); J<sub>23</sub>=3,0, J<sub>45</sub>=8,8 Hz. Was found: M<sup>+</sup> 228. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Was calculated: M 228,25.

**1,6-Pyrrolo[2,3-e]indole-7-il-carbhydrazone of acetone (9).** To 0,1 g (0,37 mmol) 1-acetyl-7ethoxycarbonyl-1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole (6) solution in 50 ml isopropanol is added 1 ml hydrazinehydrate, is boiled during 5 hours, cooled and diluted with 10 ml water. The isolated sediments are filtered, washed with water up to the neutral reaction and dried. 0,06 g (76%) 1H,6H-pyrrolo[2,3-e]indole-7-il-carboxyllix acid hydrazide (8) is obtained. This sediment is dissolved in 3 ml acetone, is left during 1 hour, the excess acetone is evaporated. 0,04 g (43%) hydrazone 9 is obtained. Is purified in the chromatographic column. Eluent benzol-acetone, (5:1). T<sub>melt.</sub> 227-228°C. R<sub>f</sub> 0,19 (benzol-acetone, 2:1). IR spectrum, ν, cm<sup>-1</sup>, (KBr): 3220, 3340, 3430 (NH), 1680 (C=O). <sup>1</sup>H NMR spectrum (dimethylsulfoxide), δ: 11,40 (1H, c); 7,02 (2H, d); 6,52 (3H, d); 7,08 (4H, d); 7,45 (5H, d); 11,65 (6H, c); 7,32 (8H, c); 10,30 (CONH, c); 1,98 (CH<sub>3</sub>, c); J<sub>23</sub>=2,8; J<sub>45</sub>=8,6 Hz. Was found: M<sup>+</sup> 254. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Was calculated: M 254,29.

Financial support from the Georgian ministry of education and science (project # 94), National Science Foundation (Grant #GNSF/ST07/4-181) and the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged. We also want to thank the Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) for supporting the partnership and the exchange program between Ivane Javakhishvili Tbilisi State University and Saarland University.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Samsoniya Sh. A., Targamadze N.L., Suvorov N.N.* Russian Chemical Reviews. 1994, v. 63, № 10, p. 815-832.
2. *Chikvaide I.Sh., Samsoniya Sh.A., Lomadze N.Sh., Targamadze N.L., Salia Z.E.* Khim. Geterotsikl. Soedin. (Russ), 2000, № 12, c.1656-1660.
3. *Samsoniya Sh.A., Targamadze N.L., Kozik T.A., Suvorov N.N.* Chemistry of Heterocyclic Compounds (Russ), 1982, № 2, p. 206-211.
4. *Samsoniya Sh.A., Kadzhrishvili D.O., Gordeev E.N., Zhigachev V.E., Kurkovskaya N.L., Suvorov N.N.* Chemistry of Heterocyclic Compounds (Russ), 1982, № 4, p. 504-507.
5. *Samsoniya Sh.A., Dolidze S.V., Targamadze N.L., Suvorov N.N.* Zh. Org. Khim. (Russ), 1983, v.19, № 2, p. 441-444.
6. *Samsoniya Sh.A., Targamadze N.L., Suvorov N.N. et al.* Khim. Geterotsikl. Soedin. (Russ), 1977, № 7, p. 938-944. Chemistry of Heterocyclic Compounds (Engl. Transl.), 1977, v.13, N7, p. 757-763.
7. *Suvorov N.N., Samsoniya Sh.A., Targamadze N.L., Gverdsiteli I.M.* Autor Certificate (USSR) № 674421.
8. *Holden Kennet G.* U.S. patent, 35 19592, 19700707.
9. *El-Gendy A.A., El-Banna H.A.* Arch. Pharm. Rezearch, 2002, v. 24, № 1, p.21-26.
10. *Palluotto F., Campagna F., Carotti A.* Farmaco, 2002, v. 57, № 1, p. 63-69.
11. *Monge A., Parrado P., Font M., Fernandez-Alvarez E.* J. Med. Chem., 1987, v. 30, № 6, p. 1029-1035.
12. *Font M., Menge A., Cuar-tero A., Ellorage A.* Eur. J. Med. Chem., 1995, v. 30, p. 963-971.
13. *Molina A., Vaquero I.I., Garcia-Navio I.G., et all.* J. Org. Chem., 1999 v. 64, № 11, p.3907-3915.

**პიროლოინდოლების ზოგიერთი ბარღბმნა.  
1H,6H-პიროლო[2,3-ე]ინდოლის ახალი ნაწარმების სინთეზი**

ნანა თარგამაძე, ნინო სამსონია, დალი ყაჯრიშვილი,  
იოსებ ჩიკვაძე, შოთა სამსონია, ალექსანდრე ვესკეტი\*, ული კაცმაიერი\*

*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
\*საარბრუკენის უნივერსიტეტი, გერმანია*

**რეზიუმე**

ახალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების ძიების მიზნით 2,7-დიეთოქსიკარბონილ-1H,6H-პიროლო[2,3-ე]ინდოლის ფორმილირებით ვილსმაიერ-ჰააკის მეთოდით მიღებული პრომატოვ-რაფიულად სუფთა 2,7-დიეთოქსიკარბონილ-3,8-დიფორმილ-1H,6H-პიროლო[2,3-ე]ინდოლი. ეს დიადეჰილი ჰიდრაზინჰიდრატთან ურთიერთქმედებით მდულარე მმარმეავაში იძლევა შესაბამის ბის-ოქსოპირიდაზინს, რომელიც, რეაქციის მსვლელობისას, გარდაიქმნება არომატულ ბის-ენოლად – 2,9-დიჰიდროქსი-1H,8H-პირიდაზინო[4,5-ბ]პიროლო[2',3'-ე]პირიდაზინო[4,5-ბ]ინდოლად. სინთეზირებული 1H,6H-პიროლო[2,3-ე]ინდოლ-7-ილ-კარბონმეავას ჰიდრაზინი და შესაბამისი ჰიდრაზონი. სინთეზირებული ნაერთების აღნაგობა დადგენილია სპექტრული მეთოდებით.

**НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРРОЛОИНДОЛОВ.  
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1H,6H-ПИРРОЛО[2,3-е]ИНДОЛА**

Н.Л.Таргамадзе, Н.Ш.Самсония, Д.О.Каджришвили, И.Ш.Чикваидзе, Ш.А.Самсония,  
Александр Векэт\*, Ули Кацмайер\*

*Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавахишвили  
\*Саарбрукенский университет, Германия*

С целью поиска новых биологически активных соединений формилированием 2,7-диэтоксикарбонил-1H,6H-пирроло[2,3-е]индола по Вильсмейеру-Хааку получен хроматографически чистый 2,7-диэтоксикарбонил-3,8-диформил-1H,6H-пирроло[2,3-е]индол. При взаимодействии этого диальдегида с гидразингидратом в кипящей уксусной кислоте образуется бис-оксопиридазин, который в ходе реакции превращается в ароматический бис-енол – 2,9-дигидрокси-1H,8H-пиридазино[4,5-б]пирроло[2',3'-е]пиридазино[4,5-б]индол. Синтезированы гидразид 1H,6H-пирроло[2,3-е]индол-7-ил-карбонической кислоты и соответствующий гидразон ацетона. Строение синтезированных соединений установлено спектральными методами.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

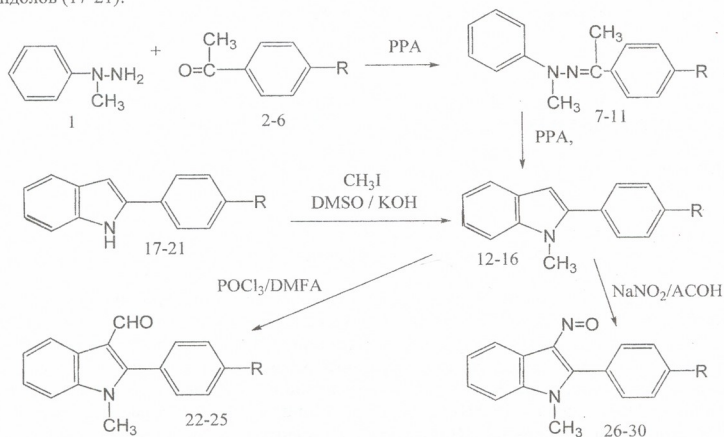
СИНТЕЗ НОВЫХ ФОРМИЛ- И НИТРОЗОПРОИЗВОДНЫХ 2-ФЕНИЛИНДОЛА

Ш.А.Самсония, А.М.Магеррамов\*, Н.Л.Таргамадзе,  
Н.Ш.Самсония, Э.А.Мумладзе, И.Ш.Чикваидзе

*Тбилисский государственный университет им. Иване Джавахишвили*  
*\*Бакинский государственный университет*

Многие производные 2-фенилиндола обладают разнообразными полезными свойствами [1]. Некоторые из них успешно применяются в медицине и технике в виде субстанций различного назначения [1,2]. Ранее нами синтезирован ряд производных 2-фенилиндола, которые проявили противомикробную и антибактериальную активность [3-6].

Настоящая работа проведена с целью синтеза новых производных этого ряда. Синтезы осуществлены по двум направлениям: 1) индолизация смеси N-метилфенилгидразина (1) и производного ацетофенона (2-6) в полифосфорной кислоте (PPA) и 2) N-метилирование в суперосновной среде (DMSO/KOH) описанных нами ранее [3,5] 2-фенилиндолов (17-21):



2,7,12,17,22,26 R=H; 3,8,13,18,23,27 R=Br; 4,9,14,19,24,28 R=OCH<sub>3</sub>;

5,10,15,20,25,29 R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 6,11,16,21,30 R=NO<sub>2</sub>

Примечательно, что оптимальная температура реакции индолизации зависит от электронной природы заместителей, в частности, самая высокая температура характерна для реакции индолизации гидразона незамещенного ацетофенона (7), тогда как гидразон (11), содержащий сильную акцепторную группу (NO<sub>2</sub>) индолизуется при самой низкой температуре (см. таблицу 1). Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду N-незаме-

შენნის ფენილჰიკრძონის (17-21). ჲოხი N-მეტილარილინდოლის (12-16) რვედენი ჲ ტაბ-ლიე 1.

ტაბ. 1. ფიკიკო-ხიმიკესიე სპეკტრალნიე დანიე სეიენიე 13-16 ი 22-30

სეიენიე	ტპლ. °C, R <sub>f</sub> *	ჲოხი, %	სპეკტრე				ბრუტო ფორმულა	
			იკ-, ν, სმ <sup>-1</sup>	უფ, λ <sub>მკს</sub> , ნმ, (lge)	<sup>1</sup> ნ რმრ			M <sup>+</sup>
					δ, მ.დ.	J, გუ		
1	2	3	4	5	7	6	8	
13	114-115; 0,61 <sup>a</sup>	82; 80	3047-3050 (CH არომ.); 2931 (NCH <sub>3</sub> )	221(4,52); 242(4,35); 303(4,38)	6,60(3H,c);7,57(4H,d);7,08 (5H,τ); 7,20(6H,τ); 7,49(7H,დ);7,70(აH,დ); 7,56(ბH,დ);3,74(NCH <sub>3</sub> ,c)	J <sub>45</sub> =7,52, J <sub>6</sub> =8,4, J <sub>მ</sub> =1,36	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NBr 287/285	
14	118-119; 0,46 <sup>b</sup>	75; 80	3055(CH არომ); 2931 (NCH <sub>3</sub> ); 2838 (OCH <sub>3</sub> )	210(4,45); 242(4,47); 298(4,47)	6,48(3H,c);7,53(4H,დ);7,05 (5H,τ); 7,16(6H,τ); 7,46(7H,დ);7,52(აH,დ); 7,07(ბH,დ); 3,83(OCH <sub>3</sub> ,c); 3,72 (NCH <sub>3</sub> ,c);	J <sub>6</sub> =8,4 J <sub>აბ</sub> =8,8	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO 237	
15	149-150; 0,50 <sup>a</sup>	85; 80	3054,3034 (CH არომ); 2946 (NCH <sub>3</sub> )	223(4,43); 257(4,38); 309(4,45)	6,69(3H,c); 7,64(4H,დ); 7,15(5H,τ); 7,27(6H,τ); 7,57(7H,დ);7,87(აH,დ); 7,75(ბH,დ);7,81(ა'H,დ);7,5 6(ბ'H,τ); 7,45(ც'H,τ); 3,85(NCH <sub>3</sub> ,c)	J <sub>6</sub> =8,0; J <sub>აბ</sub> =7,6,	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N 283	
16	170-171; 0,38 <sup>b</sup>	85; 70	3054,3004 (CH არომ); 1512,1342 (NO <sub>2</sub> ); 2931(NCH <sub>3</sub> )	208(4,41); 220(4,48); 268(4,08); 369(4,10)	6,82(3H,c);7,63(4H,დ); 7,11(5H,τ);7,26(6H,τ); 7,56(7H, დ); 7,91 (აH, დ); 8,35(ბH,დ); 3,82(NCH <sub>3</sub> ,c)	J <sub>6</sub> =7,88, J <sub>აბ</sub> =6,92, J <sub>მ</sub> =1	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 252	
22	123-124; 0,33 <sup>a</sup>	66 -	3047(სნარო მ); 1644 (C=O);2815 (CHO);2940 (NCH <sub>3</sub> )	210 (4,63); 260 (4,40); 300 (4,13)	8,23(4H, დ);7,32(5H,τ); 7,38(6H, τ); 7,61-7,68 (7H,phH, მ); 9,62(CHO, ც); 3,70(NCH <sub>3</sub> , c)	J <sub>6</sub> =7,48, J <sub>მ</sub> =1,36	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO 235	
23	157-158 0,40 <sup>a</sup>	65 -	3055(არომ); 1650(C=O); 2823(CHO); 2923 (NCH <sub>3</sub> )	210 (4,55); 260 (4,37); 310 (4,08);	8,23(4H,დ);7,39(5H,დτ); 7,33 (6H, τ); 7,68(7H,დ); 7,83(აH,დ);7,64(ბH,დ); 9,62(CHO,c); 3,70(NCH <sub>3</sub> ,c)	J <sub>6</sub> =7,48, J <sub>აბ</sub> =8,8, J <sub>მ</sub> =1,32	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N0Br 315/313	
24	140-141; 0,42 <sup>f</sup>	60 -	3055 (CH არომ); 1635 (C=O); 2838(CHO); 2946(OCH <sub>3</sub> ) 2993(NCH <sub>3</sub> )	210 (4,53); 260 (4,50); 315 (4,21)	8,21(4H,დდ);7,30(5H,τ); 7,36(6H,τ);7,64(7H,დდ); 7,60(აH,დ);7,17(ბH,დ); 9,61(CHO,c);3,69 (NCH <sub>3</sub> ,c); 3,88(OCH <sub>3</sub> , c)	J <sub>6</sub> =8,0, J <sub>აბ</sub> =8,8, J <sub>მ</sub> =1,36	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> 265	

1	2	3	4	5	7	6	8
25	175-176; 0,43 <sup>b</sup>	70	3054(CH არომ); 1645 (C=O); 2831(CHO); 2931 (NCH <sub>3</sub> )	210 (4,59); 260 (4,33); 312 (4,06)	8,36(4H,დ);7,45(5H,τ);7,51 (6H,τ); 7,80(7H, დ); 8,02(aH, დ);7,88(bH, დ);7,91(a'H, დ);7,64(b'H, τ);7,65 (c'H,);9,80(CHO, c);3,85(NCH <sub>3</sub> , c)	J <sub>o</sub> =8,0, J <sub>ab</sub> =8,0	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> NO  311
26	137-140; 0,64 <sup>г</sup>	96	3055 (CH არომ); 1497(N=O); 2924(NCH <sub>3</sub> )	205 (4,30); 272 (4,21); 368 (4,04)	8,12(4H,დ);7,44(5H,τ); 7,47(6H,τ);7,74(7H,დ); 7,96(aH,დ);7,65-7,70 (bH,CH,მ); 3,89(NCH <sub>3</sub> , c)	J <sub>o</sub> =8,4, J <sub>m</sub> =1,76	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O  236
27	197-200; 0,38 <sup>b</sup>	95	3070(CH არომ); 1490(N=O); 2923(NCH <sub>3</sub> )	208 (4,26); 274 (4,28); 368 (4,02)	8,80(4H, დ დ);7,93(5H, τ); 8,00 (6H,τ);8,34(7H, დ დ); 7,98 (aH,დ); 7,92(bH, დ);3,96(NCH <sub>3</sub> , c)	J <sub>o</sub> =8,4, J <sub>m</sub> =2,2	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OBr  316/314
28	206-208; 0,56 <sup>b</sup>	80	3055(CH არომ); 1497(N=O); 2924(NCH <sub>3</sub> )	206 (4,51); 235 (4,11); 278 (4,37); 371(4,15)	8,12(4H,დ);7,39(5H,τ); 7,45(6H,τ);7,70(7H,დ); 7,22(aH,დ);7,92(bH,დ); 3,89(NCH <sub>3</sub> , c);3,90 (OCH <sub>3</sub> ,c)	J <sub>o</sub> =7,96,, J <sub>m</sub> =1,8	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  266
29	206-208; 0,56 <sup>b</sup>	85	3062(CH არომ); 1458(N=O); 2939(NCH <sub>3</sub> )	210(4,64); 283 (4,65); 371 (4,33)	8,21(4H,დ); 7,51-7,58 (5H,6H, c'H, მ); 7,82(7H, დ); 8,14(aH, დ); 7,90 (bH, დ); 8,03(a'H,დ); 7,62 (b'H, τ); 4,02(NCH <sub>3</sub> , c)	J <sub>o</sub> =8,4, J <sub>m</sub> =1,76	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O  312
30	212-213; 0,42 <sup>b</sup>	95	3093(CH არომ); 1465(N=O); 2923(NCH <sub>3</sub> )	210(4,79); 260 (4,27); 313(4,05); 371 (4,13)	8,10(4H,დ);7,47(5H,τ);7,5 0(6H,τ);7,78(7H,დ); 8,27(aH,დ);8,48(bH,დ); 3,92(NCH <sub>3</sub> , c)	J <sub>o</sub> =7,2, J <sub>ab</sub> =8,8, J <sub>m</sub> =1,32	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>  281

\* система для определения R<sub>f</sub>: а – гексан-бензол, 3:1; б – бензол-гексан, 1:1; в – бензол, г – бензол-эфир, 5:1.

Формилирование и нитрозирование N-метилпроизводных арилиндолов (12-16) проведено в условиях, описанных для индола [7]. Исключение составляет реакция формилирования N-метил-2-п-нитрофенилиндола (16), которая, подобно N-незамещенного аналога (21), не протекает до 80°C, а при дальнейшем нагревании реакционная смесь полностью осмольется.

Данные элементного анализа синтезированных соединений 13-16 и 22-30 хорошо согласуются с расчетными. Физико-химические и спектральные данные этих веществ приведены в таблице.

**Экспериментальная часть.** Контроль за ходом реакций, чистотой соединений, а также определение значений R<sub>f</sub> проводили на пластинках "Silufol-254". Для колоночной хроматографии в качестве сорбента применяли силикагель с размерами частиц 100-250 и 100-400 мкм.

Инфракрасные спектры записаны на спектрометре "THERMO NIKOLET" AVATAR-370, с FTIR преобразователем. Ультрафиолетовые спектры – на спектрофотометрах "SPECORD" и UV – VIS "VARIAN", CARRY 100, в этаноле. Спектры ЯМР-<sup>1</sup>H записаны на спектрофотометре "Brucker-400".

N-метилфенилгидразин (1) синтезирован по описанной методике [8].

**N-მეთილ-2-არილინდოლი (12-16). Метод А.** Смесь 1г ммоль N-метилфенилгидразина (1), 10 ммоль производного ацетофенона (2-6) и 20-30 г полифосфорной кислоты осторожно нагревают и перемешивают при соответствующей (см. табл.) температуре в течение 20-25 мин. Охлаждают и тонкой струей, при перемешивании, выливают в 200 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают на колонке.

**Метод Б.** К суспензии 40 ммоль КОН в 100-150 мл в диметилформамида прибавляют раствор 10 ммоль 2-фенилиндола (17-21) в 30 мл диметилформамида, перемешивают при 20-25<sup>0</sup>С в течение 1 часа, прибавляют 20 ммоль (2,84 г, 2,12 мл) метилиодида, перемешивают при той же температуре в течение 2 часов и разбавляют 700-750 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Очищают на колонке.

**3-Формил-N-метил-2-арилинодоли (22-25).** 1,55 мл. (20 ммоль) диметилформамида охлаждают до -5<sup>0</sup>С, при перемешивании прикапывают 0,44 мл POCl<sub>3</sub> и перемешивают 20-25<sup>0</sup>С в течение 0,5-1 часа. Затем охлаждают до -5<sup>0</sup>С, при перемешивании прикапывают раствор 1 ммоль N-метил-2-арилиндола (12-16) в 1-2 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 40-45<sup>0</sup>С и перемешивают в течение 1 часа, опять охлаждают до 0<sup>0</sup>С, выливают на 100 г колотого льда и подщелачивают до pH 10-12. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до pH 7, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

**3-Нитрозо-N-метил-2-арилинодоли (26-30).** К раствору 1 ммоль N-метил-2-арилиндола (12-16) в 25 мл уксусной кислоты при 25-30<sup>0</sup>С мелкими порциями присыпают растертый NaNO<sub>2</sub> и перемешивают в течение 1 часа, разбавляют 200 мл холодной воды и насыщают безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до прекращения выделения зеленого осадка. Осадок отфильтровывают. Маточный раствор нейтрализуют раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Выпавший осадок зеленого цвета отфильтровывают, осадки объединяют, промывают водой до pH 7 и сушат.

Данный проект осуществлен при финансовой поддержке национального научного фонда Грузии (*Грант № GNSF/STO/74-181*). Любая мысль, изложенная в данной публикации принадлежит авторам. Выражаем благодарность службе академического обмена гурмании (DAAD) за поддержку сотрудничества и программы обмена между Тбилиским государственным университетом им. Иване Джавахишвили и университетом Заарланда (Германия).

## რეფერენსები – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Samsoniya Sh.A., Chikvaidze I.Sh., Narindoshvili. Selected methods for synthesis and modification of heterocycles, Kartsev V.G., Ed., Moscow: IBS Press, 2004, vol. 3, pp. 219-259 (Обзор).
2. Mikami K., Matsumoro Y., Shiono T. Sci. Synthesis, 2003, No 2, p. 457.
3. Чикваидзе И.Ш., Мумладзе Э.А., Самсония Ш.А., Суворов Н.Н. Хим. фарм. журнал, 1994, т. 28, № 10, с. 47.
4. Чикваидзе И.Ш., Мегрелишвили Н.Ш., Самсония Ш.А., Суворов Н.Н. Хим. фарм. журнал, 1998, т. 32, № 1, с. 30.
5. Самсония Ш.А., Чикваидзе И.Ш., Нариндошвили Т.Г., Суворов Н.Н. Химия гетероциклич. соед., 2001, №7, с. 899.
6. Чикваидзе И.Ш., Самсония Ш.А., Нариндошвили Т.Г. Химия гетероциклич. соед, 2004, № 4, с. 524.
7. Жунгетиу Г.И., Будылин В.А., Кост А.Н. Препаративная химия индола. Кишинев: Штиинца, 1975, 263 с.
8. Синтезы органических препаратов. Под. ред. А.Ф.Платэ. Москва: ИЛ, 1949, Сб. 2, с.337.



## 2-ფენილინდოლის ახალი ფორმილ- და ნიტროზონაწარმების სინთეზი

შოთა სამსონია, აბელ მაგერამოვი\*, ნანა თარგამაძე,  
ნინო სამსონია, ეთერი მუმლაძე, იოსებ ჩიკვაიძე

*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
\*ბაქოს სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

### რეზიუმე

მიღებულია N-მეთილ-2-ფენილინდოლის ახალი ნაწარმები. სინთეზები განხორციელებულია ორი გზით: 1) N-მეთილფენილჰიდრაზინისა და აცეტოფენონის ნაწარმის ნარევის გაცხელებით პოლიფოსფორმჟავაში და 2) ადრე აღწერილი 2-ფენილინდოლების N-მეთილირებით სუპერფუძე არეში (DMSO/KOH). ამ რიგის ნაერთების ფორმულირებით და ნიტროზირებით მიღებულია შესაბამისი β-ჩანაცვლებული ნაწარმები, რომელთა აღნაგობა დადასტურებულია სპექტრული მეთოდებით.

### SYNTHESIS OF NEW FORMYL- AND NYTROZO-DERIVATIVES OF 2-PHENYLINDOLE

Shota A. Samsoniya, Abel M. Maharramov\*, Nana L. Targamadze, Nino Sh. Samsonia,  
Eteri A. Mumladze, Ioseb Sh. Chikvaidze

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University  
\*Baku State University*

### SUMMARY

The new derivatives of N-methyl-2-phenyl-indoles were obtained. The synthesis was carried out in two ways: 1) The mixture of N-methylphenylhydrazine and acetophenone derivatives was heated in polyphosphoric acid and 2) by N-methylation of formly described 2-phenylindole in superbase solution (DMSO/KOH). By phormylation and nitrosation of such type of compounds were obtained correspondant β-substituted products, structure of which was established using spectral methods.

The designated project has been fulfilled by financial support of the Georgia National Science Foundation (Grant #GNSF/ST07/4-181). Any idea in this publication is passed by the author and may not represent the opinion of the Georgia National Science Foundation itself. We also want to thank the DAAD (Deutsche Akademische Austauschdienst) for supporting the partnership and the exchange program between the Ivane Javakhishvili-University in Tbilissi and the Saarland University.

**ანტიჰელმინთური აქტიურობის მქონე ახალი ტიპის ადამანტანშემცველი ანილიდები და ნიტროანილიდები: სინთეზი, თვისებები და გამოყენება**

ხათუნა ბარბაქაძე, დავით ზურაბიშვილი, მედეა ლომიძე, იური სადათერაშვილი, თეა ლობჯანიძე, ნოდარ ლევიშვილი

*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
საქართველოს სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტი*

**1. შესავალი**

დღეისთვის აქტუალურ პრობლემად რჩება განსაკუთრებით საშიში ჰელმინთოზებით (ექი-ნოკოვზი, ტრიქინელოზი, ფასციოლოზი და სხვ.) დაავადებული მოსახლეობის მკურნალობა [1-3]. ფასციოლას ბიოლოგიური თვისებები, შუალედური მასპინძლების (მოლუსკების) ფართო გავრცელება, პარაზიტის ლავრული სტადიის განვითარებისათვის ოპტიმალური პირობები იწვევენ ფასციოლოზის ფართო გავრცელებას საქართველოს სხვადასხვა რეგიონში.

სავეტერინარო და სამედიცინო პრაქტიკაში ცხოველთა და ადამიანთა დეჰელმენტი-ზაციისათვის გამოიყენება საინტერესო სტრუქტურის მქონე ფართო სპექტრის სხვადასხვა ანტჰელმინთური პრეპარატები, მათ შორის ფასციოლოციდებიც (ჰექსიქოლი, აცემიდოფენი და ა.შ.), თუმცა ხანგრძლივი გამოყენებისას მაღალეფექტური პრეპარატებიც კი თანდათან კარგავენ თავის ეფექტურობას, ვინაიდან ჰელმინთები თანდათან ეჩვევიან მათ [4, 5].

უკანასკნელ წლებში აღმოჩენილი ანტჰელმინთები მიღებულ იქნა ანტჰელმინთური აქტიურობის მქონე ცნობილი ნაერთების მოდიფიკაციის და მიღებული ქიმიური ნაერთების ახალი კლასის შესწავლის გზით. ამიოფენოლის და სალიცილანილიდების ნაწარმების შესწავლამ მიგვიყვანა მაღალეფექტური ანტჰელმინთების დიდი ჯგუფის შექმნამდე [5]. საყურადღებოა ის ფაქტიც, რომ უკანასკნელ წლებში განხორციელებული კვლევების პროცესში მოხერხდა არსებულთან შედარებით კიდევ უფრო მაღალეფექტური პრეპარატების მიღება. მიმდინარეობს არსებული სტრუქტურების მოდიფიკაცია პრეპარატების გვერდითი მოქმედების შემცირების მიზნითაც, კერძოდ, ტერატოგენული და ემბრიოტოქსიკური თვისებების ელმინირების მიზნით [5,6], და რაც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, ხანგრძ-ლივი (მრავალჯერადი) გამოყენების შემთხვევაში მათი მოქმედებისადმი ორგანიზმის შეჩვევის ნიველირების თვალსაზრისით.

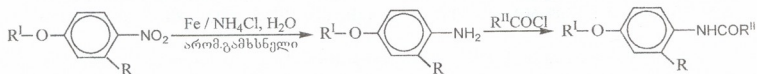
დღეისათვის არსებული ანტჰელმინთური პრეპარატები იმპორტული და ძვირად-ღირებულია, ხოლო ამ ტიპის სამამულო ქიმიოთერაპევტულ საშუალებებს საქართველო არ ფლობს. ამიტომ ახალი, შედარებით ხელმისაწვდომი და მაღალი აქტიურობის მქონე ანტჰელმინთების ძიება და მიღება აქტუალური ამოცანაა და გააჩნია როგორც სამეცნიერო, ისე პრაქტიკული მნიშვნელობა.

**2. ძირითადი შედეგები და მათი განსჯა****2.1. ბიოაქტიური ნაერთების სინთეზი**

კვლევის მიზნიდან გამომდინარე, ჩავატარეთ ზოგიერთი ადამანტანშემცველი ანილიდისა და ნიტროანილიდის სინთეზი და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებისა და ანტჰელმინთური აქტიურობის შესწავლა.

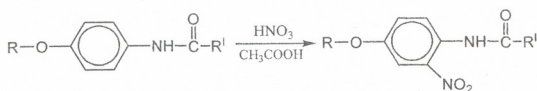
ანილიდები სინთეზირებულ იქნა შესაბამისი ნიტრონაწარმების აღდგენით სხვადასხვა მეთოდით – მოლეკულური წყალბადით, რენეს ნიკელის თანაობისას, მშრალ ეთანოლში და ეთილაცეტატში, ორფაზიან სისტემაში [Fe : NH<sub>4</sub>Cl : H<sub>2</sub>O : არომატული გამხსნელი (ბენზოლი, ტოლუოლი, ქსილოლი); Fe : CH<sub>3</sub>COOH : CH<sub>3</sub>OH] და მიღებული ამინების გამოყოფის

გარეშე, კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებით ან ქლორანჰიდრიდებით აცილირებით, ფუძე ბუნების ნივთიერების თანაობისას (ტრიეთილამინი, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ან CH<sub>3</sub>COONa):



R = H; R<sup>I</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>II</sup> = 1-Ad (I); R<sup>I</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>II</sup> = 1-Ad (II); R<sup>I</sup> = 1-Ad, R<sup>II</sup> = CH<sub>3</sub> (III);

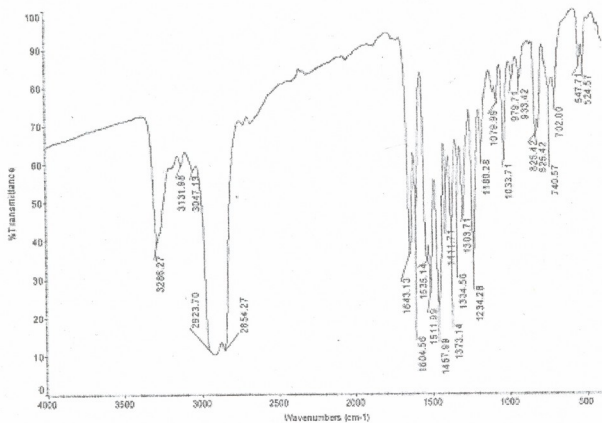
R<sup>I</sup> = 1-Ad, R<sup>II</sup> = Ph (IV); R<sup>I</sup> = 1-Ad, R<sup>II</sup> = CH<sub>2</sub>Ph (V); R = Cl, R<sup>I</sup> = *y*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>II</sup> = 1-Ad (VI).



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>I</sup> = Ad

სქემა 1. ზოგიერთი ადამანტანშემცველი ანილიდისა და ნიტროანილიდის სინთეზი

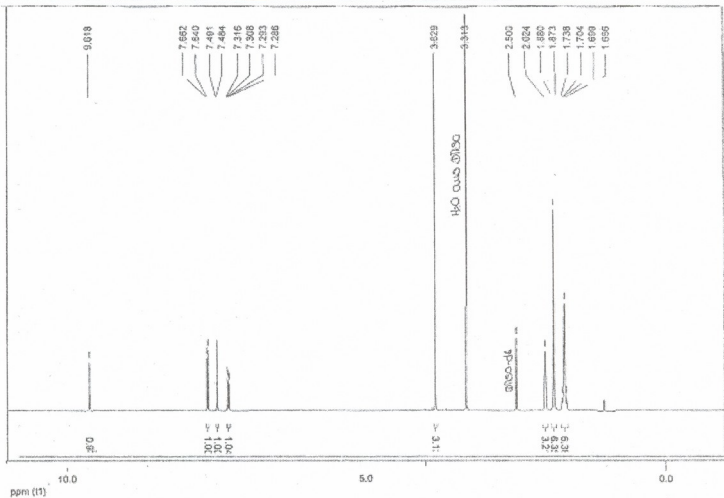
მიღებული ნაერთების აგებულება დავაღვინეთ O<sup>ν</sup> და ბმრ სპექტრების მონაცემების საფუძველზე (ნახაზები 1ა, 1ბ, 2ა და 2ბ).



ნახაზი 1ა. 4-მეთოქსი(1-ადამანტოილ)ანილიდის O<sup>ν</sup> სპექტრი







ნაზაზი 2ბ. 4-მეთოქსი(1-ადამანტილი)-2-ნიტროანილიდის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრი

ნაერთების ინდივიდუალობა განსაზღვრულ იქნა ქრომატოგრაფიულ ფირფიტებზე Silufol UV-254. მიღებული ნაერთების (1) 0V სპექტრებში შეინიშნება შემდეგი ჯგუფების მასასიათებელი შთანთქმის ზოლები: N-H 3430-3130 სმ<sup>-1</sup>, C-H არომატული ბირთვის - 3120-3030 სმ<sup>-1</sup>, C-H ადამანტილის 2910-2830 სმ<sup>-1</sup>, >C=O კარბონილის - 1670-1640 სმ<sup>-1</sup>, დეფორმაციული N-H, C-N 1540-1500 სმ<sup>-1</sup> და 1360-1330 სმ<sup>-1</sup>, C-NO<sub>2</sub> ნიტრო-ჯგუფის - 1330-1350 სმ<sup>-1</sup>, C-O-C როულეთერული ჯგუფის - 1270-1230 სმ<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H ბმრ (DMSO-D<sub>6</sub>): δ = 8.95 (s, 1 H), NH - 7.52 (d, J = 9.1 Hz, 2 H), 6.84 (d, J = 9.1 Hz, 2 H), Adamantane -3.71 (s, 3 H), 2.01 (s, 3 H), 1.89 (m, 6 H), 1.70 (s, 6 H).

<sup>13</sup>C ბმრ (DMSO-D<sub>6</sub>): δ = 175.4, 155.0, 132.3, 121.8, 113.4, 55.0, 40.6, 38.3, 36.0, 27.6.

სინთეზირებული ნაერთები წყალში უხსნადი, მდგრადი, თეთრი ფერის ფხვნილებია. ისინი კარგად იხსნებიან ქლოროფორმში, დიმეთილფორამიდში, აცეტონში, ეთანოლში და პრაქტიკულად უხსნადებია ნ-ჰექსანში.

2.2. ბიოაქტიური თვისებების შესწავლა

მიღებული ნაერთების ბაზაზე მომზადებულ იქნა სუფთა ნიმუშები ანილიდების ჯგუფიდან: GZ-042, 052, 067, 068, 069, 072 ლაბორატორიულ ცხოველებზე მათი ანტიპროლიფერაციული აქტიურობის შესწავლის და პერსპექტიული ნაერთების გამოვლენის მიზნით სასოფლო-სამეურნეო ცხოველებისათვის თერაპევტული დოზების ეფექტურობის შემდგომი კვლევებისათვის.

საკვლევი ნაერთების ფასციოლოციდურ აქტიურობას ვსწავლობდით ხელოვნურად ინვაზირებულ საცდელ ცხოველებზე (თეთრი ვირთაგვეები), წონით 65-დან 300გ-მდე, რომელთაც ვასნებოვნებდით ადელოსკარიებით *Fasciola hepatica* 10-დან 45ეკზ-მდე სულზე. სულ ინვაზირებულ იქნა 107 სული. დასნებოვნებიდან 13-60 დღის შემდეგ ვირთაგვეებს

ვწინდით და ანალოგების პრინციპით ვყოფდით საცდელ და საკონტროლო ჯგუფებად – თითოეულში 3-5 სული. ნაერთების ცალკეულ დოზას საცდელ ვირთაგებს გაძლედილ სუსპენზიის სახით ან თავისუფლად (პირდაპირ) ზაჭოს პასტის ფორმით. ცხოველთა საკონტროლო ჯგუფს არ ვაინვაზირებდით. შედეგებს ვსაზღვრავდით პრეპარატების მიცემიდან 10-30დღის შემდეგ გაკვეთის მეთოდით და შინაგანი ორგანოების გამოკვლევის მეშვეობით. მიღებული მონაცემების საკონტროლოსთან შედარების შემდეგ ვსაზღვრავდით საკვლევი ნაერთების ექსტენს- და ინტენს-ეფექტურობას (მე და იმ).

კვლევის პირველ ეტაპზე ვაზორცივლებდით ვირთაგების ექსპერიმენტულ ინვაზიას ფასციოლების ზრდასრული ფორმების მეშვეობით. დასნებოვნებიდან 35-60 დღის შემდეგ ყველა საცდელ ჯგუფში ჰელმინთოვოსკოპიის მეთოდით გამოვლენილ იქნა ფასციოლების კვერცხები.

სინთეზირებულმა ახალმა ნაერთებმა, დოზით 65, 150 და 200 მგ/კგ ცოცხალ წონაზე, სუსპენზიის სახით მიცემის შემთხვევაში აჩვენა საკმაოდ მაღალი აქტიურობა (ცხრილი 1). მათ IE შეადგინა 61,5, 76,9 და 100%. GZ-052 უფრო ეფექტური აღმოჩნდა ბოლუსის სახით პერორალურად მიცემის დროს: მე – 75%, იმ – 90,4%. ამავე ფორმით პრეპარატის მიცემისას ნაერთებმა GZ-067, 068 და 069 დოზით 65მგ/კგ-ზე აჩვენეს იმ შესაბამისად: 37,7, 56,6 და 75,4%. GZ-052, 072 და ფენაცეტინის სუსპენზიის სახით მიცემისას (დოზით 150მგ/კგ-ზე) დასნებოვნებიდან 13, 20 და 25-ე დღის შემდეგ მთლიანად გათავისუფლდა 4 სული, ფასციოლის რაოდენობა კი შემცირდა საშუალოდ 0,2-0,4ეკგ-მდე სულზე. როგორც ჩანს, საკვლევი ნაერთების მე ფასციოლების ახალგაზრდა ფორმებზე შეადგინა შესაბამისად 60 და 80%, ხოლო იმ – 80 და 90%.

ცხრილი 1. GZ-042, 052, 067, 068, 069, 072 და ჰექსიქოლის შედარებითი ეფექტურობა ვირთაგების ფასციოლოზის დროს

ჯგუფები	ჯგუფში ცხოველების რაოდენობა	ცხოველების საშუალო მასა	პრეპარატი	დოზა, მგ/კგ და ფორმა	დასნებოვნების შემდეგ დღეების რაოდენობა	ეფექტურობის განსაზღვრა გაკვეთის მეთოდით			
						ფასციოლეების განთავისუფლებულ ცხოველთა რაოდენობა	მე, %	აღმოჩენილი ფასციოლი საშუალოდ სულზე	იმ, %
საცდელი	5	223,8	GZ-042	200 ბოლუსი	60	2	40	14	46,15
---	4	312,0	GZ-052	65 ბოლუსი	60	3	75	0,25	90,4
---	5	265	GZ-052	200 ბოლუსი	60	2	40	1,6	38,4
საკონტროლო	5	266	---	---	60	0	0	2,6	0
საცდელი	5	105	GZ-052	200 სუსპ	54	2	40	0,6	76,9
---	5	92	GZ-042	---	54	2	40	1,0	61,5
---	5	92	GZ-052	ხაჭოს პასტა	54	2	40	1,0	61,5
---	5	95,4	GZ-042	---	54	2	40	1,0	61,5
---	5	95	GZ-052	65 სუსპ	54	5	100	0	100
საკონტროლო	5	96	---	---	54	0	0	2,6	0
საცდელი	3	260	GZ-067	65 ბოლუსი	57	0	0	3,3	37,7
---	3	290	GZ-068	---	57	2	66	2,3	56,6
---	3	256	GZ-069	---	57	2	66	2,3	75,4
---	3	260	ჰექსიქოლი	200 ბოლუსი	57	3	100	0	100
საკონტროლო	3	270	---	---	57	0	0	5,3	0
საცდელი	3	303	GZ-052	200 ბოლუსი	35	0	0	4,0	20
---	3	313	GZ-069	---	35	0	0	2,0	60
საკონტროლო	3	305	---	---	35	0	0	5,0	0

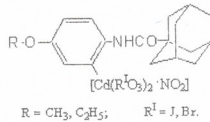
კვლევის მეორე ეტაპზე სინთეზირებული ახალი ნაერთები გამოკვლეულ იქნა ფასციოლების ახალგაზრდა ფორმების მიმართ (ცხრილი 2).

ცხრილი 2. GZ-042, 052, 067, 068, 069, 072 და ფენაცეტილის შედარებითი ეფექტურობა ვირთაგვების ფასციოლოზის დროს

1	2	3	4	5	6	7			
						ეფექტურობის განსაზღვრა გაკვეთის მეთოდით			
ჯგუფები	ჯგუფში ცხოველების რაოდენობა	ცხოველების საშუალო მასა	პერსპექტი	დოზა, მგ/კგ ფორმა	დასაბუთების შედეგების რაოდენობა	ფასციოლების განთავისუფლებულ ცხოველთა რაოდენობა	მმ, %	აღმოჩენილი ფასციოლი საშუალოდ სულზე	მმ, %
საცდელი	5	70	GZ-052	150 სუსპ	13	3	60	0,4	80
---	5	70	GZ-067	---	13	3	20	2,4	30
---	5	70	GZ-067	---	13	0	0	0,18	91
საკონტროლო	5	66	---	---	13	0	0	2	---
საცდელი	5	86	GZ-069	150 სუსპ	20	1	20	1,6	20
---	5	68,2	GZ-072	---	20	4	80	0,2	90
---	5	70,2	ფენაცე-ტინი	---	20	4	80	0,8	90
საკონტროლო	5	68,1	---	---	20	0	0	2,0	0
საცდელი	3	283	GZ-068	200 პოლუსი	25	0	0	3,0	34
---	3	305	GZ-069	---	25	0	0	4,0	20
საკონტროლო	3	305	---	---	25	0	0	5,1	0

პერსპექტივები

ჩვენს მიერ სინთეზირებული ნაერთებიდან ზოგიერთი (ნიტროანილიდები) საინტერესო აღმოჩნდა d-მეტალების (მაგ., Cd-ის) შემცველი ახალი ტიპის კატიონურ-ანიონური კომპლექსნაერთების (სქემა 3) მისაღებად [7, 8].



სქემა 3. კადმიუმის ადამანტანშემცველი ნიტროანილიდური კატიონურ-ანიონური კომპლექსნაერთები

წინასწარი გამოკვლევებით დავადგინეთ, რომ მიღებულ კომპლექსნაერთებს, სადაც შერწყმულია ორი სპეციფიკური სტრუქტურული ფრაგმენტი – ადამანტანისა და d-მეტალებშემცველი კომპლექსისა, უნდა გააჩნდეთ მაღალი ფიზიოლოგიური აქტიურობა [9].

4. ექსპერიმენტული ნაწილი

4.1. ადამანტანშემცველი ანილიდების სინთეზი

შესაბამისი ამინის ჰიდროქლორიდის და ფუფე აგენტის (ტრიეთილამინი,  $NaHCO_3$ ,  $NaOH$ ) ბენზოლხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში, წვეთწვეთობით გამატებული წინასწარ მომზადებულ ადამანტანკარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდის ბენზოლხსნარს ნელი დუდილის

პირობებში 1,5-3სთ-ის განმავლობაში. წარმოქმნილ ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, შემდეგ ვაშუშავებდით ჰექსანით და ვაშრობდით. რეაქციის შედეგად მიიღებოდა შესაბამისი ანილიდი (გამოსავალი 79-87%).

#### 4.2. ადამანტანშემცველი ნიტროანილიდების სინთეზი

ადამანტანშემცველ ანილიდს ვამატებდით ძმარმჟავა ანჰიდრიდსა და ძმარმჟავას. მორევისა და 5-10<sup>0</sup>C-ზე გაცივების პირობებში წვეთწვეთობით ვამატებდით 12,5N HNO<sub>3</sub>-ს. 0,5-2 სთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევეს ვშლიდით (ყინულიან წყალზე გადმოსხმით), წარმოქმნილ ნარევეს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და ვაშრობდით. რეაქციის შედეგად მიიღებოდა შესაბამისი ნიტროანილიდი (გამოსავალი 70-95%).

#### 5. ძირითადი დასკვნები:

ადამანტილირებულ ანილიდებსა და ნიტროანილიდებს გაჩნიათ ფასციოლოცი-დური აქტიურობა. ნაჩვენებია, რომ მათი ეფექტურობა გაცილებით მაღალია, როდესაც საცდელ ვირთავებს პრეპარატები სუსპენზიის ფორმით ეძლევა.

შესწავლილი ნაერთებიდან GZ-052 და 072 მაღალეფექტურები აღმოჩნდნენ (დოზით 150მგ/კგ-ზე ვირთავების წინა იმაგინალური ფასციოლოზისას): მმ – 60, 80, 90%, იმ – 75, 90, 90% შესაბამისად.

პირველადი შერჩევის შეფასებისას შეიძლება დავასკვნათ, რომ ნაერთთა აღნიშნული რიგი პერსპექტიულია ჰელმინთების საწინააღმდეგოდ.

დადგენილია ზოგიერთი ნიტროანილიდის ბაზაზე d-მეტალების (Cd) შემცველი ახალი ტიპის ბიოლოგიურად აქტიური კატიონურ-ანიონური კომპლექსნაერთების სინთეზის შესაძლებლობა.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Wakelin D.* Helminths – Review Article. Current Opinion in Infectious Diseases, 2000, v. 13, №5, p. 465-469.
2. *Feirweather I.* Triclabendazole: New Skills to Unravel an Old(ish) Enigma. J. Helminthol., 2005, v. 79, №3, p. 227-234.
3. *McKellar Q.A, Jackson F.* Veterinary Anthelmintics: Old and New. Trends Parasitol., 2004, v. 20, №10, p. 456-461.
4. *Демидов Н. В.* Антгельминтики в ветеринарии. Москва: «Колос», 1982, 367 с.
5. *Цизин Ю.С., Бронштейн А.М.* Успехи в области создания новых антгельминтиков. Хим.-фарм. журнал, 1986, №10, с. 1171-1190.
6. *Bossche H., Rochette F., Horig C.* Advanced Pharmacol. Chemother., 1982, v. 19. p. 67-128.
7. *Lobzhanidze T., Gigauri R.* Synthesis and Some Properties of Tetrabromocadmiates (II) of Iodmethyltrialkyl(aryl)arsenates. Bull. Georgian Acad. Sci., 2003, v. 168, №2, p. 265-268.
8. *Peyronel G., Malavasi W., Pignedoli A.* Cooper (I), Silver (I), and Mercury (II) Halide Complexes of 3,5-Diamino-1,2,4-ditharolium Halides (thioet hydrohalides). Spectrochim. Acta, 1982, v. 38, №10, p. 1069-1072.
9. *ლობჯანიძე თ.* ოთხხანაცვლებული არსონიუმის შემცველი კადმიუმის შერეულლიგანდიანი აცილოკომპლექსები. ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები. 2005, ტ. 360, გვ. 61-65.



## NEW TYPE ADAMANTANE CONTAINING ANILIDES AND NITROANILIDES WITH ANTIHELMINTHIC ACTIVITY: SYNTHESIS, PROPERTIES AND USE

Khatuna Barbakadze, Davit Zurabishvili, Medea Lomidze, Iuri Sadaterashvili,  
Thea Lobzhanidze, Nodar Lekishvili

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University  
Georgian Agrarian State University*

### SUMMARY

Synthesis of adamantane-containing anilides and nitroanilides is described. Results of research carried out on new and standard compounds are discussed concerning their fasciolocidal activity. The possibility of synthesis of a new type biological active cationic-anionic complex, containing d-metals based on some nitroanilides was established. By preliminary investigation were established that the obtained complex-compounds, where is confluence two specific structural fragments – of adamantane and of complex-compounds of the d-metals, have to possess high physiological activity.

### СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ АНИЛИДОВ И НИТРОАНИЛИДОВ С АНТИГЕЛЬМИНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Х.А.Барбакадзе, Д.С.Зурабишвили, М.О.Ломидзе, Ю.Ф.Садатерашвили, Т.Э.Лобжанидзе,  
Н.Г.Лекишвили

*Тбилисский государственный университет им. И.Джавახишвили  
Грузинский государственный аграрный университет*

### РЕЗЮМЕ

В работе описан синтез адамантансодержащих анилидов и нитроанилидов. Рассмотрены результаты исследования их и эталонных соединений на фасциолюцидную активность. Установлена возможность синтеза нового типа биологически активных d-металлсодержащих катионно-анионных комплексных соединений на основе некоторых нитроанилидов. Предварительными исследованиями было установлено, что полученные комплексные соединения, где сочетаются два специфических структурных фрагмента – адамантан и d-металлсодержащий комплекс, могут иметь высокую физиологическую активность.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ СТЕПЕНИ В КИНЕТИЧЕСКОМ УРАВНЕНИИ РОСТА СУБЛИМИРУЮЩЕЙСЯ ОКАЛИНЫ

И.Г.Нахуцришвили  
Институт кибернетики

Кинетика роста окалины при высоких температурах в большинстве случаев описывается следующей степенной зависимостью [1]:

$$(\Delta m)^n = K_n \cdot t \quad (1)$$

или, в дифференциальной форме:

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{K_n}{n(\Delta m)^{n-1}} \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – привес на единичную поверхность металла за счет прореагировавшего к моменту времени  $t$  газа,  $K_n$  – константа процесса (в размерности  $M^n L^{-2n} T^{-1}$ ), а  $n = 1, 2$  или  $3$ . Прямолинейная зависимость ( $n=1$ ) соответствует протеканию реакции с кинетическим контролем, приводящем обычно к образованию рыхлой и пористой окалины; параболическая зависимость ( $n=2$ ) реализуется при образовании плотной защитной окалины (диффузионный контроль реакции); а когда защитная способность больше, чем это следует из параболического механизма, то  $n=3$ . Формально рассматриваются также эмпирически полученные частные случаи уравнения (1) с  $n=4, 5$  и т.д.

Мера защитной способности окалины – показатель степени в уравнении (1) определяется из кинетических данных путем их обработки по этому уравнению в двойном логарифмическом масштабе [1]:

$$n = \frac{\lg(K_n t)}{\lg(\Delta m)} \quad (3)$$

Графически значение  $n$  соответствует обратной величине наклона прямолинейной зависимости  $\lg(\Delta m) - \lg t$ .

В отсутствие сублимации привес системы металл-окалина за счет активного газа определяет и общее изменение массы системы ( $\Delta M$ ):  $\Delta M = \Delta m$ . Однако, в том случае, когда образование окалины сопровождается ее частичной сублимацией, для описания кинетики процесса следует учесть соответствующие потери массы. В таком случае должен измениться и способ определения показателя степени  $n$ . Так, при наличии сублимации скорость общего изменения массы будет

$$\frac{d(\Delta M)}{dt} = \frac{K_n}{n(\Delta m)^{n-1}} - V_p = \frac{K_n}{n(\Delta m)^{n-1}} - V_g - V_m \quad (4)$$

где  $V_p = V_g + V_m$  – скорость сублимации продукта,  $V_g$  и  $V_m$  – скорости уменьшения массы системы за счет соответственно газового и металлического компонентов сублимированной окалины. Таким образом, для скорости увеличения привеса за счет активного газа вместо уравнения (2) будем иметь:

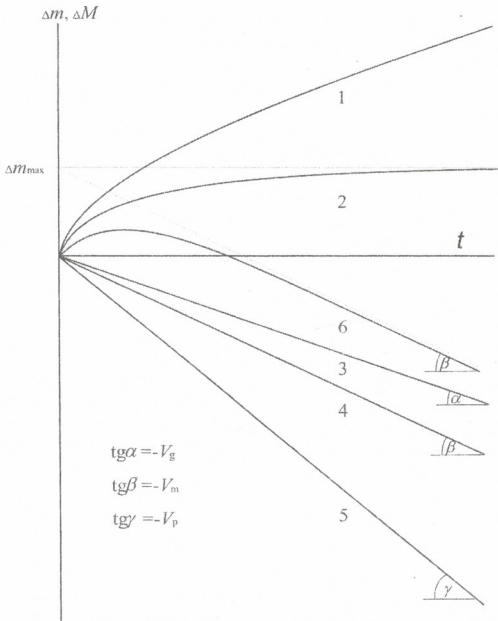
$$\frac{d(\Delta M)}{dt} = \frac{K_n}{n(\Delta m)^{n-1}} - V_g \quad (5)$$



Из уравнения (5) следует, что степенная зависимость  $\Delta m(t)$  при наличии сублимации переходит в асимптотическую, т.к.  $\Delta m$  не может превысить значение

$$\Delta m_{\max} \equiv \left[ \frac{K_n}{nV_g} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (6)$$

достигаемое при  $d(\Delta m)/dt=0$  (т.е. при  $t \rightarrow \infty$ ). Кинетические зависимости рассматриваемого процесса схематически изображены на рис.1: кривая 1 соответствует увеличению привеса по степенному закону при  $n > 1$  в отсутствие сублимации, а асимптотическая кривая 2 является результирующей кривой 1 и прямой 3 (прямолинейность кинетических зависимостей, соответствующих процессу сублимации, вытекает из условия изотермичности процесса). Кинетическая кривая общего изменения массы системы металл-окалина (кривая 6) будет результирующей кривой 2 и прямой 4 (или, что то-же самое, кривой 1 и прямой 5). Как видно из рис.1, кривая общего изменения массы системы металл-окалина характеризуется максимумом, что в ряде случаев и наблюдается экспериментально [1-3].



**Рис.1.** Схематическое изображение кинетических зависимостей увеличения привеса в отсутствие (1) и при наличии (2) сублимации; уменьшения массы вследствие сублимации за счет газа (3), металла (4) и продукта (5); общего (суммарного) изменения массы (6)

В настоящей работе рассматривается вопрос определения  $n$  из кинетических данных, т.к. изменение вида зависимостей  $\Delta m(t)$  и  $\Delta M(t)$  при наличии сублимации окалины делает уже невозможным применение формулы (3).

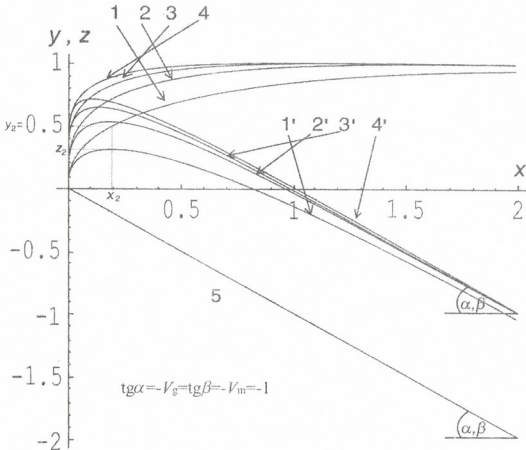
Для упрощения записи используемых формул введем безразмерные величины  $x \equiv V_g t / \Delta m_{\max}$ ,  $y \equiv \Delta m / \Delta m_{\max}$  и  $z \equiv \Delta M / \Delta m_{\max}$ . Тогда выражения скоростей увеличения привеса за счет активного газа и общего изменения массы системы металл-окалина примут соответственно вид:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1 - y^{n-1}}{y^{n-1}} \quad (7)$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{1 - (1+q)y^{n-1}}{y^{n-1}} = \frac{1 - py^{n-1}}{y^{n-1}} \quad (8)$$

где  $q = V_m / V_g$  – стехиометрический коэффициент пересчета газового компонента окалины в металлический, а  $p = q + 1 = V_p / V_g$ .

Графики неявных зависимостей  $y(x)$  и  $z(x)$  для  $n = 2, 3, 4$  и  $5$  представлены на рисунке 2а. Для упрощения этого рисунка сделано допущение  $q=1$ , то есть прямая с наклоном  $-V_m$  из рисунка 1 в используемых координатах будет иметь наклон  $-1$  для каждого из значений  $n$ , как и прямая с наклоном  $-V_g$ . Из рисунка 2а видно, что рост значения  $n$  (увеличение защитной способности окалины) выражается в увеличении начальной крутизны кинетических кривых.



**Рис.2а.** Кинетические зависимости привеса (1-4), сублимации (5) и суммарного изменения массы (1'-4') в безразмерных координатах при  $n = 2, 3, 4$  и  $5$  соответственно ( $k=0, q=1$ )



Из уравнения (8) следует, что в точках максимума (где  $dz/dx=0$ )  $y_n^{n-1} = 1/p = V_g/V_p \equiv f$ ,  $y_n = qx_n + z_n$ , где  $x_n$  и  $z_n$  – координаты этих точек для отдельно взятого  $n$ ,  $y_n$  – ординаты точек на кривых (1-4) с теми-же абсциссами  $x_n$ . Таким образом, значение  $n$  можно определить по указанным координатам:

$$n = \frac{\lg(f \cdot y_n)}{\lg y_n} = \frac{\lg[f(qx_n + z_n)]}{\lg(qx_n + z_n)} \quad (9)$$

На рис.2а (где сделано допущение  $q=1$ , т.е.  $p=2$ ,  $f=0.5$ ) показано положение этих координат для кривых 1 и 1':  $x_2 \approx 0.19$ ,  $y_2 = 0.50$ ,  $z_2 \approx 0.31$ .

Поскольку зависимости (1-8) для отдельно взятого  $n$  заданы однозначно, то представляется целесообразным вместо уравнения (1) использовать также и более общее степенное уравнение

$$\frac{(\Delta m)^n}{K_n} + \frac{\Delta m}{K_1} = t \quad (10)$$

( $K_1$  - «прямолинейная» константа с размерностью  $ML^{-2}T^{-1}$ ), позволяющее варьировать крутизну кинетических кривых уже для данного значения  $n$ . Действительно, на основе (10) скорость увеличения привеса при наличии сублимации

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{K_1 K_n}{n K_1 (\Delta m)^{n-1} + K_n} - V_g \quad (11)$$

его максимальное значение

$$\Delta m_{\max} = \left[ \frac{(K_1 - V_g) K_n}{n V_g K_1} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (12)$$

а скорость общего изменения массы

$$\frac{d(\Delta M)}{dt} = \frac{K_1 K_n}{n K_1 (\Delta m)^{n-1} + K_n} - V_g - V_m \quad (13)$$

Из уравнения (11) следует, что разность  $K_1 - V_g \equiv k_0$  представляет собой мгновенную скорость  $d(\Delta m)/dt$  в начале координат (в точке  $t = 0$ ,  $\Delta m = 0$ ). Вводя дополнительное обозначение  $k \equiv V_g / k_0 = V_m / qk_0$ , вместо уравнений (7) и (8) будем иметь:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1 - y^{n-1}}{k + y^{n-1}} \quad (14)$$

и

$$\frac{dz}{dx} = \frac{1 - qk - py^{n-1}}{k + y^{n-1}} \quad (15)$$

Видно, что (7,8) являются предельными случаями (14,15) при  $k=0$ , т.е.  $k_0 = K_1 = \infty$  (когда касательные к кривым увеличения привеса и общего изменения массы в начале координат совпадают с осью ординат (см. рис.2а).

Графики неявных зависимостей (14,15) для  $n=5$  ( $k=0.4$  и  $0.8$ ,  $q=1$ ) представлены на рис.2б. Видно, что увеличение  $k$  приводит к уменьшению начальной крутизны кинетических кривых, выражающей, как указывалось выше, степень защитной способности окалины (ср. также с кривыми 4 и 4' на рисунке 2а). Аналогичная закономерность имеет место и для других значений  $n$ .

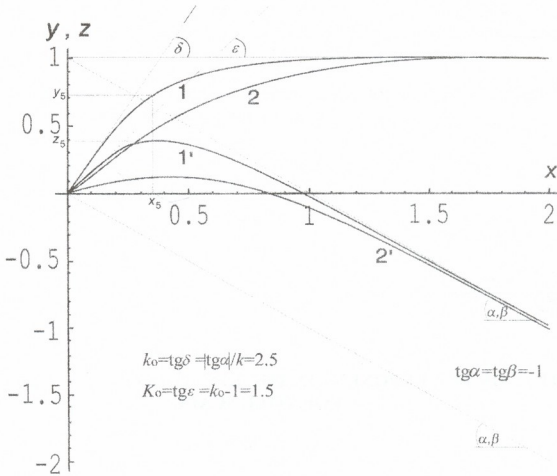


Рис.2б. Соответствующие кинетические зависимости для  $n=5$  при  $k=0.4$  (1,1') и  $0.8$  (2,2')

Из уравнения (15) следует, что в точках максимума кинетических кривых общего изменения массы  $y_n^{n-1} = (qx_n + z_n)^{n-1} = f \cdot (1 - qk)$  и, соответственно, при условии  $0 \leq qk < 1$ ,

$$n = \frac{\lg[f(1 - qk)y_n]}{\lg y_n} = \frac{\lg[f \cdot (1 - qk)(qx_n + z_n)]}{\lg(qx_n + z_n)} \quad (16)$$

Видно, что (9) является частным случаем уравнения (16) при  $k=0$ .

В заключение настоящего сообщения следует отметить, что согласно уравнению (13) разность  $K_1 - V_g - V_m \equiv K_0$  представляет собой мгновенную скорость  $d(\Delta M)/dt$  в начале координат. Это позволяет видоизменить формулу (16) следующим образом:

$$n = \frac{\lg[fK(qx_n + z_n)]}{\lg(qx_n + z_n)}$$

где  $K \equiv K_0 / (K_0 + V_m)$ .



Таким образом, показатель степени  $n$  можно вычислить моделированием кинетической кривой общего изменения массы системы металл-окалина, определив по экспериментальным данным значения  $(x_n, z_n)$ ,  $V_m$  и  $K_0$  (или  $k_0$ ). Графически это демонстрируется на рис.2б на примере кривых 1 и 1'.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

7. *Kofstad P.* High-Temperature Corrosion, Els. Appl. Sci., London – New-York, 1988.
8. *Арсламбеков В.* Защита металлов, 2003, т.39, № 2. с.117-124.
9. *Нахуцришвили И.* Неорганические материалы, 2004, т. 40, № 5. с. 576-579.

### ხარისხის მანკენებლის განსაზღვრა სუბლიმირებადი ხენჯის ზრდის კინეტიკურ განტოლებაში

ირაკლი ნახუცრიშვილი  
კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

რეზიუმე

განხილულია ხენჯის ზრდის ფორმალური კინეტიკა მისი ნაწილობრივი სუბლიმაციისა და გამოყვანილია ფორმულა ხარისხის მანკენებლის განსაზღვრისათვის შესაბამის კინეტიკურ განტოლებაში.

### DEFINITION OF THE EXPONENT IN THE KINETIC EQUATION OF GROWTH OF VOLATILE SCALE

Irakli Nakhutsrishvili  
Institute of Cybernetics

### SUMMARY

Formal kinetics of partially volatile scale growth has been considered. Expression for the exponent in the corresponding kinetic equation is found.

## СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ В УРАВНЕНИИ СКОРОСТИ ОКАЛИНООБРАЗОВАНИЯ

И.Г.Нахуцришвили, З.А.Адамия\*

Институт кибернетики

\*Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили

В сообщении [1] приводится разработанный авторами способ определения констант в основном на общеизвестном параболическом законе кинетическом уравнении окалинообразования при частичном испарении окалины. Показано, что эти константы можно вычислить по следующим экспериментально определяемым величинам: максимальному привесу металла за счет активного газа, скорости испарения и координатам максимума кинетической зависимости общего (суммарного) изменения массы системы металл/окалина.

В настоящем сообщении для описания кинетики окалинообразования в качестве исходного использовано степенное уравнение  $n$ -го порядка:

$$\frac{(\Delta m)^n}{K_n} + \frac{\Delta m}{K_1} = t, \quad (1)$$

где  $\Delta m$  – привес металла за счет активного газа за время  $t$ ,  $K_n$  и  $K_1$  – константы  $n$ -го и первого порядка соответственно. Математическая обработка и графическое построение кинетических зависимостей процесса (рисунок 1), проведенные для определения этих констант, аналогичны методике [1] для частного случая с  $n=2$ .

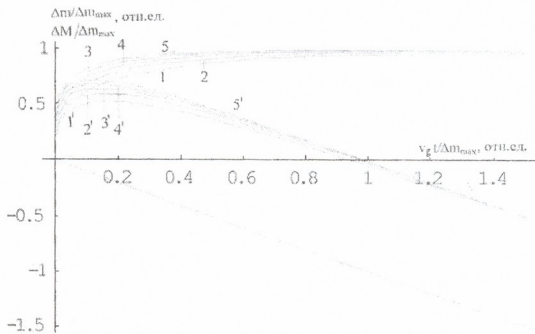


Рис. 1. Модельные кинетические зависимости увеличения привеса металла за счет активного газа (кривые 1-5) и общего изменения массы системы металл/окалина (кривые 1'-5') в нормированных (безразмерных) координатах при  $n=2$  (1,1'), 2.5 (2,2'), 3 (3,3'), 3.5 (4,4') и 4 (5,5').

Прямая на рисунке – кинетическая зависимость процесса испарения, построенная при допущении равенства скоростей уменьшения массы системы за счет газового и металлического компонентов окалины ( $V_g = V_m$ , т.е.  $q=1$ )

\* Известно, что степенное кинетическое уравнение роста окалины имеет физический смысл при показателе степени  $n=2$  и 3 [2]; хотя для формального кинетического описания ряда эмпирических данных используются и уравнения с более высокими (включая дробными) значениями  $n$ .

Так, на основе (1) скорость увеличения привеса при наличии испарения:

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{K_1 K_n}{n K_1 (\Delta m)^{n-1} + K_n} - V_g, \quad (2)$$

где  $V_g = V_p - V_m$  ( $V_p$  – скорость испарения продукта реакции,  $V_g$  и  $V_m$  – скорости уменьшения массы системы соответственно за счет газового и металлического компонентов испаренной окалины). Поскольку общее изменение массы системы металл/окалина равняется

$$\Delta M = \Delta m - V_m t, \quad (3)$$

то соответствующая скорость будет:

$$\frac{d(\Delta M)}{dt} = \frac{d(\Delta m)}{dt} - V_m = \frac{K_1 K_n}{n K_1 (\Delta m)^{n-1} + K_n} - V_p. \quad (4)$$

Из (2) следует, что максимальное значение привеса:

$$\Delta m_{\max} \equiv \Delta m \Big|_{d(\Delta m)/dt=0} = \left[ \frac{K_n (K_1 - V_g)}{n K_1 V_g} \right]^{\frac{1}{n-1}}, \quad (5)$$

а из (3) и (4) видно, что для максимума кинетической зависимости общего изменения массы:

$$\Delta M^* + V_m t^* = \Delta m^* \equiv \Delta m \Big|_{d(\Delta M)/dt=0} = \left[ \frac{K_n (K_1 - V_p)}{n K_1 V_p} \right]^{\frac{1}{n-1}}, \quad (6)$$

где  $t^*$  и  $\Delta M^*$  – координаты этой точки для отдельно взятого значения  $n$ .

С использованием тождеств (5) и (6) для констант  $K_1$  и  $K_n$  получим выражения:

$$K_1 = \frac{p V_m}{q} \cdot \frac{(\Delta m_{\max})^{n-1} - (\Delta m^*)^{n-1}}{(\Delta m_{\max})^{n-1} - p (\Delta m^*)^{n-1}}, \quad (7)$$

$$K_n = \frac{n p V_m}{q^2} [(\Delta m_{\max})^{n-1} - (\Delta m^*)^{n-1}], \quad (8)$$

где  $q = V_m / V_g$ ,  $p = V_p / V_g = (V_g + V_m) / V_g = 1 + q$ .

Из уравнения (4) следует, что разность

$$K \equiv \frac{d(\Delta M)}{dt} \Big|_{\substack{t=0 \\ \Delta M = \Delta M = 0}} = K_1 - V_p \quad (9)$$

представляет собой мгновенную скорость общего изменения массы системы металл/окалина в начале координат. Этой величиной можно заменить  $\Delta m_{\max}$  и/или  $\Delta m^*$  в выражениях (7) и (8) – согласно уравнениям (5), (6) и (9):



$$K_1 = K + \frac{p}{q} V_m,$$

$$K_n = \frac{npV_m}{q} \cdot \frac{K + \frac{p}{q} V_m}{K} \cdot (\Delta m^*)^{n-1} = \frac{nV_m}{q} \cdot \frac{K + \frac{p}{q} V_m}{K + V_m} \cdot (\Delta m_{\max})^{n-1}$$

Представленные на рисунке кинетические кривые соответствуют решениям уравнений (2) и (4) в предельном случае  $K_1=K=\infty$  (когда касательные к этим кривым в начале координат совпадают с осью ординат). В этом случае выражение константы  $p$ -го порядка видоизменится следующим образом:

$$K_n = npV_m (\Delta m^*)^{n-1} / q = nV_m (\Delta m_{\max})^{n-1} / q.$$

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Нахуцришвили И.Г., Адамия З.А.* Известия ВУЗ, Черная металлургия, 2005, № 5, с. 67-68.
2. *Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цытин М.И.* Окисление титана и его сплавов. Москва: «Металлургия», 1970, 320 с.

### კონსტანტების განსაზღვრის ხერხი ხენჯვარმოქმნის სიჩქარის განტოლებაში

ირაკლი ნახუცრიშვილი, ზურაბ ადამია\*

კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

\*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

შემუშავებულია სუბლიმირებადი ხენჯის ზრდის კინეტიკურ განტოლებაში შემავალი კონსტანტების განსაზღვრის ხერხი.

### METHOD FOR DETERMINING CONSTANTS IN EQUATION OF SCALING SPEED

Irakli Nakhutsrishvili, Zurab Adamia\*

Institute of Cybernetics

\*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

### SUMMARY

The method of definition of the constants in the kinetic equation of growth of volatile scale is elaborated.

## К ВОДОПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРУЗИИ

Т.Н.Кордзахия, М.Н.Бурджанадзе, М.А.Дзаганя

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

Показано преимущество использования цеолитов в процессах обезвоживания при малом содержании влаги в осушаемых объектах по сравнению с другими адсорбентами. Методами эксикаторного и термического анализа определена адсорбционная способность и максимальная ёмкость по парам воды цеолитсодержащих горных пород некоторых месторождений Грузии. Показано, что катионная модификация клиноптилолитсодержащих горных пород оказывает незначительное влияние на поглощательную способность этих адсорбентов по отношению к воде. Установлено, что филлипситсодержащие горные породы характеризуются лучшими адсорбционными свойствами по отношению к воде.

Цеолиты представляют собой уникальное средство осушки. Применение жидких осушителей и традиционных адсорбентов, в ряде случаев, не может эффективно решить многих задач в процессах обезвоживания, что легко выполнимо с помощью цеолитов.

Адсорбция воды на цеолитах имеет ряд характерных особенностей. В первую очередь для всех цеолитов характерен очень крутой подъём изотермы адсорбции в области малых концентраций воды, что указывает на перспективность их использования для осушки газовых и жидких систем с невысоким содержанием водяных паров [1].

Преимущество цеолитов всех типов в начальной области изотерм перед другими адсорбентами хорошо видно из данных, приведённых в таблице 1, где адсорбционная способность цеолитов типа NaA и NaX сопоставлена с адсорбционной способностью силикагеля и оксида алюминия.

Таб. 1. Адсорбционная способность (в г/100 г) промышленных адсорбентов по парам воды при 25<sup>0</sup>С [1]

Адсорбент	Давление Па(мм.рт.ст)				
	0.133(10 <sup>-3</sup> )	1.33(10 <sup>-2</sup> )	13.3(10 <sup>1</sup> )	133(10 <sup>0</sup> )	1330(10 <sup>1</sup> )
Цеолит NaA	3.2	6.0	15.0	18.0	-
Цеолит NaX	3.5	9.0	18.0	20.0	25.0
Оксид алюминия	1.5	2.0	3.0	5.0	14.0
Силикагель микропористый	0.2	0.4	1.2	5.0	25.0

Разница в адсорбционной способности и преимущество цеолитов по сравнению с силикагелем и оксидом алюминия особенно чётко проявляется при малых давлениях.

Второй отличительной чертой цеолитов является то, что их адсорбционная способность, в отличие от других сорбентов, мало зависит от температуры. Так, при температуре 100<sup>0</sup>С и давлении 10 мм.рт.ст. адсорбционная способность цеолитов достигает 15-16 г/100г, даже при 200<sup>0</sup>С она составляет 4 г/100г. Адсорбционная способность силикагеля и оксида алюминия в этой же области температур практически равна нулю [1].

Очень интересным фактом является состояние воды, адсорбированной цеолитами. Из данных, приведённых в таблице 2, явствует, что коэффициент диффузии молекул воды в анализиме меньше, чем в шабазите в 10<sup>-6</sup> раза, что свидетельствует о чрезвычайно медленной миграции молекул воды в анализиме.

Tab. 2. Коэффициент диффузии ( $D^*$ ) и энергетический барьер ( $E_a$ ) воды в цеолитах и водной среде [2,3]

Цеолиты	$D^*, \text{м}^2\text{сек}^{-1} (318 \text{ K})$	$E_a (\text{Кдж.моль}^{-1})$
Анальцим	$2.0 \times 10^{-17}$	71
Гейландит	$2.1 \times 10^{-12}$	46
Шабазит	$1.3 \times 10^{-11}$	36
Гмеленит	$4.8 \times 10^{-12}$	34
Цеолит NaX	$2.11 \times 10^{-9}$	-
Лед	$1 \times 10^{-14} (275 \text{ K})$	56
Жидкая вода	$3.9 \times 10^{-9}$	19

Эта разница проявляется ещё в большей степени при сравнении коэффициентов диффузии воды в анальциме и синтетическом цеолите NaX.

При сравнении коэффициентов диффузии воды в цеолитах, в жидкой воде и во льду, можно сделать следующее заключение: в более открытых структурах, таких как цеолит типа X, адсорбированная вода по своему состоянию близка к жидкой воде, а в таких узкопористых цеолитах как анальцим – близка к состоянию льда. Это подтверждается высокими величинами энергетических барьеров для воды в анальциме и гейландите ( $71$  и  $46 \text{ Кдж.моль}^{-1}$ ), которые значительно выше, чем при диффузии в жидкой воде ( $19 \text{ Кдж.моль}^{-1}$ ). Так что термин “цеолитная вода” в ряде случаев предполагает её состояние близкое ко льду.

В одной из ранних работ [4] сравнивается адсорбционная способность некоторых природных цеолитов (клиноптилолитсодержащих туфов) месторождений Дальнего Востока с промышленными адсорбентами ( таблица 3).

Таблица 3. Адсорбционная способность адсорбентов по парам воды при  $25^{\circ}\text{C}$  (г/100г).

Адсорбент	Давление Па(мм.рт.ст)				
	0.133 ( $10^{-3}$ )	1.33 ( $10^{-2}$ )	13.3 ( $10^{-1}$ )	133 ( $10^0$ )	1330 ( $10^1$ )
Клиноптилолит 1.месторождения Лютогское	2.3	3.5	4.8	7.3	9.3
Клиноптилолит 2.месторождения Корсаковское	2.5	3.3	4.9	6.7	8.6
Цеолит NaX	3.5	9.0	18.0	20.0	25.6
Оксид алюминия	1.5	2.0	3.0	5.0	14.0
Силикагель микропористый	0.2	0.4	1.2	5.0	25.0

Из данных этой таблицы следует, что природные цеолиты по своей адсорбционной способности уступают синтетическим цеолитам (очевидно это может быть вызвано низким содержанием основного минерала в горной породе), однако превосходят по этому показателю оксид алюминия и силикагель.

Дальнейшие исследования, проведённые грузинскими [5] и российскими [6] учёными по определению адсорбционной способности природных цеолитов различных месторождений бывшего Советского Союза показали, что клиноптилолитсодержащие туфы характеризуются более высокими адсорбционными показателями по воде. Так, адсорбционная способность клиноптилолитсодержащих туфов месторождений Хекордула и Тедзми составляет соответственно  $8,0$  и  $6,7 \text{ ммоль/г}$ , а Сокирицы (Украина) –  $5,8 \text{ ммоль/г}$ ; Дзегви (Грузия) –  $8,1 \text{ ммоль/г}$ ; Ай-Дага (Азербайджан) –  $7,1 \text{ ммоль/г}$ ; Нозмберяна (Армения) –  $7,0 \text{ ммоль/г}$ ; Ахалкалаки (Грузия) –  $8,2 \text{ ммоль/г}$  [6]. В то время как для клиноптилолитсодержащих туфов перечисленных выше месторождений эта величина колеблется в пределах  $2,90\text{-}5,32 \text{ ммоль/г}$  [7,8], ещё более низкие величины адсорбции по воде получены для образцов клиноптилолитсодержащих туфов месторождения Грабовец (Чехословакия) [9]. Определение адсорбционной



ёмкости природных цеолитов по воде при  $P/P_s=0,4$  нескольких месторождений Болгарии показало, что они характеризуются величинами в пределах 5,1-5,7 ммоль/г и уступают соответствующим клиноптилолитсодержащим туфам месторождения Гектор (США) – 7,2 ммоль/г [10].

В работах, выполненных в Болгарии [11], показано, что в зависимости от вида цеолита, они сильно отличаются друг от друга по своей адсорбционной способности по отношению к воде.

Так, максимальная адсорбционная ёмкость выраженная в г/100 г для образца клиноптилолита из Болгарии равна 14,0; для образца клиноптилолита из США – 24,0; для образцов морденита из Болгарии и США соответственно 13,7 и 10,0; а для образцов шабазита, эрионита, анальцима (США) равны 22,0; 19,0 и 6,5.

На адсорбционную способность цеолитов определённое влияние оказывает природа катиона, которым обогащён цеолит, это показано на примере клиноптилолита, обогащённого катионами: лития, натрия, калия, рубидия, цезия и таллия, где адсорбция паров воды при  $P/P_s=0,40$  и температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , выраженная в ммоль/г, соответственно равна: 4,76; 5,76; 5,49; 3,90; 3,25 и 4,03 [12]. Из этих данных следует, что наибольшей адсорбционной способностью по воде характеризуется натриевая форма, а наименьшей – цезиевая форма, то есть разница в адсорбционной способности приблизительно составляет 77%.

С целью выявления возможностей применения природных цеолитов седиментационного происхождения различных месторождений Грузии в практике обезвреживания органических жидкостей изучалась их поглощательная способность по отношению к парам воды. Были исследованы следующие цеолитсодержащие горные породы: 1. клиноптилолит-гейландитсодержащие породы месторождения Хекордула, вблизи Тедзми с содержанием основного минерала 70-80%; 2. филлипситсодержащие породы Гурийского хребта вблизи с.Шухути и Ахалпихской депрессии, с содержанием основного минерала соответственно 70-75% и 65-90%; 3. морденитсодержащие породы района Болниси – Ратевани с содержанием основного минерала 65-70%; 4. ломонтитсодержащие породы окрестностей г. Тбилиси, с содержанием основного минерала 60%; 5. анальцимсодержащие породы Гелатского района вблизи г. Кутаиси, с содержанием основного минерала 70-80%, а также несколько образцов шабазитов: Гомаретского плато (Грузия); Николаевска-на-Амуре (Россия); штата Орегон (США) [13-16]. Шабазит штата Орегон (США) представляет собой натриевую форму; образец из Николаевска-на Амуре – смешанную натрий-калиевую форму; а шабазит Гомаретского плато – кальциевую форму. Изучались как чистые кристаллы шабазита, извлечённые из пород, так и сами шабазитсодержащие горные породы.

Адсорбционная способность вышеназванных цеолитов по парам воды была определена статическим (эксикаторным) методом. Максимальная же ёмкость цеолитов по воде определялась методом термического анализа [13]. Результаты этих исследований приведены в таблице 4.

Как видно из этой таблицы, максимальная адсорбционная ёмкость для всех исследованных образцов цеолитов практически совпадает с данными, представленными в работе [11], а адсорбционная способность по парам воды шабазита (США) при комнатной температуре и  $P/P_s=0,4$  совпадает с результатами исследования этих же образцов, приведённых в ранее выполненной работе [17]. Сравнительно низкая адсорбционная способность по воде клиноптилолита, повидимому, связана с низким содержанием основного минерала в породе <50%. Из приведённых в таблице данных следует, что наибольшей адсорбционной способностью по воде из цеолитов, которые могут иметь практическое применение в республике, отличаются филлипситсодержащие горные породы месторождений Грузии.

Tab. 4. Значения величины адсорбции по парам воды на исследованных образцах при температуре 20<sup>0</sup>С (P/P<sub>s</sub>=0,4); (температура предварительной активации 300<sup>0</sup>С), а также максимальная ёмкость цеолитов по воде.

№	Цеолиты	Адсорбция		Максимальная адсорбционная емкость г/100г
		ммоль/г	г/100г	
1	Филлипсит (Гурия)	5.41	9.74	18.7
2	Филлипсит (Ахалцихе)	6.30	11.34	20.9
3	Морденит	4.23	7.61	10.5
4	Клиноптилолит	4.55	8.19	14.8
5	Анальцим	0.78	1.40	10.4
6	Ломонтит	1.63	2.93	12.0
7	Шабазит (США) порода	9.3	16.7	20.8
8	Шабазит (Грузия) кристаллический	8.8	15.8	25.8
9	Шабазит (Грузия) порода	2.2	4.0	7.4
10	Шабазит (Россия) порода	2.9	5.2	9.2

Было также исследовано влияние природы катионов некоторых щелочных и щелочно-земельных металлов, которые методом ионного обмена были введены в структуру клиноптилолитсодержащих туфов месторождения Хекордзула (Грузия) [18]. Обмен осуществлялся обработкой исходной (природной) формы клиноптилолита растворами соответствующих солей по методике, приведённой в работе [19]. Ниже приведён катионный состав модифицированных клиноптилолитов в расчёте на 36 атомов кислорода, обогащённых соответственно катионами Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>.

Исходная форма: Ca<sub>1,06</sub>Mg<sub>0,36</sub>Na<sub>1,10</sub>K<sub>0,59</sub>; натриевая форма Ca<sub>0,04</sub>Mg<sub>0,15</sub>Na<sub>1,52</sub>K<sub>0,23</sub>; калиевая форма Ca<sub>0,05</sub>Mg<sub>0,13</sub>Na<sub>0,01</sub>K<sub>3,58</sub>; кальциевая форма Ca<sub>4,93</sub>Mg<sub>0,26</sub>Na<sub>0,09</sub>K<sub>0,42</sub>; бариевая форма Ca<sub>0,59</sub>Mg<sub>0,27</sub>Na<sub>0,32</sub>K<sub>0,18</sub>Ba<sub>1,31</sub>. Адсорбционная способность по воде этих катионообменных форм определена эквикаторным методом, результаты которого сведены в таблицу 5.

Таблица 5. Адсорбция по парам воды некоторых катионообменных форм клиноптилолитсодержащих горных пород при температуре 20<sup>0</sup>С, P/P<sub>s</sub>=0,4, температура предварительной активации 300<sup>0</sup>С.

№	Образец	Адсорбция	
		ммоль /г	г/ 100г
1	Исходная форма клиноптилолита	4.55	8.19
2	Натриевая форма клиноптилолита	4.31	7.76
3	Калиевая форма клиноптилолита	4.04	7.27
4	Кальциевая форма клиноптилолита	4.25	7.65
5	Бариевая форма клиноптилолита	4.22	7.60

Как видно из данных таблицы 5, катионная модификация незначительно влияет на адсорбционную способность исследованных цеолитов, что совпадает с данными болгарских учёных [20], где введение в клиноптилолитсодержащие туфы различных катионов щелочных и щелочно-земельных металлов практически не изменяет объём микропор исследованных образцов цеолитов.

Проведённые эксперименты позволяют сделать вывод, что в практике с целью обезвреживания различных газовых и жидких сред из всех исследованных природных цеолитов седиментационного происхождения месторождений Грузии наиболее целесообразно использование филлипситсодержащих горных пород.



საქართველოს ზოგიერთი ბუნებრივი ცეოლითის წყლის შთანთქმის უნარი

თეიმურაზ კორძარხია, მანანა ბურჯანაძე, მაია ძაგანია  
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

ნაჩვენებია გაუწყლოების პროცესში გასაუწყლოებელ ობიექტებში ტენის მცირე შემცველობისას სხვა ადსორბენტებთან შედარებით ცეოლითების გამოყენების უპირატესობა. ექსიკატორული და თერმული ანალიზის მეთოდებით განსაზღვრულია საქართველოს სხვადასხვა ცეოლითშემცველი მთის ქანის ადსორბციული უნარი და მაქსიმალური ტევადობა წყლის ორთქლის მიმართ. ნაჩვენებია, რომ კლინოპტილოლითშემცველი მთის ქანების კათიონური მოდიფიცირება უმნიშვნელოდ მოქმედებს წყლის მიმართ ამ ადსორბენტების შთანთქმის უნარზე. დადგენილია, რომ ფილიპსიტშემცველი მთის ქანები ხასიათდებიან უკეთესი ადსორბციული თვისებებით წყლის მიმართ.

**WATER-SORPTION CAPACITY OF SOME NATURAL ZEOLITES  
FROM GEORGIAN DEPOSITS**

Teimuraz Kordzarhia, Manana Burjanadze, Maia Dzagania  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

**SUMMARY**

The advantage of zeolites use in desiccation process of the objects with low content of moisture as compared with other adsorbents has been shown. Adsorption property and maximum capacity of different zeolite bearing rocks of Georgian deposits in relation to water vapor have been studied by the methods of desiccative and thermal analysis. It has been shown that cation-exchange modification of clinoptilolite bearing rocks have negligible effect on the adsorption property of these adsorbents in relation to water. It has been established that phillipsite bearing rocks are characterized with the best adsorption property in relation to water.



## SYNTHESIS, CHEMICAL COMPOSITION, AND SORPTION PROPERTIES OF FERRIERITE

Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Natalia Mirdzeveli, Maja Alelishvili,  
Manana Nijaradze, Marine Suladze

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

Recent attention to application of stable zeolitic catalysts in processes of structural izomerization of olefines is promoted by results of industrial tests carried out on high-silicon ferrierite [1], as well as by results of studies [2,3] demonstrated its advantages in comparison with mordenite, erionite, and SAPO-11 zeolites. Preference of the lithium-containing ferrierite for catalytic izomerization of normal or branched hydrocarbons and for sorptional separation of xylene izomers has been shown in work [4].

Attention is paid to the problem of ferrierite synthesis taking into consideration its crystal structure with narrow-channel system [5] determining specific molecular-sieve, sorption, and catalytic properties of ferrierite samples.

Earlier synthetic ferrierite samples have been prepared in the monocationic sodium and potassim forms, as well as in mixed forms containing lithium, magnesium, calcium, barium, and strontium ions [6]. The tetramethylammonia and different other organic templates including methylpyridine, have been used for ensuring a low-temperature conditions of the synthesis; in any case synthesis was carried out by crystallization of artificial aluminosilicate systems prepared on the basis of pure chemicals.

Proceeding from practical point of view, preferent development of the synthesis methods is to be based on application of the cheap natural aluminosilicate raw materials, involving aluminium and silicon species necessary to built zeolitic crystal networks. The aim of our study is to present the ferrierite synthesis method based on application of natural aluminosilicate perlite, preliminary treated by hydrochloric acid. The advantage of such approach is not only low-cost raw materials, but crystallization of especially prepared gel without any organic template, that ensures one-stage process expelling the step of removal of organics from zeolite channels and cages exploiting large volumes of hot air or inert gases usually. Demerits of the method are high temperature and long duration of the process.

Acid pretreatment of perlite results in enhancement of its reactivity, produced amorphous gel may be aged at room temperature that supports in complete crystallization of starting homogenized mixture containing water, aluminium and silicon oxides, amorphous gel.

Hydrothermal crystallization of highly dispersed perlite, pretreated by 10% solution of hydrochloric acid, was carried out in rotating autoclave at temperature of 140-180°C, for 120-160 hours. Lithium hydroxide was used as a source of lithium, other oxides in gel composition have been used in following ratio:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9-15$ ,  $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.037$ ,  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9-1.0$ , and  $\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O} = 227$ . Suspension was carried out in 1-1.2% water solution of lithium hydroxide, with a solid:liquid ratio of 1:6. Repeating washing of products by decantation and in flow (to pH 9) was carried out at room temperature, drying – at 110°C in static conditions.

Crystallization at 180°C was finished after 120 hours with rather high yield (98%, sample refered as LiFER-1), crystallization at lower temperature (140°C) and higher amount of lithium results in prolongation of the process (160 hours) and lower yield (80%, sample LiFER-2). In any case white crystal powder of mineralogically pure ferrierite was obtained.

X-ray powder diffraction patterns of samples were obtained from a DRON-2 diffractometer, employing the Cu-K $\alpha$  line and scanning at 1° per minute. Powder XRD patterns are in a good

agreement with Breck's data for the natural sample and with results for the synthetic sample [4]. Intensities of strong lines in the XRD patterns of ferrierites are given in the Table 1. Intensity of the strongest line corresponding to the d-spacing of approx. 9.6 Å is used as a reference.

Tab. 1. Intensities in XRD patterns of ferrierites

d-spacing, Å	9.6	5.8	3.95	3.65	3.55	3.45
Breck's data	100	50	90	50	80	80
Synthetic [4]	100	12	57	28	88	70
LiFER-1	100	35	60	45	70	75
LiFER-2	100	30	52	40	75	65

Elemental analyses of samples were carried out using a Spectromom 381L plasma spectrometer and a Perkin-Elmer 300 atomic absorption spectrometer. Based on the data of chemical analysis for dehydrated synthetic zeolites, chemical composition of elementary cell (Table 2) and empirical formulas (Table 3) are calculated.

Tab. 2. Chemical composition of elementary cell of synthetic ferrierites

Sample	Number of atoms per 72 atoms of the oxygen				Si+Al	Si/Al
	Si	Al	Li	O		
LiFER-1	31.65	4.40	4.20	72	36.05	7.20
LiFER-2	31.20	4.90	4.50	72	36.10	6.40

Tab. 3. Empirical formulas of synthetic ferrierites

Sample	Oxide form	Elementary cell
LiFER-1	1.07 Li <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 17.42 SiO <sub>2</sub>	Li <sub>4.20</sub> Al <sub>4.40</sub> Si <sub>31.65</sub> O <sub>72</sub>
LiFER-2	1.11 Li <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 16.80 SiO <sub>2</sub>	Li <sub>4.50</sub> Al <sub>4.90</sub> Si <sub>31.20</sub> O <sub>72</sub>

Water adsorption capacity of micropores ( $p/p_s=0.40$  and of total pores ( $p/p_s=1.0$ ), as well as n-hexane sorption capacity ( $p/p_s=1.0$ ) have been measured under static conditions at room temperature (20°C), results are given in the Table 4, the reference – natural crystal sample of ferrierite from the USA [7].

Tab. 4. Sorption properties of synthetic and natural ferrierites

Sample	Sorption	H <sub>2</sub> O		n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
		$p/p_s=0.4$	$p/p_s=1$	$p/p_s=1$
LiFER-1	a, mmole /g	4.42	5.0	1.39
	v, cm <sup>3</sup> / g	0.077	0.90	0.120
LiFER-2	a, mmole /g	4.12	4.73	1.27
	v, cm <sup>3</sup> / g	0.74	0.085	0.110
Natural ferrierite, USA	a, mmole /g	3.63	3.95	1.04
	v, cm <sup>3</sup> / g	0.065	0.071	0.09

Sorption capacities of micropores in synthetic ferrierites are comparable with the capacity of the reference sample for polar water molecules; synthetic samples are characterized by approx. 20% higher hydrophilicity. Hydrophobic interaction of nonpolar hexane molecules with the surface of channels is strongest in synthetic ferrierite with highest silicon content.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Van Bekkum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A., Jans J.C.* Introduction to Zeolite Science and Practice. Amsterdam – London – New York – Oxford – Paris – Shannon – Tokyo: Elsevier, 2001, 1062 p.
2. *Mooiweer H.H., de Jong K.P., Kraushaar-Czarnetzki B., Stork W.H.J., Krutzen B.C.H.* Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art, 1994; *Weitkamp J., Karge H.G., Pfeifer H., Hoelderich W.* Stud. Surf. Sci. Cat., 1994, v. 84, p. 2327-2334; *de Jong K.P.* Catalysis Today, 1996, v. 29, p. 171-178.
3. *Sawicki R.A., Pellet R.J., Kuhlmann E.J., Huang H.-M., O'Yong C.-L., Kessler R.V., Casey D.G.* NPRA Annual Meeting, 1995, San Francisco, paper AM-95-45; *Xu W.-Q., Yin Y.-G., Suib S.L., Edwards J.C., O'Yong C.-L.* J.Catal. 1996, v. 163, p. 232-244, and references therein.
4. *Малашевич Л.Ш., Комаров И.С., Письменная А.В., Ратко А.В.* Журн. прикладной химии, 1981, т. 54, № 5, с.1032-35.
5. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. Москва: «Мир», 1976, 434 с.
6. *Winquist Bruse H.C.* Process for the Preparation of Ferrierite. USA Pat. № 3933974, 20.01.1976; *Vaughan D.E.W., Edwards C.C.* Synthetic Ferrierite Synthesis. USA Pat. № 3966883, 29.06.1976; *Cornier W.E., Sand L.B.* Preparation of Synthetic Ferrierite. USA Pat. № 4017590, 29.06.1976.
7. *Цицишвили Г.В., Барнабишвили Д.Н., Гогодзе Н.И.* Сорбционные свойства некоторых природных цеолитов. Сообщ. АН ГССР, 1976, т. 83, №3, с. 625-628.

შეძირაქიტის სონთეზი, ჭიმიური შეღბენილობა და აღსორბციისუნარიანობა

ვლადიმერ ციციშვილი, ნანული დოლაბერიძე, ნატალია მირძველი, მათა აღელიშვილი,  
მანანა ნიქარაძე, მარინე სულაძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

## რეზიუმე

შეშუშავებულთა ფერიერიტის მიღების სერხი მქავით წინასწარ დამუშავებული პერიტიტის გადაკრისტალეზით, რომელიც მიმდინარეობს მაღალ ტემპერატურაზე, ორგანული შაბლონის გამოყენების გარეშე; ფერიერიტის მიკროფოროვანი სტრუქტურის წარმოქმნა დადასტურებულია რენტგენული დიფრაქტომეტრით, დადგენილთა სინთეზური ფერიერიტების ქიმიური შედგენილობა და წარმოდგენილთა წყლისა და ჰექსანის მიმართ მათი სორბციული თვისებების დაზისათება.

## СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИЕРИТА

В.Г.Цицишвили, Н.М.Долабериძე, Н.А.Мирძველი, М.В.Алишвили, М.О.Нижарадзе,  
М.Б.Суладзе

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

## SUMMARY

Разработан способ получения феррьерита на основе перекристаллизации предварительно обработанного кислотой перлита при высокой температуре и без применения органического шаблона; формирование микропористой структуры феррьерита подтверждено рентгенодифрактометрией, установлен химический состав полученных образцов и дана характеристика их адсорбционных свойств по воде и гексану.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

Д.М.Ланчава, М.Г.Хундадзе, Т.Е.Мачаладзе, Н.Г.Лежава

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

Крайние составы системы  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  – ортоферрит лития  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{LiFeO}_2$ ) и феррит лития  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) исследованы достаточно хорошо.

$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{LiFeO}_2$ ) – ортоферрит лития обладает кубической структурой типа каменной соли ( $a=4,141\text{\AA}$ ) со статистическим распределением ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$  по эквивалентным позициям. Наряду с неупорядоченной кубической структурой наблюдается образование упорядоченной тетрагональной структуры ( $a=b=4,04\text{\AA}$  и  $c=8,68\text{\AA}$ ). Переход тетрагональной формы в кубическую происходит около  $600\text{--}620^\circ\text{C}$ . Величина теплового эффекта сильно зависит от длительности выдержки исследуемого образца при температуре ниже точки превращения и достигает максимума ( $8669\text{ Дж/моль}$ ) при выдержке в течение 20 часов [1]. Ортоферрит лития немагнитен.

$\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  – феррит лития ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) или ( $\text{Li}_{10,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ) имеет структуру шпинели с параметром решетки  $a = 8,37\text{\AA}$  и является магнитным. Отожженные образцы обладают сверхструктурными линиями указывающими на упорядоченное распределение ионов  $\text{Li}$  и  $\text{Fe}$  по октаэдрическим позициям (1:3) и, следовательно, на обращенность шпинели. Таким образом, феррит лития обладает двумя превращениями: 1) ферромагнитным разупорядочением при  $T = 620^\circ\text{C}$  и 2) полиморфным превращением (типа порядок-беспорядок) при  $T = 730^\circ\text{C}$  [2].

Промежуточные составы  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  где  $x = 2, 3, 4$  почти не исследованы. Известно, что подобно ферриту лития  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  они магнитны, имеют шпинельную структуру и обнаруживают оба превращения: магнитное - при  $620^\circ\text{C}$ , и полиморфное, типа порядок-беспорядок при  $720^\circ\text{C}$ .

Противоречивость литературных данных (эвтектический распад, или образование ряда твердых растворов в исследуемой области в процессе синтеза) [2,3], диктует необходимость провести более тщательное исследование соответствующих составов.

С этой целью были изготовлены образцы  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x=2,3,4,5$ ) керамическим методом, спеканием шихт  $\text{Li}_2\text{O}+2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}+3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}+4\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}+5\text{Fe}_2\text{O}_3$  в атмосфере кислорода. Использовались исходные материалы -  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  высокой чистоты. Образцы охлаждались вместе с выключенной печью.

Идентификация и исследования образцов проводились методами химического, рентгеноструктурного и термографического анализов. Все они имеют шпинельную структуру; однако параметры решетки по сравнению с ферритом лития ( $a=8,37\text{\AA}$ ) несколько занижены и меняются по закону Вегарда от  $8,29$  до  $8,37\text{\AA}$ . Однофазность образцов очевидна.

Была установлена общая формула твердого раствора  $\text{LiFe}_x\text{O}_{2+1,5(x-1)}$   $x = 2, 3, 4, 5$ .

Исследование теплот фазовых превращений проводилось на высокотемпературном сканирующем калориметре (HT-1500 Setaram).

Образцы  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ) имеют кристаллическую структуру шпинели, поэтому, для выявления истинного характера превращений  $\Delta H_{\text{пр}}$  в зависимости от состава следует привести их к единой 7-и атомной формульной единице:  $\text{Li}_{1,08}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_{3,77}$  ( $x=2$ ),  $\text{Li}_{1,79}\text{Fe}_{2,33}\text{O}_{3,88}$  ( $x=3$ ),  $\text{Li}_{1,69}\text{Fe}_{2,46}\text{O}_{3,95}$  ( $x=4$ ),  $\text{Li}_{10,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  ( $x=5$ ) и, следовательно, пересчитать



величины  $\Delta H_{\text{пр}}$  соответственно в  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ . Результаты представлены в таблицах и рисунках 1 и 2.

Таб. 1. Энтальпия ферромагнитного разупорядочения исследуемых составов  $\text{LiFe}_x\text{O}_{2+1,5(x-1)}$   
 $x=2,3,4,5$

X	Состав	$\Delta H$ Дж/моль	Состав, приведенный к 7-атомам	$\Delta H_1$ Дж/ моль	$T_K$ °C
2	$\text{LiFe}_2\text{O}_{3,5}$	204.4	$\text{Li}_{1,08} \text{Fe}_{2,15} \text{O}_{3,77}$	219,1	620
3	$\text{LiFe}_3\text{O}_5$	547.2	$\text{Li}_{0,79} \text{Fe}_{2,33} \text{O}_{3,88}$	426,8	“
4	$\text{LiFe}_4\text{O}_{6,5}$	914,7	$\text{Li}_{0,69} \text{Fe}_{2,46} \text{O}_{3,95}$	558,0	“
5	$\text{LiFe}_5\text{O}_8$	1299.6	$\text{Li}_{0,5} \text{Fe}_{2,5} \text{O}_4$	649,8	“

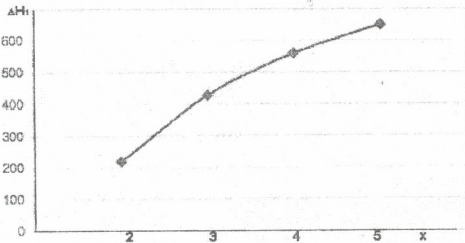


Рис. 1. Зависимость эффекта ферромагнитного разупорядочения-  $\Delta H_1$  от состава  $x=2,3,4,5$

Таб. 2. Энтальпия превращения порядок-беспорядок ( $T_{\text{пр}} 740$  °C) исследуемых составов  $\text{LiFe}_x\text{O}_{2+1,5(x-1)}$ ,  $x=2,3,4,5$

X	Состав	$\Delta H$ Дж/моль	Состав приведенный к 7-атомам.	$\Delta H_2$ Дж/ моль	$T_{\text{пр}}$ °C
2	$\text{LiFe}_2\text{O}_{3,5}$	1505.4	$\text{Li}_{1,08} \text{Fe}_{2,15} \text{O}_{3,77}$	1621,3	740
3	$\text{LiFe}_3\text{O}_5$	3219.0	$\text{Li}_{0,79} \text{Fe}_{2,33} \text{O}_{3,88}$	2510,8	“
4	$\text{LiFe}_4\text{O}_{6,5}$	4775.6	$\text{Li}_{0,69} \text{Fe}_{2,46} \text{O}_{3,95}$	2913,1	“
5	$\text{LiFe}_5\text{O}_8$	5584.2	$\text{Li}_{0,5} \text{Fe}_{2,5} \text{O}_4$	2792,1	“

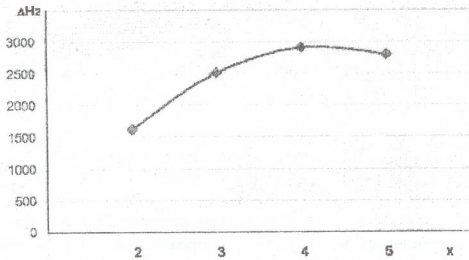


Рис. 2. Зависимость эффекта структурного превращения типа порядок-беспорядок  $\Delta H_2$  от состава  $x=2,3,4,5$

При сканировании образцов  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x=2,3,4,5$ ), даже после длительного отжига ниже  $620^\circ\text{C}$ , не обнаружен присущий ортоферриту лития тепловой эффект полиморфного превращения. При температуре  $620^\circ\text{C}$  наблюдаются лишь эффекты ферромагнитного разупорядочения, характерные только для феррита лития. Они по величине почти в 20 раз меньше по сравнению с полиморфным превращением немагнитного ортоферрита лития. Этот факт полностью отрицает возможность эвтектического распада по схеме –  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{LiFeO}_2$  [3] в исследуемой области системы  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$   $x = 2, 3, 4$ .

Анализ результатов исследований в свете энергетической теории изоморфной смесимости твердых растворов и сопоставление их с литературными данными дают основание представить процесс ферритообразования при спекании шихт в печи, как последовательные этапы превращений:

- 1).  $\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{LiFeO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,8 \text{LiFe}_5\text{O}_8 + 0,6 \text{Li}_2\text{O}$
- 2).  $\text{Li}_2\text{O} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{LiFeO}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,2 \text{LiFe}_5\text{O}_8 + 0,4 \text{Li}_2\text{O}$
- 3).  $\text{Li}_2\text{O} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{LiFeO}_2 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,6 \text{LiFe}_5\text{O}_8 + 0,2 \text{Li}_2\text{O}$
- 4).  $\text{Li}_2\text{O} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{LiFe}_5\text{O}_8$

Представленная схема, с одной стороны, согласуется с экспериментально установленной шинельной структурой всех продуктов спекания, однофазовость же продуктов спекания по нашему мнению достигается растворением  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

Таким образом, исследуемые образцы образуются в результате следующих процессов имеющих место в условиях синтеза:

- а) первичное образование ортоферрита лития -  $\text{LiFeO}_2$  из шихы  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- б) распад  $\text{LiFeO}_2$  на термодинамически более устойчивую фазу -  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  в условиях синтеза (в присутствии избытка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и атмосферы кислорода) по схеме:  $5\text{LiFeO}_2 = \text{LiFe}_5\text{O}_8 + 2\text{Li}_2\text{O}$ , и
- с) растворение  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  с образованием твердого раствора с общей формулой  $\text{LiFe}_{x\text{O}_{2+1,5(x-1)}}$  при  $x = 2,3,4,5$ .

Этот тип растворения можно отнести к случаю изодиморфного смешения различных структур с изменением числа атомов в твердом растворе [4]. Этому способствует характерное для  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  сверструктурное упорядочение в октаэдрической подрешетке. Настоящий случай можно сравнить с хорошо изученной системой  $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2$  где предполагается послынное упорядочение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и вакансий и таким образом, структура твердого раствора приобретает черты структуры  $\text{MgCl}_2$ .

Становится очевидным что мы имеем дело с твердым раствором  $\text{LiFe}_x\text{O}_{2+1,5(x-1)}$  с нестехиометрическими составами вследствие кислородного дефицита в структуре шинели, который постепенно уменьшается от  $x=2$  (в сторону роста  $x$ ) и только при  $x=5$  достигается стехиометрия.

## შეჯამება – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Dimitriadi O.O., Chachanidze G.D., Lezhava N.G. Landia N.A. Investigation of order-disorder transformation in  $\text{LiFeO}_2$  by differential scanning calorimeter// First Chech. Conference on Calorimetry – 1977, v. 2A, p. 71.
2. Ландия Н.А., Чачанидзе Г.Д. Лежгава. Исследование теплот фазовых превращений в системе  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  на дифференциально-сканирующем калориметре. Сообщение АН ГССР, 1976, т. 82, №1, с. 93-95.
3. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. Москва: МГУ, 1973, с. 20.
4. Урусов В.С. Энергетическая теория изоморфной смесимости. Москва: «Наука», 1977, с. 13.

**Li<sub>2</sub>OxFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> სისტემებში მყარი ხსნარის წარმოქმნის პროცესის მიქანიზმის შესწავლა**

დავით ლანჩავა, შუია ხუნდაძე, თენგიზ მაჩალაძე, ნანა ლეჟავა  
*რადიელ ავლახის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

Li<sub>2</sub>OxFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=1,2,3,4,5) სისტემის კიდურა წევრები - ორთოფერიტი Li<sub>2</sub>OFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LiFeO<sub>2</sub>) და ფერიტი Li<sub>2</sub>O5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) საკმაოდ კარგად არიან შესწავლენილი.

შუალედური კომპოზიციები Li<sub>2</sub>OxFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 2, 3, 4) თითქმის შეუსწავლელია. ცნობილია მხოლოდ, რომ ლითიუმის ფერიტის Li<sub>2</sub>O5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> მსგავსად ისინი მაგნიტურნი არიან, აქვთ შპინელის სტრუქტურა და გაანიათ ორი ტიპის გარდაქმნა: მაგნიტური (620<sup>0</sup>C) და ე.წ. წესრიგი-უწესრიგობის გარდაქმნა (720<sup>0</sup>C).

ლიტერატურაში არსებული წინააღმდეგობა (ვეტექტიკური დაშლის, ან მყარი ხსნარის წარმოქმნის შესაძლებლობა სისტემის შესასწავლ უბანში) მოითხოვს დამატებით რენტგენოგრაფულ, თერმოგრაფულ და კალორიმეტრულ კვლევების ჩატარებას.

ჩატარებული კვლევებით მიღებულ მონაცემთა ანალიზი და მათი შედარება ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებთან, იძლევა საფუძველს ფერიტ-წარმოქმნის მექანიზმი მათი სინთეზის პირობებში წარმოვიდგინოთ როგორც შემდეგი გარდაქმნების მიმდევრობითი სტადიები:

- 1) ლითიუმის ორთოფერიტის- LiFeO<sub>2</sub> პირველადი წარმოქმნა კაჟმიდან (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- 2) LiFeO<sub>2</sub> -ის დაშლა თერმოდინამიკურად უფრო სტაბილურ ფაზად LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> და ლითიუმის ოქსიდად სინთეზის პირობებში (ჭარბი რკინის ოქსიდისა და ჟანგბადის ატმოსფეროს თანაობისას) სქემით: 5LiFeO<sub>2</sub> = LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> + 2Li<sub>2</sub>O;
- 3) Li<sub>2</sub>O-ის გახსნა LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>-ში და მყარი ხსნარის წარმოქმნა ზოგადი ფორმულით LiFe<sub>x</sub>O<sub>2+1,5(x-1)</sub> (x = 2, 3, 4, 5).

ამ ტიპის ხსნადობა შეიძლება შევადაროთ სხვადასხვა ატომთა ცვალებადი რაოდენობის მქონე სტრუქტურების იზოდიმორფულ შერევას მყარ ხსნარებში. ამას ხელს უწყობს LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> -სთვის დამახასიათებელი ზესტრუქტურული მოწესრიგებულებისადმი მდგრადილება ოქტაედრულ ქვემესერში. ეს შემთხვევა კარგად შესწავლილ სისტემის LiCl - MgCl<sub>2</sub> -ის მსგავსია, სადაც არსებობს Mg<sup>2+</sup> იონთა და ვაკანსიათა სივრცული ფენობრივი მოწესრიგებულება რის გამოც მყარი ხსნარი იძენს MgCl<sub>2</sub>-სთვის დამახასიათებელ სტრუქტურას და თვისებებს.

ვინაიდან კომპოზიციებს Li<sub>2</sub>OxFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 2,3,4,5) აქვთ შპინელის კრისტალური სტრუქტურა, გარდაქმნის ენთალპიის - ΔH<sub>რ</sub>-ის შედგენილობასთან დამოკიდებულების ჭეშმარიტი სურათის გამოსავლენად საჭიროა მათი დაყვანა 7-ატომიან ფორმულის ერთეულადმდე:



ნათელი ხდება, რომ ჩვენ საქმე გვაქვს ჟანგბად-დეფიციტურ არასტექიომეტრულ შპინელურ სტრუქტურებთან, სადაც ჟანგბადის დეფიციტი x=2-დან თანდათანობით კლებულობს და x=5-ზე მიიღწევა სტექიომეტრია.

კალორიმეტრული კვლევის (HT-1500 Setaram) შედეგები წარმოდგენილია შესაბამისი ცხრილებითა და გრაფიკებით.

## INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF SOLID SOLUTION CREATION PROCESS IN THE SYSTEM $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$

David Lanchava, Mzia Khundadze, Tengiz Machaladze, Nana Lezhava  
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

### SUMMARY

The extreme members of the system  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 1, 2, 3, 4, 5$ ) – orthoferrite  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{LiFeO}_2$ ) and ferrite  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) are investigated well enough.

Intermediate compositions  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$   $x=2,3,4$  are not investigated almost. It is known that, similarly to lithium ferrite  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  they are magnetic, have spinel structure and two transformations: magnetic – at  $620^\circ\text{C}$  and polymorphic, order-disorder – at  $720^\circ\text{C}$ .

Discrepancy of the literary data (availability of eutectic decay or formation of solid solution in investigated region of the system during the process of synthesis), dictates the necessity to carry out additional X-ray, thermograph and calorimetric researches of corresponding compositions.

The analysis of results of investigations and their comparison to the literary data gives the basis to assume the mechanism of ferrite creation process as the consecutive stages of transformations in conditions of synthesis:

- 1) Primary formation of lithium orthoferrite -  $\text{LiFeO}_2$  from the charge ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ );
- 2) Decay of  $\text{LiFeO}_2$  into thermodynamically steadier phase  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  and  $\text{Li}_2\text{O}$  in conditions of synthesis (the presence of surplus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and oxygen area) by the scheme:  $5\text{LiFeO}_2 = \text{LiFe}_5\text{O}_8 + 2\text{Li}_2\text{O}$ ;
- 3) Dissolution of  $\text{Li}_2\text{O}$  in  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  and formation of solid solution with the general formula  $\text{LiFe}_x\text{O}_{2+1,5(x-1)}$   $x = 2, 3, 4, 5$ .

This type of dissolution can be compared to the case of isodimorphic mixing of different structures with a changing number of atoms in a solid solution.

To this promotes the distinctive for  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  super-structural ordering in octahedral sub-lattice.

This case can be compared with well investigated system  $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2$ , where stratum ordering of ions  $\text{Mg}^{2+}$  and vacancies is supposed, and thus, the structure and some properties of solid solution gets features of structure of  $\text{MgCl}_2$ . In our case we have spinel structure for all compositions and the same critical points of phase transformations ( $T_K - 620^\circ\text{C}$  and  $T_{tr} - 720^\circ\text{C}$ ).

Since the compositions  $\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 2,3,4,5$ ) have crystal structure of spinel, for revealing true character of dependence of enthalpy of transformations  $\Delta H_{tr}$  on composition, it is necessary to reduce their formula to uniform 7-atomic unit:

$\text{Li}_{1,08}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_{3,77}$  ( $x=2$ ),  $\text{Li}_{0,79}\text{Fe}_{2,33}\text{O}_{3,88}$  ( $x=3$ ),  $\text{Li}_{0,69}\text{Fe}_{2,46}\text{O}_{3,95}$  ( $x=4$ ),  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  ( $x=5$ ).

Becomes obvious that we deal with solid solutions of non-stoichiometric structures with oxygen deficiency which gradually decreases from  $x=2$  (aside growth  $x$ ) and only at  $x=5$  the stoichiometry is reached. The results of calorimetric investigations (HT-1500 Setaram) in form of corresponding tables and graphs are represented.



## СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -ШПИНЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ 5В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Li}$ -ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Р.А.Ахвლედიани

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

Появление портативной техники, гибридных электродвигателей и т.д. привело к большой необходимости производства перезаряжаемых батарей. Значительную долю на рынке перезаряжаемых батарей занимают  $\text{Li}$ -ионные аккумуляторы (ЛИА). Важной задачей разработок катодных материалов для ЛИА является повышение мощности и ёмкости при сохранении стабильности электродного материала. Основное производство приходится на долю слоистого катодного материала  $\text{LiCoO}_2$ . Между тем,  $\text{LiCoO}_2$  дорогой материал, однако, его преимуществом является лёгкость и воспроизводимость получения. Дешёвыми и экологически более приемлемыми являются  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Электрохимические характеристики катодных материалов во многом зависят от таких свойств образца, как морфология, удельная поверхность, степень кристаллизации, фазовая гомогенность и т.д. Для достижения высокой ёмкости в литиевых вторичных батареях интенсивно изучаются катодные материалы с нано-частицами. Такие материалы, благодаря большой удельной поверхности и повышенной эффективности интеркаляции лития, отличаются высокой ёмкостью [1]. За последние годы был изучен целый ряд катион-замещённых  $\text{LiMe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , где  $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$  и т.д., 5В катодных материалов, выдающих высокую ёмкость [2-3]. Использование 5В катодных материалов с нано-размером частиц не только улучшает выходное напряжение элемента, но позволяет расширить выбор анодного материала. В вышеприведённых катодных материалах ион  $\text{Mn}^{4+}$  перестаёт быть активным и замещающие металлы позволяют реакцию в 5В области.

В настоящее время в наших работах основное внимание уделяется высоковольтным катодным материалам. За исходное соединение взято  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  со структурой кубической шпинели. Теоретическая ёмкость  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , как и у нормальной  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -шпинели, равна 148 мА·ч/г. Однако, это соединение, благодаря высокому рабочему напряжению (~ 4.7В), характеризуется большой плотностью энергии. Помимо этого,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -шпинель имеет те же преимущества, что и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : низкая цена и малая токсичность по сравнению с  $\text{LiCoO}_2$  [4].

Получение фазово-чистых образцов  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -шпинели представляет сложную задачу [5]. Реально в образцах всегда присутствует некоторое количество  $\text{Mn}^{3+}$  и примеси, что зависит от метода получения катодного материала и приводит к низкой ёмкости и 4В плато. В данной работе фазовый состав и структура синтезированных образцов  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  исследовались рентгенодифракционным, химико-аналитическим и термическими методами анализа. Съёмка рентгенограмм производилась на установке ДРОН-3М в монокроматическом  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучении при скорости сканирования 1-2 град/мин. Для установления фазового состава образцов были использованы данные картотеки ASTM [6]. Термические исследования проводились на дериватографе Q-1000 (МОМ, Венгрия). Содержание в образцах лития, марганца и никеля и наличие возможных примесей, сопутствующих синтезу, определялись классическими методами хим-анализа и атомно-абсорбционным методом.

Образцы  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  были синтезированы различными методами:





3. Золь-гель методом, который включает реакцию между ацетатами лития, марганца и никеля в органической кислоте. Конечный продукт – фазово-чистую кубическую шпинель  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  с  $a = 8.202 \pm 0.003 \text{ \AA}$  и нано-размером частиц получали при термообработке геля при  $650^\circ\text{C}$  (см. образец 5, таблица 3);

Таблица 3. Дифракционная характеристика образцов  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -шпинелей, синтезированных золь-гель методом (образец №5) и упрощённым способом (образцы №№ 6 и 7)

Образец № 5 исходные реагенты: ацетаты Li, Mn и Ni, фумаровая кислота		Образец № 6 исходные реагенты: ацетаты Li, Mn и Ni		Образец № 7 исходные реагенты: нитраты Li, Mn и Ni	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>α/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>α/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>α/n</sub>
100	4.74	100	4.71	100	4.71
53	2.476	50	2.456	45	2.458
15	2.368	20	2.358	10	2.349
65	2.052	60	2.04	60	2.038
12	1.882	10	1.872	10	1.872
23	1.576	20	1.570	15	1.569
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ $a = 8.209 \pm 0.003 \text{ \AA}$		$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ $a = 8.160 \pm 0.003 \text{ \AA}$		$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ $a = 8.154 \pm 0.003 \text{ \AA}$	

4. Упрощённым способом по сравнению с золь-гель методом. На первой стадии синтеза исходные смеси Li-, Mn- и Ni- содержащих реагентов получали сразу из гомогенного раствора путём нагревания и выпаривания, без использования комплексообразователя. В качестве исходных реагентов применяли гидроксид лития и ацетаты и нитраты марганца и никеля. На второй стадии синтеза как в случае использования нитратов, так и ацетатов была получена высокодисперсная фазово-чистая шпинель при более низкой ( $500^\circ\text{C}$ ) температуре, чем при использовании золь-гель метода. Применение в качестве исходного Ni-содержащего реагента как ацетата, так и нитрата никеля приводит к образованию шпинели с параметром  $a = 8.154\text{-}8.160 \pm 0.003 \text{ \AA}$ .

Фазово-чистые, высокодисперсные образцы  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  со структурой кубической шпинели, синтезированные золь-гель методом, а также упрощённым по сравнению с ним методом, могут представить интерес в качестве 5В катодных материалов литий-ионных аккумуляторов.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Kawamura T., Makidera M. et al. J. Power Sources, 2005, v. 146, p. 24.
2. Arrebola J.C., Caballero A., Hernan L., Morales J. J. Electrochem. Solid-State Lett., 2005, v. 8, p. 64.
3. Sun V.-K., Voon C.S., Ch I.-H. J. Electrochemica Acts., 2003, v. 48, p. 503.
4. Li D. et al. J. Electrochemica Acts., 2007, v. 52, No 5, p. 1919.
5. Zhong Q. et al. J. Electrochem. Soc., 2007, v. 144, p. 205.
6. X-ray Diffraction Data Cards. ASTM, 1977.

**LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> – შპინელების, რობორც Li-იონური აკუმულატორებისათვის  
5 ვოლტიანი საკათოდე მასალების სინთეზი, ფაზური შედგენილება  
და სტრუქტურული მახასიათებლები**

ეთერ ქაჩიბაია, რუფი იმნაძე, თამარ პაიკიძე, რობერტ ახვლედიანი

*რაფიელ აგლაძის არარეგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

Li-იონური აკუმულატორებისათვის 5 ვოლტიანი საკათოდე მასალებად სხვადასხვა მეთოდის გამოყენებით სინთეზირებული იყო LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>-ის ნიმუშები. ნიმუშების ფიზიკურ-ქიმიურმა შესწავლამ აჩვენა, რომ მყარფაზური მაღალტემპერატურული მეთოდი და შედარებით დაბალ-ტემპერატურული ვალლობა-გაჯერების მეთოდი ვერ უზრუნველყოფენ კუბური შპინელის სტრუქტურის მქონე ფაზურად სუფთა LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> ნაერთების წარმოქმნას. ნიმუშებში შპინელური ფაზის გარდა ფიქსირდება ჰექსაგონალური ფაზა ( $a = 2.886 \text{ \AA}$  და  $c = 14.28 \text{ \AA}$ ), რამაც შეიძლება მიგვიყვანოს დაბალ ტემპობასა და 4 ვოლტიანი პლატოსთან. ფაზურად სუფთა, მაღალდისპერსული LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> შპინელის ნიმუშები, რომლებიც სინთეზირებულია ზოლ-გელ მეთოდით, აგრეთვე, მასთან შედარებით გამარტივებული მეთოდით (კომპლექსწარმოქმნელის გამოყენების გარეშე), საინტერესოა როგორც ლითიუმ-იონური აკუმულატორებისათვის 5 ვოლტიანი საკათოდე მასალები.

**SYNTHESIS, PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE CHARACTERISTICS  
OF LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> SPINELS AS 5V CATHODE MATERIALS  
FOR Li-ION ACCUMULATORS**

Eteri Kachibaia, Rupi Imnadze, Tamara Paikidze, Robert Akhvlediani

*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

**SUMMARY**

LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> samples as cathode materials for Li-ion accumulators were synthesized through various methods. According to physical and chemical studies solid state high temperature method as well as comparatively low temperature melt-impregnation method does not provide formation of phase pure LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> compounds with spinel structure. In addition to spinel phase hexagonal phase with  $a = 2.886 \text{ \AA}$  and  $c = 14.28 \text{ \AA}$  is fixed in the samples, that leads to low capacity and emergence of 4V plateau. High dispersal phase-pure samples of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, obtained through sol-gel as well as through simplified to compare with this one method (without using complex formation agent) will attract interest as 5V cathode materials for lithium-ion accumulators.



## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АССИМЕТРИЧНОЙ ЭТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ

Т.Ш.Заркуа, Дж.А.Кереселидзе\*, З.В.Пачулия

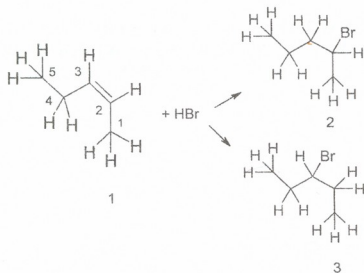
Сухумский университет

\*Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили

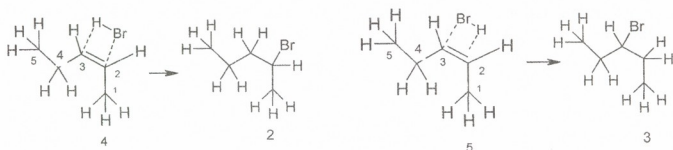
С помощью значения энтальпии активации ( $\Delta\Delta H^\ddagger$ ) и теплоты реакции ( $\Delta\Delta H$ ), рассчитанных квантово-химическим полужемпирическим методом AM1, количественно описана региоселективность реакции присоединения HBr к асимметричной этиленовой связи. Сделан вывод, что образование 2Br-пентана энергетически более выгодно.

Теория классической органической химии часто предвидит возможность существования двух направлений реакции, но она не дает никакого указания на то, как в действительности протекает такая реакция [1]. Например, при присоединении одной молекулы HBr к асимметричной этиленовой связи в пентен-2 (1) существуют две возможности протекания реакции, но для суждения о действительном течении реакции имеются только эмпирические данные.

С целью исследования региоселективности и механизма этой реакции квантово-химическим полужемпирическим методом AM1 [2] и методом молекулярной механики [3] в режиме координаты реакции были рассчитаны энтальпии активации ( $\Delta\Delta H^\ddagger$ ) и теплоты реакции ( $\Delta\Delta H$ ) двух направлений 1→2 и 1→3 (схема 1):



Для объяснения механизма этих двух направлений построены две модели атаки асимметричной этиленовой связи молекулой HBr. В первом случае (1→2) молекула HBr ориентирована таким образом, что атом брома атакует атом углерода C<sub>2</sub>, а атом водорода – атом углерода C<sub>3</sub> (4). В результате образуется 2Br-пентан (2) (схема 2):



В случае направления  $1 \rightarrow 3$  молекула  $\text{HBr}$  ориентирована таким образом, что атом брома атакует атом углерода  $\text{C}_3$ , а атом водорода – атом углерода  $\text{C}_2$  (5), в результате чего образуется  $3\text{Br}$ -пентан (3) (схема 2).

Построены энергетические диаграммы рассмотренных направлений исследуемой реакции. На рисунках 1 и 2 приведены кривые зависимости энтальпии  $-\Delta\text{H}$  от координаты реакции  $-R_{\text{CBr}}$  для направлений  $1 \rightarrow 2$  и  $1 \rightarrow 3$ .

Из этих зависимостей видно, что для направления  $1 \rightarrow 2$  энтальпия активации  $\Delta\text{H}^\ddagger = 150.0$ , а теплота реакции  $-\Delta\text{H} = -75.9$   $\text{kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$  (рисунок 1). Для второго направления  $1 \rightarrow 3$   $\Delta\text{H}^\ddagger = 157.0$ ,  $\Delta\text{H} = -68.5$   $\text{kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$  (рисунок 2).

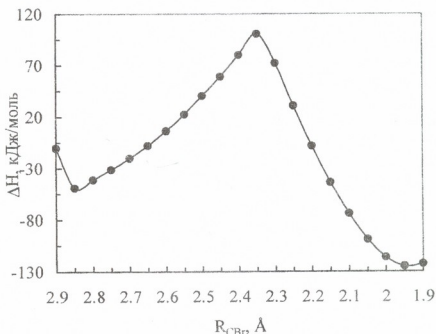


Рис. 1. Зависимость энтальпии ( $\Delta\text{H}$ ) от координаты реакции ( $R_{\text{CBr}}$ ) для реакции  $1 \rightarrow 2$

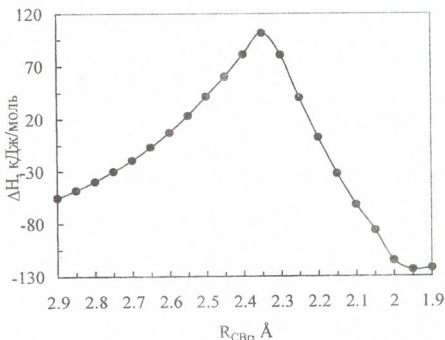


Рис. 2. Зависимость энтальпии ( $\Delta\text{H}$ ) от координаты реакции ( $R_{\text{CBr}}$ ) для реакции  $1 \rightarrow 3$



Таким образом, энергетический барьер образования 2Br-пентана (2) на  $7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  меньше по сравнению образования 3Br-пентана (3) и следовательно, образование (2) энергетически более выгодно. С другой стороны, из-за малой разности между значениями энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  оба направления можно считать приемлемыми, тем более, что оба они являются экзотермическими процессами. Однако, надо ожидать, что выход реакции образования 2Br-пентана (2) будет более высоким.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Орехов А.П.* Внутримолекулярные перегруппировки. Москва: «Наука», 1965, 312 с.
2. *Dewar M.I.S., Zoebish E.C., Healy E.F., Stewart J.P.* J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 3902.
3. *Буркет У., Эллинджер Н.* Молекулярная механика. Москва: «Мир», 1986.

### ასიმეტრიულ ეთილენის ბმასთან მიერთების რეაქციის რეგიოსელექტიურობის კვანტურ-ქიმიური აღწერა

თამარ ზარკუა, ჯუმბერ კერესელიძე\*, ზურაბ ფაჩულია

სოხუმის უნივერსიტეტი

\*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილი აქტივაციის ენთალპიის ( $\Delta H^\ddagger$ ) და რეაქციის სითბოს ( $\Delta H$ ) მუშევრებით, რადენობრივად აღწერილია ასიმეტრიულ ეთილენის ბმასთან HBr-ის მიერთების რეაქციის რეგიოსელექტიურობა. გაკეთებულია დასკვნა, რომ 2Br-პენტანის წარმოქმნა ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია.

### QUANTUM-CHEMICAL DESCRIPTION OF REGIOSELECTIVITY OF CONNECTION TO ASSYMETRICAL ETHYLENE BOND

Tamar Zarqua, Jumber Kereselidze\*, Zurab Pachulia

Sokhumi University

\*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

### SUMMARY

Regioselectivity of reaction of the HBr connection to asymmetrical ethylene bond is quantitatively described on the basis of enthalpy of activation ( $\Delta H^\ddagger$ ) and heat of reaction ( $\Delta H$ ) values, calculated by means of quantum-chemical semiempirical AM1 method. The conclusion is made, that the formation 2Br-pentane is energetically more favourable.

### ახალი დოზიმეტრული სისტემების შემუშავება ალიფატური სულფიდების საფუძველზე

რიმზტ თუმურაშვილი, მერაბ ფანჩვიძე, ვიკი ხიდუშელი, გუზან მაჭარაძე, ციური ბასილაძე

*რადიულ აგლახის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

დღესდღეობით რადიაციულ-ქიმიურ კვლევებში გამოიყენება სხვადასხვა სახის გამოსხივებათა წყაროები, რომელთა საშუალებით მიიღწევა დოზათა სიმძლავრეებისა და დოზების ფართო მრავალფეროვნება. რადიაციულ ქიმიასა და ტექნოლოგიაში, როგორც წესი, გამოიყენება მაღალი დოზები  $10 - 10^6$  გრეი რადიაციულ ქიმიასი და  $10^2 - 10^8$  გრეი რადიაციულ ტექნოლოგიაში. რიგ შემთხვევაში სპეციალისტებს, რომლებიც მუშაობენ ინდივიდუალურ დოზიმეტრიაში და რადიაციული დაცვის საკითხებში, საქმე აქვთ შედარებით მცირე დოზებთან -  $10^{-6} - 10$  გრეი. ამრიგად, დოზათა დიაპაზონი რადიაციულ-ქიმიური კვლევებისა საკმაოდ ფართოა [1].

ბუნებრივია, რომ რადიაციულ ქიმიასა და ტექნოლოგიაში ნებისმიერი კვლევის ეფექტურობა, პირველ რიგში, დამოკიდებულია იმაზე, თუ რამდენად ზუსტადაა განსაზღვრული დოზის სიმძლავრისა და დოზის მნიშვნელობა. დოზიმეტრია - ეს არის რადიაციული ქიმიის რადიონობრივი ასპექტი და ნებისმიერი ექსპერიმენტი იწყება დოზის გაზომვით, რადგან მასზე მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული რადიაციულ-ქიმიური კვლევის ეფექტურობა, პროდუქციის ხარისხი და მთლიანად პროცესის ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებლები..

რადიაციულ ქიმიასა და რადიაციულ ტექნოლოგიაში დოზიმეტრიას, უმეტეს-წილად, ატარებენ ქიმიური მეთოდებით. ამ უკანასკნელის ქვეშ იგულისხმება დოზიმეტრული მეთოდები, რომლებიც ეფუძნება ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური ცვლილებების გაზომვას, რომელთაც ადგილი აქვს ზოგიერთი ორგანული და არაორგანული სისტემების დასხივებისას [2].

ქიმიურ დოზიმეტრულ სისტემებზე შეიძლება გამოყენებულ იქნას სითხეები, მყარი სხეულები ან აირები ექსპერიმენტის პირობებისაგან დამოკიდებულებით.

ზოგადად, ნებისმიერი ქიმიური დოზიმეტრული სისტემა უნდა აკმაყოფილებდეს გარკვეულ პირობებს. რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის გამოსავლის (G) მნიშვნელობა უნდა იყოს საკმაოდ მაღალი და ფართო ინტერვალში არ უნდა იყოს დამოკიდებული შემდეგ ფაქტორებზე: გამოსხივების სახე, გამოსხივების ენერგია, დოზა და დოზის სიმძლავრე, რეაგენტების კონცენტრაცია, ტემპერატურა, ნებისმიერი სხვა სიდიდე, რომელიც შეიძლება შეიცვალოს გამოსხივების ზემოქმედებისას (pH, გახსნილი აირების შემცველობა და სხვა). გარდა ამისა, დოზიმეტრული სისტემა უნდა იყოს სტაბილური როგორც დასხივებადღე, ისე შემდეგ, ქიმიური გარდაქმნის ანალიზური მეთოდები უნდა იყოს მარტივი და სწრაფი და აუცილებელია, რომ დოზიმეტრული სისტემის მოსამზადებლად შესაძლებელი იყოს ჩვეულებრივი სისუფთავის რეაქტივების გამოყენება.

სისტემას, რომელიც აკმაყოფილებს ყველა ამ პირობას, შეიძლება ვუწოდოთ იდეალური, მაგრამ დღესათვის ასეთი სისტემა უცნობია.

განვიხილოთ, თუ როგორ სრულდება აღნიშნული მოთხოვნები ქიმიური დოზიმეტრების მიერ. ზოგადად, გამოსხივების სახე და მისი ენერგია გავლენას ახდენს თხევადი და მყარი სისტემების რადიოლიზის პროდუქტების გამოსავალზე. ეს განსაკუთრებით დამახასიათებელია წყალხსნარებისათვის, რაც აიხსნება იმით, რომ გარდაქმნა მიმდინარეობს ქიმიურად აქტიური ნაწილაკების(თავისუფალი რადიკალები, იონები, ალგზნებული მოლეკულები)

ხარჯზე, რომლებიც წარმოიქმნება პატარა ზომის უბნებში (ე.წ. ტრეკებსა ანუ შპორებში) და ამიტომ არათანაბრად არიან განაწილებულნი სისტემის მოცულობაში. მანძილი ასეთ უბნებს შორის დამოკიდებულია ენერგიის წრფივი გადაცემის სიდიდეზე, ე.ი. გამოსხივების სახესა და მის ენერგიაზე. რაც მეტია ამ სიდიდის მნიშვნელობა, მით ახლოსაა ადგენებისა და იონიზაციის უბნები ერთმანეთთან და იზრდება ალბათობა ქიმიურად აქტიური ნაწილაკების ერთმანეთთან ურთიერთქმედებისა და მცირდება მათი მონაწილეობა სხვა რეაქციებში. ამ ეფექტის სიდიდე განისაზღვრება გახსნილ ნივთიერებასთან მათი რეაქციების მექანიზმით.

დოზიმეტრულ სისტემაში მიმდინარე რადიოლიზურ პროცესებზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს გავრეებული აირის ბუნება. მაგალითად, ე.წ. ფრიკეს დოზიმეტრში  $G(Fe^{3+})$  მცირდება ორჯერ, როდესაც ხსნარში არსებული მთელი ჟანგბადი იხარჯება.

დღეისათვის რადიაციულ ქიმიამი ყველაზე ფართოდ გამოიყენება ზემოთ აღნიშნული ფრიკეს დოზიმეტრი, რომელიც წარმოადგენს რკინის(II) სულფატის  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  მ წყალხსნარს, შეიცავს  $10^{-3}$  მ ნატრიუმის ქლორიდს და გავრეებულია ჰაერით. იგი აკმაყოფილებს ბევრ იმ პირობას, რომელიც მოეთხოვება ქიმიურ დოზიმეტრებს.

გარდა არაორგანულ ნაერთებზე დაფუძნებული დოზიმეტრული სისტემებისა, უკანასკნელ წლებში გამოიყენება ორგანულ ნაერთთა საფუძველზე შექმნილი დოზიმეტრები. მათ შორის აღსანიშნავია, მაგალითად, გლუკოზური დოზიმეტრი, რომელიც წარმოადგენს გლუკოზის  $1,1$  მ წყალ ხსნარს. ამ დოზიმეტრით შეიძლება დოზების განსაზღვრა  $25 - 200$  მრად დიაპაზონში. იგი, ძირითადად, რეკომენდებულია რადიოიზოტოპური დანადგარების ატესტაციისათვის.

შეიძლება განვიხილოთ კიდევ მრავალი დოზიმეტრული სისტემა, რომლებიც დღეისათვის მოწოდებულია სხვადასხვა მკვლევარის მიერ, მაგრამ უმრავლესი მათგანი არ აკმაყოფილებს დოზიმეტრებისადმი წაყენებულ ერთ-ერთ მთავარ მოთხოვნას – მათი მოქმედების დროს, რაც უმეტეს შემთხვევაში შიზღუდულია  $1-2$  თვით. გარდა ამისა, მათი ქმედების დიაპაზონი შემოფარგლულია გასაზომი დოზის ვიწრო ინტერვალით. ცხადია, რომ ასალი დოზიმეტრული სისტემების შექმნა აქტუალური პრობლემაა, რომლის გადაწყვეტაც საშუალებას მოგვცემს შევიმუშავოთ დოზიმეტრები, რომელთა გამოყენება შეიძლება ხანგრძლივი დროის განმავლობაში და დოზათა ფართო ინტერვალში.

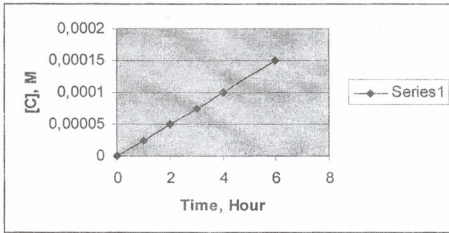
ამ მიმართულებით შეტად პერსპექტიულია ახალი დოზიმეტრული სისტემების შექმნა გოგირდორგანულ ნაერთთა საფუძველზე. ამ თვალსაზრისით ჩვენ შევარჩიეთ ალიფატური სულფიდები. მართლაც, გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ რადიაციულ – ქიმიური გარდაქმნა ორგანულ გამსხნელებში (იზოოქტანი, ოთხქლოროვანი ნახშირბადი) ატარებს სწორხაზოვან ხასიათს დოზათა ფართო ინტერვალში.

მაგალითად, ნახაზზე 1 მოტანილია იზოოქტანში დიამილსულფიდის  $1 \cdot 10^{-4}$  მ ხსნარის რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის მრუდი. ცხადია, რომ  $1,5$  მრად დოზამდე გარდაქმნა სწორხაზოვანია. მრუდი აგებულია სპექტროფოტომეტრული მონაცემების საფუძველზე. სულფიდის კონცენტრაციას ვსაზღვრავდით ე.წ. დრუშელისა და მილერის [3] მეთოდით  $\lambda = 308$  ნმ-ზე. შემდეგ ვაგებდით კალიბრაციულ მრუდს (ნახაზი 2): ოპტიური სიმკვრივე – კონცენტრაცია, რომლითაც ვსაზღვრავდით სულფიდის კონცენტრაციას დასზივებამდე და დასზივების შემდეგ. გაზომვის ცდომილება შეადგენს  $\pm 5\%$ . დოზის განსაზღვრისათვის ვიყენებდით ფორმულას:

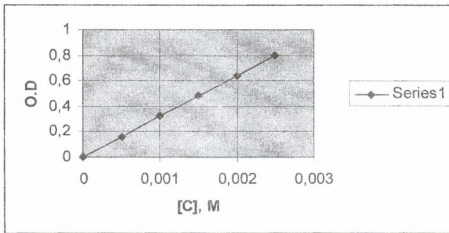
$$D = \frac{9.64 \cdot 10^8 \Delta c}{G \cdot \rho} \text{ რადი} \quad (1)$$

სადაც,  $\Delta c$  – გარდაქმნილი ნივთიერების რაოდენობა, მოლი/ლ,  $G$  – რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის გამოსავალი,  $\rho$  – დოზიმეტრული ხსნარის სიმკვრივე. ჩვენს შემთხვევაში

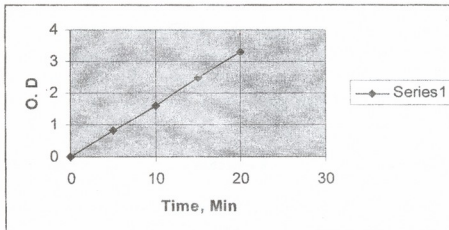
$G=0.21/100$  ევ,  $\rho=0.70$ . გრაფიკიდან ჩანს, რომ ერთი საათის დასხივების შემდეგ  $\Delta c=0.02 \cdot 10^{-4}$  მოლი/ლ. ამ მონაცემების ფორმულაში შეტანით ვიღებთ, რომ ღოზის სიმძლავრე  $P=1.4 \cdot 10^3$  რადი/სთ = 0.0014 მრადი/სთ.



ნახ. 1. იზოქტანში დიამილსულფიდის  $1 \cdot 10^{-4}$ მ ხსნარის რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა



ნახ. 2. კალიბრაციული მრუდი დიალკილსულფიდის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის



ნახ. 3. ფეროსულფატური ღოზიმეტრის ოპტიკური სიმკვრივის ცვლილება დასხივების დროისაგან

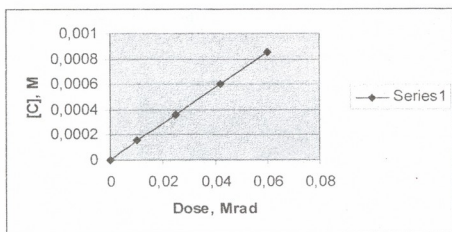
ამ მონაცემების სიზუსტის შესაფასებლად ჩავატარეთ ღოზიმეტრია ე.წ. ფრიკეს სტანდარტული ღოზიმეტრით. ნახაზზე 3 მოტანილია აღნიშნული ღოზიმეტრული ხსნარის

ობტიკური სიმკვრივის ცვლილება დროისაგან დამოკიდებულებით. დოზას ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$D = 2.8 \cdot 10^4 (I - I_0) \text{ რადი}, \quad (2)$$

სადაც,  $I_0$  და  $I$  – დოზიმეტრული ხსნარის ობტიკური სიმკვრივის სიდიდეებია დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ. გამოთვლებმა აჩვენა, რომ  $P=0.13$  მრადი/სთ. როგორც ვხედავთ, დოზის სიმძლავრის მნიშვნელობები, განსაზღვრული სტანდარტული მეთოდით და ჩვენ მიერ შემოთავაზებული დიალკოსულფიდის იზოოქტანში ხსნარის საფუძველზე შექმნილი დოზიმეტრით, კარგ თანხვედრაშია ერთმანეთთან.

ნახაზზე 4 ნაჩვენებია დიპროპილსულფიდის რადიაციულ – ქიმიური გარდაქმნა ოთხქლოროვანი ნახშირბადის  $1 \cdot 10^{-3}$  მ ხსნარში. 0.06 მრად დოზამდე მრუდი სწორხაზოვანია. ამ სისტემისათვის  $G=20 \cdot 1/100$  ევ,  $\rho=1.5$ . ნახაზიდან ჩანს, რომ ერთი საათის დასხივების შემდეგ  $\Delta c=0.30 \cdot 10^{-3}$  მოლი/ლ. ამ სიდიდეების ფორმულში (1) შეტანით ვლბებულობთ  $P=0.0096$  მრადი/სთ, სტანდარტული დოზიმეტრით კი –  $P=0.01$  მრადი/სთ. როგორც ვხედავთ, ეს სიდიდეები კარგად ეთანადება ერთმანეთს.



ნახ. 4 ოთხქლოროვან ნახშირბადში დიპროპილსულფიდის  $1 \cdot 10^{-3}$  მ ხსნარის რადიაციულ – ქიმიური გარდაქმნა

ანალოგიური შედეგებია მიღებული სხვა დიალკოსულფიდების შემთხვევაში.

ამრიგად, დიალკოსულფიდების ხსნარები იზოოქტანში და ოთხქლოროვან ნახშირბადში შეიძლება რეკომენდებულ იქნან ქიმიურ დოზიმეტრებად 0.02 – 3 მრადი დოზების ინტერვალში. ფრიკეს დოზიმეტრის შენახვის ვადა მხოლოდ ერთი თვეა. აღსანიშნავია ისიც, რომ ამ სისტემების თვისებები არ იცვლება ერთ წლამდე, მაშინ როდესაც ფრიკეს დოზიმეტრის შენახვის ვადა მხოლოდ ერთი თვეა.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. Москва: «Наука», 1985, 375 с.
2. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. Москва: «Наука», 1975, 312 с.
3. Drushell H., Miller J. Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 495.

## ELABORATION OF NEW DOSIMETRIC SYSTEMS ON THE BASIS OF ALIPHATIC SULFIDES

Rimzet Tushurashvili, Merab Panchvidze, Givi Khidesheli, Guzan Macharadze, Tsiuri Basiladze  
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

### SUMMARY

It has been established that radiation-chemical transformation of aliphatic sulfides in organic solvents at room temperature has a linear character in wide dose range: 0.02-0.06 Mrad/h. and 0.1-3.0 Mrad/h. for solutions of carbon tetrachloride and isooctane, respectively. The value of dose rate, determined by means of solutions of dialkylsulfides in carbon tetrachloride, consists 0.0096 Mrad/h. and by ferrosulfate dosimeter-0.01Mrad/h. These data are in good agreement with each other. Similar results were obtained for isooctane solutions, too. It should be noted that a storage life of the systems, based on sulfides, is 10-12 months, whereas for ferrosulfate dosimeter-only 1 month. Thus solutions of dialkylsulfides in carbon tetrachloride and isooctane may be recommended as chemical dosimeters.

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Г.И.Хидешели, Г.П.Мачарадзе, Ц.М.Басиладзе  
*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

### РЕЗЮМЕ

Изучено радиационно-химическое превращение диалкилсульфидов в органических растворителях при комнатной температуре. Установлено, что превращение носит прямолинейный характер в широком интервале доз: 0.002 – 0.06 Мрад и 0.1 – 3.0 Мрад для растворов сульфидов в четыреххлористом углероде и изооктане, соответственно. Значение мощности дозы, определенное с помощью растворов диалкилсульфидов в четыреххлористом углероде, составляет 0.0096 Мрад/час, а ферросульфатным дозиметром – 0.01 Мрад/час. Эти данные находятся в хорошем соответствии друг с другом. Аналогичные данные получены и в случае растворов изооктана. Надо отметить, что срок хранения систем на основе сульфидов составляет 10 – 12 месяцев, тогда как для ферросульфатного дозиметра – всего 1 месяц. Таким образом, растворы диалкилсульфидов в четыреххлористом углероде и изооктане могут быть рекомендованы в качестве химических дозиметров.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

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

*Кутаисский государственный университет им. А.Церетели*

Процесс образования сшитых структур линейных полихлоропреновых каучуков как с латентным ЛО-2 (соединения, проявляющие свою активность при повышенных температурах, 80-100°C), так и с полиизоцианатным отвердителем представляет собой комплекс сложных и многостадийных химических реакций. Теоретические вопросы образования пространственных структур в линейных полимерных материалах рассмотрены в трудах ряда зарубежных исследователей [1-3].

Реакции сшивания полихлоропреновых каучуков следует отнести к межмолекулярным реакциям. Структурирование сопровождается модификацией основной цепи макромолекул полимеров, как за счет присоединения фрагментов агента сшивания, так и за счет развития процессов изомеризации и циклизации макромолекул полимеров под действием сшивающих агентов или продуктов их превращения. Учет этих реакций весьма важен, так как из-за их развития сшитая структура полимеров представляет собой существенно измененные по сравнению с исходными линейными макромолекулами системы не только вследствие образования химических поперечных связей, но и за счет появления участков в линейных цепях с нарушенной регулярностью чередования звеньев.

Одной из количественных характеристик пространственной химической сетки структурированных уретановых полимеров является плотность межузловых сшивок макромолекул.

Плотность пространственной сетки структурированных полимеров определяется по теории равновесного набухания и с помощью уравнения Флори-Ренера [3]:

$$\frac{1}{\varphi_2} \left( \ln \frac{a_1}{1-\varphi_2} - \varphi_2 \right) = \chi + \frac{V_0 n_c}{\varphi_2^2} \left( \varphi_2^{1/3} - \frac{2}{f} \varphi_2 \right), \quad (1)$$

где  $a_1$  – активность паров растворителя, для жидкости  $a_1=1$ ;

$V_0$  – молярный объем растворителя;

$f$  – функциональность узла сетки;

$\varphi_2$  – объемная доля полимера в набухшем образце,

$$\varphi_2 = \frac{\rho_1 m}{\rho_1 m + \rho_2 \Delta W}, \quad (2)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотность растворителя и полимера соответственно;

$\Delta W$  – количество поглощенного растворителя или его паров;

$m$  – навеска полимера;

$\chi$  – константа Хаггинса – параметр взаимодействия полимер-растворитель;

$n_c$  – плотность сетки пространственно-структурированных полимеров.

Способность полимеров растворяться или набухать в жидкостях зависит от следующих факторов: химической природы полимера и растворителя, молекулярной массы полимера, гибкости цепей полимера, плотности упаковки макромолекул, фазового состояния полимера, неоднородности химического состава цепей, наличия и частоты пространственной сетки, температуры и других.

Одной из количественных характеристик процесса набухания является степень набухания. Степень набухания выражают отношением массы поглощенной полимером жидкости к массе исходного полимера. Так как процесс набухания протекает во времени, кинетику этого процесса можно выразить зависимостью степени набухания от времени. Кинетические кривые выражают зависимость  $\alpha=f(t)$ , где  $\alpha$  – степень набухания,  $t$  – время набухания. Достижение постоянной степени набухания отвечает равновесному состоянию системы. Предельная величина степени набухания называется равновесной степенью набухания.

При набухании трехмерной сетки происходит проникновение растворителя в клубок макромолекул и изменение свободной энергии вследствие смещения молекул полимера и растворителя. Беспредельному раздвижению цепей (растворению) препятствуют поперечные химические связи, соединяющие макромолекулы друг с другом. Объем набухающей сетки стабилизируется, когда осмотическое давление, раздвигающее цепи, уравновешивается упругой силой деформации сетки.

На рисунках 1 и 2 представлены кинетические кривые процесса набухания структурированных полихлоропреновых каучуков как с латентным ЛО-2 (рисунок 1), так и с полиизоцианатным отвердителем (рисунок 2), в диметилформамиде и в толуоле. Как видно из кривых, равновесная степень набухания достигается после 20–24 часовой выдержки полимеров в растворителях. Объем набухающей сетки стабилизируется, когда осмотическое давление (раздвигающее сетку), уравновешивается упругой силой деформации сетки. Так как вышеуказанные полимеры структурированы, они способны только к ограниченному набуханию и не растворяются.

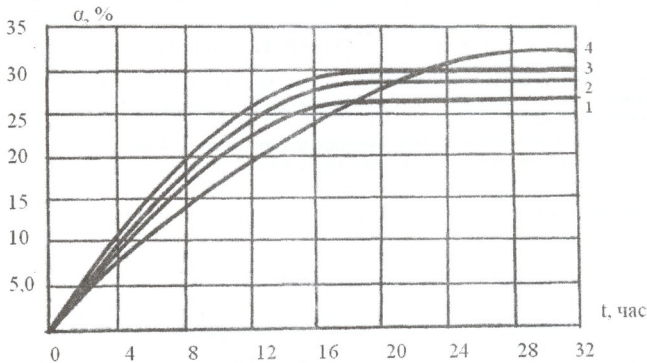
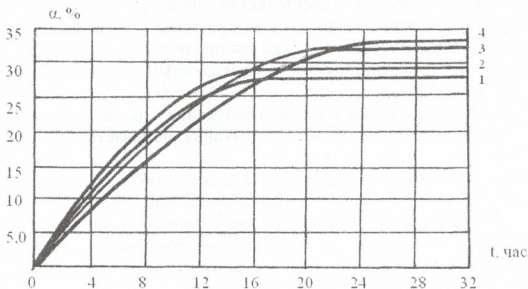


Рис. 1. Кинетика набухания структурированных полихлоропреновых каучуков в диметилформамиде: 1 – найрит ДКТ-80, 2 – найрит НТ с латентным отвердителем; 3 – найрит ДКТ-80, 4 – найрит НТ с полиизоцианатным отвердителем

Рассчитанная по уравнению Флори-Ренера (1) плотность пространственной сетки структурированных полихлоропреновых каучуков с латентным (ЛО-2) отвердителем составляет  $\rho_c=2,7-2,9 \cdot 10^{-6}$  моль/мм<sup>3</sup>, а для хлоропреновых каучуков с полиизоцианатным отвердителем плотность сетки равна  $\rho_c=3,4-3,6 \cdot 10^{-6}$  моль/мм<sup>3</sup>.



რის. 2. Кинетика набухания структурированных полихлоропреновых каучуков в толуоле:  
 1 – найрит ДКТ-80, 2 – найрит НТ с латентным отвердителем;  
 3 – найрит ДКТ-80, 4 – найрит НТ с полиизоцианатным отвердителем

Таким образом, как показали исследования с применением латентного отвердителя в полихлоропреновых клеевых композициях образуется более плотная пространственная сетка, чем с применением полиизоцианатных отвердителей. Этим объясняется тот факт, что прочность полихлоропреновых клеевых соединений с латентным отвердителем ЛО-2 выше, чем с полиизоцианатным отвердителем.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. Москва: "Химия", 1978, 470 с.
2. Литатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: "Наукова думка", 1979, 160 с.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы (Перевод с английского Ковышиной Н.В.). Москва: "Мир", 1984, 327 с.

სტრუქტურირებული პოლიქლოროპრენის კაუნსპრენის სივრცული ბადის სიმკვრივის განსაზღვრა

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

რეზიუმე

გამოკვლეულია ლატენტური და პოლიიზოციანატურ-გამამყარებელიანი სტრუქტურირებული პოლიქლოროპრენის ნაირიტ-დკტ-80 და ნაირიტ-ნტ-ს გაჯირჯეების პროცესი დიმეთილფორმამიდში და ტოლუოლში. განსაზღვრულია სტრუქტურირებული ქლოროპრენის პოლიმერების სივრცული ბადის ფიზიკური პარამეტრები.

DETERMINATION OF NET COMPACTNESS FOR STRUCTURED POLYCHLOROPRENE RUBBERS

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

SUMMARY

Solidification process of latent and polyisocyanative solidified structured polychloroprene rubbers Nairit-DKT-80 and Nairit-HT has been investigated in dimethylformamide and toluene. Physical parameters of network for the structured polychloroprene rubbers is given.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ  $CuCl$** 

Р.Б.Джанелидзе, М.Р.Кацишвили, О.И.Бакрадзе, В.Ш.Эдилашвили

*Институт кибернетики, С.Эули 5, 0186 Тбилиси, Грузия*

В предыдущей работе [1] сообщалось об измерении электрической проводимости на переменном токе образцов боратного стекла, содержащего наноструктуры – квантовые точки (КТ) полупроводникового соединения  $CuBr$ .

Квантовые точки в стеклянной матрице представляют собой квази-нульмерные структуры, в которых движение носителей тока ограничено во всех трех измерениях (трехмерный конфаймент) [2].

Выращивание микрокристаллов (наноструктур) различных полупроводниковых соединений осуществляется обычно в процессе высокотемпературной термообработки стекол, в состав которых изначально были введены компоненты соответствующих соединений. Полученное таким образом стекло представляет собой перенасыщенный раствор, с последующим диффузионным распадом на стадии переконденсации [3].

Обычно квантовые точки в стеклах представляют собой микрокристаллы с формой близкой к сферической, радиусы которых могут меняться от нескольких до десятков нанометров, в зависимости от режима термообработки.

В работе [1] было сделано предположение, что из-за высокого энергетического барьера между КТ и стеклом матрицы, ионы меди и брома, изначально введенные в шихту матрицы и впоследствии инкорпорированные в КТ в процессе термообработки не могут участвовать в механизме проводимости образца в целом. Исходя из этого, было предположено, что проводимость образцов с КТ больших радиусов (с большим числом захваченных ионов) должна быть ниже проводимости образцов с мелкими КТ или вовсе термически не обработанных образцов. Проведенные измерения динамической проводимости на образцах матриц содержащих КТ соединения  $CuBr$  различных радиусов, подтвердили это предположение.

В настоящей работе, в развитие темы, представлены результаты измерений проводимости образцов стеклянной матрицы, содержащих КТ другого полупроводникового соединения группы галогенидов меди –  $CuCl$ . Исследовались также образцы, не подвергавшиеся термообработке, т.е. в отсутствие КТ.

Условия получения стекол содержащих КТ галогенидов меди и метод измерения приведены в [4] и [1] соответственно. Для получения набора образцов с КТ различных радиусов, стекло подвергалось термообработке при  $550^{\circ}C$  в течение определенного времени. Прямым доказательством образования кристаллических наноструктур в стекле является радикальное изменение диффузного оптического поглощения стеклянной матрицы – появление резких пиков, соответствующих экситонному поглощению в кристаллической фазе.

На рисунке 1 показан спектр поглощения матрицы, содержащей  $CuCl$  КТ. Пики, обозначенные как  $Z_3$  и  $Z_{12}$  обусловлены поглощением экситонов связанных с простой верхней валентной зоной  $\Gamma_7$  (пик  $Z_3$ ) и с вырожденной зоной  $\Gamma_8$ , отщепленной спин-орбитальным взаимодействием (пик  $Z_{12}$ ).

Измерение электропроводимости на переменном токе проводились на четырех образцах: исходной матрице, содержащей полупроводниковые компоненты  $CuCl$ , но без термообработки, и на трех образцах матрицы, содержащих КТ со средними радиусами 9,

12 и 19 мм. Эти образцы подвергались термообработке при  $T = 550^{\circ}\text{C}$  в течение 6, 23 и 42 часов, соответственно.

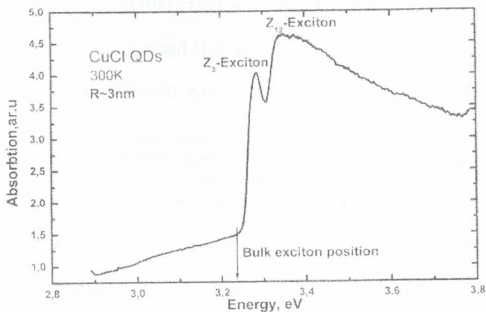


Рис. 1. Спектр поглощения матрицы, содержащей КТ CuCl со средним радиусом  $R \sim 3$  нм

Величины проводимости для всех четырех образцов на частоте 500 гц показаны на рисунке 2. Наибольшей величиной проводимости обладают образцы легированной матрицы, не подвергавшейся термообработке. Три образца, содержащие КТ, показывают уменьшение проводимости с ростом среднего радиуса наночастиц. Полученные результаты, в целом, укладываются в схему, предложенную в [1]. Действительно, в стеклах содержащих ионы металла (в нашем случае ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$ ) электроперенос осуществляется в основном катионами, причем числа переноса однозарядных ионов практически равны единице [5]. При достижении некоторой частоты, проводимость начинает возрастать с ростом частоты, причем независимо от состава и структуры стекла, выполняется соотношение  $\sigma(\omega) \sim \omega^n$ , где  $n \leq 1$ , т.е. электроперенос осуществляется перескоком ионов между соседними центрами [6].

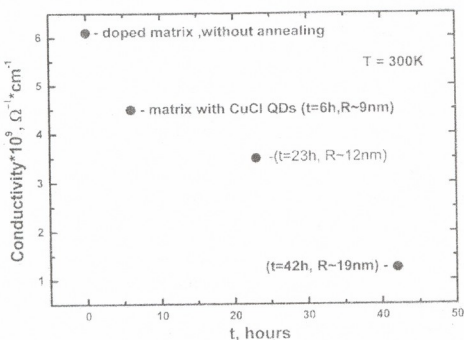


Рис. 2. Электропроводимость четырех образцов матрицы с различными по величине КТ на частоте 500 гц



2. *Woggon U.* Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer Tracts of Modern Physics, Berlin: Springer-Verlag, 1997, p. 136.
3. *Lifshitz I.M., Slezov V.I.* J. Phys. Chem. Sol., 1961, v. 19, p. 35.
4. *Gogolin O.V. et al.* Sem. Sci. Techn., 1991, v. 6, p. 401.
5. *Taylor H. J.* Soc. Glass Techn., 1957, v. 41, p. 350.
6. *Minami T., Tanaki M.* Rev. Chim. Minerale, 1979, v.16, p. 283.

## ნახევრადგამტარი ნაერთის – CuCl-ის კვანტური წერტილების შემცველი მინების ელექტრული გამტარებლობა

რუსიკო ჯანელიძე, მაია კაციაშვილი, ოთარ ბაკრადე, ვახტანგ ედილაშვილი

კიბერნეტიკის ინსტიტუტი, საქართველო, 0186 თბილისი, ს.ეულის ქ. 5

### რეზიუმე

გაზომილია CuCl-ის კვანტური წერტილების შემცველი მატრიცის დინამიური ელექტროგამტარებლობა. ნაჩვენებია, რომ ელექტროგამტარებლობა დამოკიდებულია კვანტური წერტილების საშუალო რადიუსის სიდიდეზე: ელექტროგამტარებლობის სიდიდე მით უფრო მცირეა, რაც უფრო დიდია კვანტური წერტილების საშუალო რადიუსი. მიღებული შედეგები შეიძლება ავხსნათ სპილენძის კათიონების ბმით კვანტურ წერტილებში, და როგორც შედეგი, მათი გამორიცხვით მუხტის გადატანის პროცესიდან.

## ELECTROCONDUCTIVITY OF GLASS HOST MATRIX WITH EMBEDDED CuCl QUANTUM DOTS

Rusudan Djanelidze, Maya Kaziashvili, Otar Bakradze, Vakhtang Edilashvili

*Institute of Cybernetics, 5 S.Euli, 0186 Tbilisi, Georgia*

### SUMMARY

Electroconductivity of glass matrix samples, doped with CuCl quantum dots of different radii has been measured, and relation between the value of conductivity and quantum dot radius was investigated. It is shown, that the larger is averaged radius of quantum dot, the smaller is the conductivity of matrix. This fact can be explained by exclusion of ions incorporated in quantum dots from the charge transport process.

## ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С АЗОПРОИЗВОДНЫМ  
ПИРОГАЛЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТИАЗОЛИДИН-2,4-ДИОНА,  
5-(2-БЕНЗИЛИДЕН) ТИАЗОЛИДИН-2,4-ДИОНА  
И 5-АЛЛИЛТИАЗОЛИДИН-2,4-ДИОНА**А.М.Магеррамов, Ш.А.Самсония\*, С.Р.Гаджиева, Х.Л.Рафиева, Ф.М.Чырагов,  
Н.Д.Садыхова, М.А.Аллахвердиев*Бакинский государственный университет**\*Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавахишвили*

Изучено комплексообразование меди(II) с 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталином (R) в присутствии и отсутствие тиазолидин-2,4-диона (Ти), 5-(2-бензилиден)тиазолидин-2,4-диона (Бети) и 5-аллилтиазолидин-2,4-диона (Алти). Однородно CuR и смешанолигандное CuR-Ти, CuR-Бети, CuR-Алти соединения образуются при pH 4, 3, 3, 3 имеют максимумы светопоглощения при 493, 478, 472 и 466 нм соответственно. Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе однородно- (1:2) и смешанолигандного (1:2:2) соединений. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций 0,26–3,07; 0,26–2,56; 0,26–2,56 и 0,26–3,07 мкг/мл Cu соответственно. Разработана методика фотометрического определения меди (II) в вулканогенной породе.

Известно, что за счет улучшения аналитических параметров реакции смешанно-лигандные комплексы нашли широкое применение в фотометрическом определении элементов [1-3].

В данной работе изучено влияние тиазолидина-2,4-диона (Ти), 5-(2-бензилиден) тиазолидин-2,4-диона (Бети) и 5-аллилтиазолидин-2,4-диона (Алти) на комплексообразование меди (II) с 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталином (R).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Реагент синтезирован по методике [4], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Реагент хорошо растворим в воде. Использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М водно-этанольный раствор Ти, Бети, Алти и  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор меди (II), приготовленный из сульфата меди (II). Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 1–2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3–11); pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотокolorиметре КФК-2 ( $l=1$  см). Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Изучение зависимости комплексообразования от pH (табл.1) показало, что выход комплекса CuR максимален при pH 4 ( $\lambda_{\max}=493$  нм), реагент имеет максимум светопоглощения при 567 нм. В присутствии Ти, Бети и Алти образуется трехкомпонентное соединение CuR-Ти, CuR-Бети и CuR-Алти, оптимальный при pH 3,  $\lambda_{\max}=478$  нм, pH 3,  $\lambda_{\max}=472$  нм и pH 3,  $\lambda_{\max}=466$  нм соответственно.

Однородно- CuR и смешанолигандные CuR-Ти, CuR-Бети, CuR-Алти соединения образуются быстро. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных



серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [5]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (таблица 1).

**Таб. 1.** Основные фотометрические характеристики реакций меди (III) с органическими реагентами

Реагент	$\lambda_{\max}$ , нм	Соотношение Cu : реагент	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
R	493	1:2	1,41±0,01	0,26–3,07
R + Ти	478	1:2:2	1,62±0,01	0,26–2,56
R + Бети	472	1:2:2	1,76±0,01	0,26–2,56
R + Алти	466	1:2:2	1,77±0,01	0,26–3,07

Вычислены константы устойчивости однородно- и смешанолигандного комплексов меди (II). Для расчета константы устойчивости комплекса CuR использовали метод пересечения кривых [6]. Согласно расчетам  $\lg K_1 = 4,88 \pm 0,05$  ( $n=4$ ;  $P=0,95$ ).

С использованием кривой насыщения  $8 \cdot 10^{-5}$  М раствора комплекса CuR раствором третьих компонентов по методу пересечения кривых определена константа устойчивости смешанолигандного комплекса. ( $\lg K_1$ )  $5,33 \pm 0,04$  (CuR-Ти),  $5,42 \pm 0,04$  (CuR-Бети),  $5,55 \pm 0,05$  (CuR-Алти).

Полученные комплексы исследованы также методом кондуктометрического титрования [7] (таблица 2).

**Таб. 2.** Удельная электропроводность ( $m \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) однородно- и смешанолигандного комплексов меди при  $\text{pH}_{\text{опт}}$

Комплекс	$V_R$ , мл									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Удельная электропроводность, $m \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$									
CuR	1,34	1,33	1,27	1,24	1,19	1,18	1,15	1,14	1,13	1,13
CuR+Ти	1,27	1,26	1,23	1,21	1,16	1,17	1,14	1,14	1,13	1,13
CuR+Бети	1,20	1,18	1,13	1,09	1,05	1,03	1,01	0,98	0,97	0,96
CuR+Алти	1,17	1,15	1,11	1,07	1,00	0,97	0,95	0,93	0,90	0,90

Сравнение удельной электропроводности однородно- и смешанолигандного комплексов показывает, что смешанолигандный комплекс устойчивее, чем однородный.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование меди в присутствии и в отсутствие третьих компонентов (таблица 3) и разработана методика определения меди в сплавах на основе цинка.

**Таб. 3.** Допустимые отношения посторонних веществ к меди(II) при его определении в виде однородно- и смешанолигандных комплексов (погрешность 5%)

Ион или вещество	CuR	CuR-Ти	CuR-Бети	CuR-Алти	Пикрамин-эпсилон [1]
Na(I)	500	728	836	988	
Mg(II)	38	288	338	499	1000
Ca(II)	188	563	713	688	20
Ba(II)	1070	1070	1070	1070	
Zn(II)	106	508	508	1000	1500
Cd(II)	875	175	875	525	1000
Mn(II)	258	258	258	86	
Ni(II)	мешает	461	461	мешает	50

Co(II)	9	9	9	367	100
Cr(III)	244	258	244	8	
Al(III)	126	214	214	214	10
Pb(IV)	162	97	97	1618	
Mo(VI)	150	450	750	750	
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	590	590	197	197	
ЭДТА	მешает	1744	1744	1744	
Лимонная кислота	900	900	1500	1500	
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	222	222	984	666	
NH <sub>4</sub> F	173	173	580	173	

**Определение меди в вулканогенной породе.** Разработана методика, использованная для определения меди (II) в вулканогенной породе. Для анализа взяты три разных образца вулканогенной породы Малого Кавказа в Кельбеджарском районе Азербайджанской Республики. Содержание меди (II) в образцах определяли фотометрическим и атомно-абсорбционным методами (таблица 4); 2 г образца в чашке из стеклоглудера растворяют в смеси 8 мл HF + 6 мл HCl + 2 мл HNO<sub>3</sub>. Полученную пасту обрабатывают 3-4 мл конц. HNO<sub>3</sub> при 60-70<sup>0</sup>C до полной отгонки HF. Полученный остаток растворяют в воде, фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть полученного раствора помещают в мерную колбу емк. 25 мл, добавляют 2 мл 1×10<sup>-3</sup> М раствора R, 1 мл 1×10<sup>-3</sup> М раствора Алти и разбавляют до метки pH 3. Оптическую плотность растворов измеряют при 490 нм в кювете с ℓ=1 см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта.

**Таб. 4.** Результаты определения меди (II) образцах вулканогенной породы фотометрическим и атомно-абсорбционным методами, (n=3, P=0,95)

Образец	Фотометрической метод, %	Атомно-абсорбционный метод, %
1	0.037±0.002	0.038±0.001
2	0.033±0.003	0.032±0.001
3	0.036±0.004	0.036±0.001

*Состав образцов, %:* 1 – SiO<sub>2</sub> 57,75; TiO<sub>2</sub> 0,75; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17,75; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,52; FeO 0,88; CaO 5,88; MgO 1,50; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,72; MnO <0,02; CuO 0,039; K<sub>2</sub>O 4,00; Na<sub>2</sub>O 5,40; SO<sub>3</sub> 0,05; H<sub>2</sub>O 0,29; Σ 99,55; 2 – SiO<sub>2</sub> 58,00; TiO<sub>2</sub> 0,70; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,00; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,68; FeO 0,74; CaO 5,88; MgO 1,10; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,71; MnO <0,02; CuO 0,033; K<sub>2</sub>O 3,92; Na<sub>2</sub>O 5,60; SO<sub>3</sub> 0,05; H<sub>2</sub>O 0,13; Σ 99,56; 3 – SiO<sub>2</sub> 55,25; TiO<sub>2</sub> 1,35; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16,25; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,58; FeO 2,40; CaO 6,43; MgO 2,95; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1,31; MnO 0,02; CuO 0,036; K<sub>2</sub>O 4,40; Na<sub>2</sub>O 3,20; SO<sub>3</sub> 0,27; H<sub>2</sub>O 0,34; Σ 99,79.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. Москва: «Наука», 1990. 280 с.
2. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. Москва: «Атомиздат», 1971. 349 с.
3. Пилипенко А. Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. Москва: «Химия», 1983. 221 с.
4. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. Москва: МГУ, 1972. 245 с.
5. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. Ленинград: «Химия», 1972. 407 с.
6. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. Под. ред. Спицына В.И. Москва: «Наука», 1982. 264 с.

7. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. Москва: «Химия», 1976. 304 с.

თიაზოლიდინ-2,4-დიონის, 5-(2-ბენზილიდენ)თიაზოლიდინ-2,4-დიონისა და 5-ალილითიაზოლიდინ-2,4-დიონის თანამეფოზობაში პიროგალოლის აზოწარმოებულთან სპილენძის (II) კომპლექსფარმოქმნა

აბელ მაგერამოვი, შოთა სამსონია\*, სევინჯ ჰადჯიევა, ჰიდჯრან რაფიევა, ფამილ ჩირაქოვი, ნურლანა სადიხოვა, მირზა ალახვერდიევი

*ბაკოს სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

*\*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

### რეზიუმე

შესწავლილია სპილენძის(II) კომპლექსფარმოქმნა 2,3,4-ტრიოქსიფენილაზო-5'-სულფონაფთალინთან (R), თიაზოლიდინ-2,4-დიონის (Tu), 5-(2-ბენზილიდენ)თიაზოლიდინ-2,4-დიონისა (Beti) და 5-ალილითიაზოლიდინ-2,4-დიონის (Alti) თანამეფოზობაში და მათ გარეშე. ერთეგაროვანი CuR და შერეულლიგანდური ნაერთები CuR-Tu, CuR-Beti, CuR-Alti წარმოიქმნება შესაბამისად pH 4, 3, 3, 3 და აქვთ სინათლის შთანთქმის მაქსიმუმები 493, 478, 472 და 466 ნმ. დადგენილია ერთეგაროვან- (1:2) და შერეულლიგანდური (1:2:2) ნაერთების შედგენილობაში მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა. ბერის კანონი დაცულია C<sub>u</sub>-ის კონცენტრაციისა შესაბამისად 0,26-3,07; 0,26-2,56; 0,26-2,56 და 0,26-3,07 მკგ/მლ. დაბეზუებულია სპილენძის (II) ფოტომეტრიული განსაზღვრის მეთოდიკა ვულკანოგენურ ქანებში.

## COMPLEXFORMATION OF COPPER (II) WITH AZODERIVATIVES OF PIROGALLOL AT THE PRESENCE OF TIAZOLIDIN-2,4-DION, 5-(2-BENZILIDENE)-TIAZOLIDIN-2,4-DION AND 5-ALLILTIAZOLIDINE-2,4-DION

Abel M. Maharramov, Shota A. Samsoniya\*, Sevindj R. Hadjiyeva, Hidjran L. Rafiyeva, Famil M. Chyraqov, Nurlana D. Sadikhova, Mirza A. Allakhverdiyev

*Baku State University*

*\*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

### SUMMARY

The complexformation of the copper (II) with 2,3,4-trioxyfenilazo-5'-sulphonaftalin (R) in presence of tiazolidine-2,4-dion (Tu), 5-(2-benzilidene)-tiazolidine-2,4-dion (Beti) and 5-alliltiazolidine-2,4-dion (Alti) and without said ligands has been investigated. Monoligand (CuR) and multiligand (CuR-Tu, CuR-Beti, CuR-Alti) compounds are formed at pH 4,3,3,3 and they have maximal light absorption at 493, 478, 472 and 466 nm. It has been established that ratio of compounds in monoligand compound is 1:2 and in differentligand compound is 1:2:2. It obeys to Beer's law at the intervalof concentrations 0.26 -3.07; 0.26-2.56; 0.26-2.56and 0.26-3.07 mcg/ml. The new techniques of photometric determination of copper (II) in volcanic rocks has been developed.

## ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

## ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЛОВОЙ ГРЯЗИ ОЗЕРА НАДАРБАЗЕВИ

Н.В.Бокучава, Д.Г.Джинчарадзе, Д.В.Бибиленишвили

*Грузинский технический университет*

Озеро Надарбазеви расположено в Горийском районе Грузии, в 15 км от г. Гори. Площадь его 30-40 га. Озеро было известно как источник мирабилита (глауберовой соли). В настоящее время озеро практически загублено. Однако, на дне озера и сейчас имеется грязь, которую есть все основания отнести к лечебной.

Лечебная грязь, как природное образование, представляет собой сложную физико-химическую систему, отдельные компоненты которой находятся между собой в динамическом равновесии [1].

Одна из разновидностей пелоидов – иловые минеральные сульфидные грязи, иловые отложения преимущественно соленых водоемов, относительно бедные органическим веществом и, как правило, богатые сульфидом железа и водорастворимыми солями.

Химический состав иловой грязи Надарбазеви мало изучен. Практически единственный источник информации свидетельствует о том, какая была «порода, взятая со дна озера» в тридцатых годах прошлого века [2].

По структуре лечебные грязи включают три взаимосвязанные части: грязевой раствор, осевшую грязь и коллоидный комплекс.

Грязевой раствор, представляющий жидкую фазу, составляет 60%. Результаты химического анализа грязевого раствора отражены в таблице 1. Состав грязевого раствора Надарбазеви – гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый.

Таб. 1. Результаты химического анализа грязевого раствора озера Надарбазеви

Содержание, г/л									Формула химического состава
$Na^{+}+K^{+}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Cl^{-}$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^{-} + CO_3^{2-}$	$H_2SiO_3$	Минерализация	
0,5233	0,0120	0,0028	0,0020	0,2485	0,0394	0,9760	0,0082	1,8122	$M_{1,8} \frac{HCO^3 67 Cl29}{(Na + K)96 Ca3}$

Химический анализ твердой фазы минеральных компонентов представлен в таблице 2. Приводятся данные анализа тридцатых годов прошлого века в сопоставлении с полученными нами.

Таб. 2. Химический состав твердой фазы

Проба	Химический состав, %							
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$SO_3$	$Na_2O$	$K_2O$
30-е годы XX века	46,95	14,76	5,34	0,93	0,51	-	6,2	
Начало XXI века	45,3	10,6	8,6	8,2	3,2	3,1	1,9	2,1



При схожести данных о содержании некоторых компонентов обращает внимание уменьшение с течением времени содержания  $Na_2O$  и  $K_2O$  и увеличение, в свою очередь,  $CaO$  и  $MgO$ , что должно говорить об определенной трансформации уже не только воды озера, но и иловой грязи, а именно ее опреснении.

В общем же, неполнота сведений и практическое отсутствие систематических данных о химическом составе лечебных грязей и их растворов осложняет возможность их сравнительной оценки, в том числе и тех, бальнеологическая ценность которых проверена многолетней практикой.

Грязь озера Надарбазеви стала еще одним объектом наших систематических исследований по определению химического состава и физико-химических свойств лечебных грязей Грузии в соответствии с основными критериями оценки их качества.

В последнее время все большее внимание уделяется изучению биологической роли микроэлементов лечебных грязей, что нашло отражение при изучении химического состава различных типов пелоидов [3].

Обязательной частью таких исследований является содержание в грязи микроэлементов. Это связано как с их биологической ролью, так и с тем, что грязи чувствительны к окружающей среде и, обладая выраженной адсорбционной способностью, могут извлекать из водных растворов и накапливать в себе тяжелые металлы и близкие к ним химические элементы [4].

Определение микроэлементов в донных отложениях озера проводилось атомно-адсорбционным, рентгено-флюоресцентным и химическими методами.

Полученные данные приведены в таблице 3.

Tab. 3. Микроэлементный состав, %

<i>Pb</i>	<i>Sr</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ag</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	<i>I</i>	<i>Br</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>Sn</i>	<i>Ba</i>
$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	2,4	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,10	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	не опр.	не опр.	нет	нет

Значительные концентрации определены для биологически активных марганца, железа, кобальта и др. Содержание токсичного свинца не превышает  $1,4 \cdot 10^{-3}\%$ .

Твердая фаза состоит из кристаллического скелета и коллоидного комплекса. Кристаллический скелет в грязи Надарбазеви по нашим данным составляет 31%. Глинистый остов, являющийся основной частью кристаллического скелета, характеризуется преобладанием механических частиц диаметром 0,1-0,001 мм. Коллоидный комплекс, в основном, представлен глинистыми частицами менее 0,001 мм и сернистым железом 0,2%.

Tab. 4. Механический состав твердой фазы, %

Глинистый остов	Диаметр частиц, мм				
	>0,25	0,25-0,1	0,1-0,01	0,01-0,001	<0,001
31	2,5	8,9	10,2	6,8	2,6

Лечебные грязи влияют на организм человека, оказывая температурное, механическое и химическое раздражение. Физические свойства всех видов грязей позволяют применять их при лечении, нагревая до относительно высокой температуры. Теплоемкость лечебных грязей велика, а теплопроводность мала. Этим и объясняется их высокая

теплоудерживающая способность, благодаря которой тепло от грязи медленно и постепенно передается телу больного через аппликацию или ванну.

Очень важным лечебным свойством грязей считается их адсорбционная способность, в силу которой при наложении на кожу они поглощают имеющиеся на ее поверхности микробы.

В таблице 5 приведена физико-химическая характеристика иловой грязи Надарбазевии.

Tab. 5. Физико-химическая характеристика

Влажность, %	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Липкость, дин/см <sup>2</sup>	Сопротивление сдвигу, дин/см <sup>2</sup>	Теплоемкость, кал/см <sup>2</sup> сек	Теплоудерживающая способность, сек	Теплопроводность, кал/см <sup>2</sup> сек	pH	Eh. mv	Золотность, %
60	1,46	1781	1985	0,68	400	0,0029	7,9	-140	90

Обращает внимание, что в соответствии со сравнительно высокой влажностью у этой грязи более низкое сопротивление сдвигу. Активная реакция – pH=7,9, что характеризует грязь, как слабощелочную. Содержание золы составляет 90%, что обусловлено, в основном, наличием глинистых прослоек.

Содержание общего сероводорода составляет 0,19%.

Органические вещества – обязательная составная часть пелоидов. Их общее содержание варьирует от 4 до 70%.

По полученным нами данным содержание фенолов в грязи Надарбазевии составляет 940 мкг/г сухой грязи, эту сравнительно высокую цифру можно объяснить продуцированием фенолов в богатой микрофлорой грязи, а также привнесением извне. В таблице 6 приводятся полученные нами данные по содержанию в грязи и грязевом растворе Надарбазевии органического углерода, азота, фосфора и органических кислот.

Tab. 6. Органические вещества в грязи и грязевом растворе

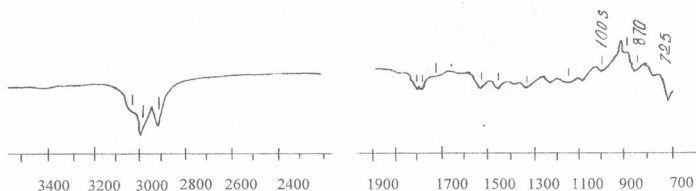
Грязевой раствор, мг/л				Сухая грязь, %				Органические кислоты, мкг-экв/г сухой грязи
C <sub>орг.</sub>	N <sub>орг.</sub>	P <sub>орг.</sub>	C/N	C <sub>орг.</sub>	N <sub>орг.</sub>	P <sub>орг.</sub>	C/N	
39,0	3,1	0,36	12	4,4	0,23	0,04	19	76

Эти показатели позволяют получить быструю информацию о суммарном содержании и качественном составе органических веществ. Этому способствует и приведенный показатель C/N.

Нами были изучены инфракрасные спектры органических веществ, выделенных из грязи (рис. 1).

ИК-спектры снимались на спектрометре UR-20 на пластинках из хлористого натрия. Исследования спектров проводили в интервале длин волн от 3600 см<sup>-1</sup> до 700 см<sup>-1</sup>. Наблюдалось интенсивное поглощение в области валентных колебаний C-H связей, 3000-2900 см<sup>-1</sup>.

Отмечены интенсивные полосы при 1720 см<sup>-1</sup>, которые указывают на присутствие в составе органических веществ грязей веществ типа кетонов, дикетонов, альдегидов, карбоновых кислот.



რის. 1. იკ-სპექტრები ილოვოი გრიაზი ნადარბაზევი

Таким образом, впервые в таком объеме и содержании проведено комплексное исследование химического состава и физико-химических показателей пелоида озера Надарбазеви, что с определенностью позволяет причислить его к потенциальным природным ресурсам.

### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Курортология и физиотерапия. т. 1, М., «Медицина», 1985, с. 121.
2. Минеральные ресурсы Грузии. Гостехиздат Грузии «Техника да შრომა», Тифлис, 1933.
3. *Бокучава Н.В.* Лечебные грязи Грузии: физико-химический анализ, классификация, перспективы использования. Автореферат докторской диссертации, Тбилиси, 2005.
4. *Тронова Т.М., Джабарова Н.К.* Химико-микробиологическая характеристика иловых отложений некоторых озер Западной Сибири. Сб. науч. тр., Томск, Томский НИИ курортологии и физиотерапии, 1988, с.53.

ნადარბაზევის ტბის ლამოვანი ტალახის ქიმიური მახასიათებლები  
ნანა ბოკუჩავა, დავით ჯინჯარაძე, დენიტა ბიბილეიშვილი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

პირველად ჩატარებულია ნადარბაზევის ტბის ტალახის ქიმიური შედგენილობისა და ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლების კომპლექსური კვლევა, რაც გარკვეულად გვაძლევს საშუალებას მივაკუთვნოთ იგი პოტენციურ ბუნებრივ რესურსებს.

### CHEMICAL CHARACTERIZATION OF NADARBAZEVI LAKE's MUD

Nana Bokuchava, David Jincharadze, Denita Bibileishvili  
Georgian Technical University

### SUMMARY

Complex investigation of chemical composition and physical-chemical indexes of the mud from Nadarbazevi lake was originally performed which permits to assign it unambiguously to potential natural resources.

## ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

## ВОЗДЕЙСТВИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА СаА НА ВСХОЖЕСТЬ СЕМЯН ПШЕНИЦЫ

Л.Г.Эприкашвили, М.Г.Зауташвили, М.А.Дзаганя, Н.В.Пирцхალავა, Н.О.Буркиашвили

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

Исследовано влияние обогащения почвы ломонитсодержащей горной породы и синтетического цеолита СаА на всхожесть семян озимой пшеницы в лабораторных условиях. Установлено, что синтетический цеолит СаА в значительной степени активнее воздействует на всхожесть семян пшеницы и высоту ростков, чем ломонитсодержащая горная порода, что, повидимому, связано со структурными особенностями синтетического цеолита.

Всхожесть – это количество семян, проросших в установленный для этой культуры срок (7-10 дней) и выраженное в процентах к общему количеству семян, взятых для проращивания [1]. Всхожесть семян должна приближаться к 100%. Чем выше эта величина, тем дружнее развиваются всходы, лучше используется фактор роста, растение меньше угнетается сорняками, возрастает устойчивость к внешним неблагоприятным условиям. Недостаток влаги, понижение температуры, слабый доступ воздуха в почву отрицательно влияют на прорастание семян.

Минимальные температуры, при которых могут прорасти семена пшеницы 1-2<sup>0</sup>С, однако этот процесс идёт крайне медленно, а при температуре 14-16<sup>0</sup>С, всходы проявляются через 7-9 дней после посева. Наиболее оптимальная температура для прорастания семян пшеницы 20-25<sup>0</sup>С [1,2].

Большое влияние на всхожесть семян пшеницы оказывает тип почвы. Лучшие почвы для выращивания пшеницы – чернозёмы с нейтральной или слабощелочной реакцией (рН= 6,0-7,5), а также каштановые почвы. Мало пригодны супеси, кислые, тяжёлые глинистые и заболоченные почвы [1,2].

Работы, проведённые как у нас в стране, так и за рубежом, свидетельствуют о том, что внесение в почву определённого количества природных цеолитов седиментационного происхождения положительно сказывается на всхожести самых различных растений. Так, под воздействием филлипсит- шабазитсодержащих горных пород месторождений Италии, всхожесть семян таких овощных культур как шпинат и редис возрастает на 40 и 8,3% [3], а под воздействием клиноптилолит- и филлипситсодержащих горных пород месторождений Грузии, всхожесть семян укропа, салата и свёклы – на 9-36% по сравнению со всхожестью этих культур, выращенных на чистой почве [4]. При этом положительный эффект воздействия филлипситсодержащей горной породы проявляется в большей степени, чем клиноптилолитовой [4].

Проведённый в лабораторных условиях эксперимент показал, что внесение клиноптилолитсодержащей породы в подзолистую почву в количестве 10% увеличивает всхожесть семян пшеницы приблизительно на 7% по сравнению со всхожестью этой культуры посеянной только на чистой почве [5,6].

Обогащение среднелинистых почв Восточной Грузии ломонитсодержащими горными породами окрестностей г.Тбилиси, несмотря на экстремальные условия проведения лабораторного опыта (30-35<sup>0</sup>С), способствовало значительному повышению всхожести семян пшеницы по сравнению с контролем (чистой почвой) [7].

Цель настоящего исследования носит сугубо научный характер, ибо использование дорогостоящих и дефицитных синтетических цеолитов для кондиционирования явно практически нецелесообразно. В проведённом эксперименте предполагалось определить





насколько эффективнее воздействие синтетических цеолитов на всхожесть семян пшеницы по сравнению с природными цеолитами седиментационного происхождения, которые относительно дешёвы и могут быть использованы в массовом масштабе.

Объектом исследования служил цеолит СаА производства Горьковской опытной базы ВНИИНИП бывшего Советского Союза. Для этого цеолита характерна типичная окисная формула  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ , свободный объём пор - 47%, трёхмерная система каналов и высокая ионообменная ёмкость (ИОЕ = 5,48 мэкв/г) [8,9]. Для сравнения также был исследован природный цеолит – ломонтитсодержащая горная порода месторождения Грузии [10]. Для этого цеолита характерна типичная окисная формула  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,0\text{SiO}_2 \cdot 4,0 \text{H}_2\text{O}$ , свободный объём пор – 34%, ионообменная ёмкость ИОЕ=4,25 мэкв/г, одномерная система каналов [9,11]. Содержание основного минерала в породе составляет около 70-75% [10]. Тестовой культурой служила озимая мягкая пшеница (*Triticum vulgare* L). Эксперимент выполнялся в трёх вариантах, каждый из которых в четырёх повторностях. Первый вариант – контрольный (сравнительный) – чистая почва, тёмнокоричневая, характерная для окрестностей Тбилиси. Второй вариант (опытный) – почва, обогащённая ломонтитсодержащей горной породой в соотношении 1:1. Третий вариант (опытный) – почва, обогащённая синтетическим цеолитом СаА в соотношении 1:1. Тонкий слой почвы, а также смеси почвы с цеолитом помещались в чашки Петри, сверху покрывались слегка увлажнённой фильтрованной бумагой, на которую высевались семена пшеницы в количестве 20 штук на каждую чашку. Температура в течении эксперимента колебалась в пределах 14-15<sup>0</sup>С. Через 13 дней после посева определялось число ростков и их высота в каждом варианте. Обработка полученных данных производилась исходя из среднеарифметических данных. Определялась всхожесть семян в % (таблица 1).

Таб.1. Воздействие цеолитов на всхожесть (%) и относительную всхожесть семян пшеницы (ОВСП, %)

№	Варианты	Вхожесть, %	ОВСП % по сравнению с абсолютным фоном	ОВСП % по сравнению с почвой, обогащенной ломонтитом
1	Чистая почва (абсолютный фон)	35	-	-
2	Почва, обогащенная ломонтитом	65	85	-
3	Почва, обогащенная цеолитом СаА	90	171	46

Таб. 2. Воздействие цеолитов на относительную величину ростков пшеницы (ОВРП, %)

№	Варианты	ОВРП % по сравнению с абсолютным фоном	ОВРП % по сравнению с почвой, обогащенной ломонтитом
1	Почва, обогащенная ломонтитом	72	-
2	Почва, обогащенная цеолитом СаА	272	116

Относительная всхожесть семян пшеницы (ОВСП) (таб.1) и относительная величина (высота) ростков пшеницы (ОВРП) (таблица 2) определялись по формулам, приведённым в работе [3]:

$$OBC\Pi\% = \frac{[(\text{ЧР}_{(OB)} - \text{ЧР}_{(KB)})]}{\text{ЧР}_{(KB)}} \times 100,$$

где ЧР<sub>(OB)</sub> – число ростков в опытном варианте; ЧР<sub>(KB)</sub> – число ростков в контрольном варианте, и

$$OB\Pi\% = \frac{[(\text{BP}_{(OB)} - \text{BP}_{(KB)})]}{\text{BP}_{(KB)}} \times 100,$$

где BP<sub>(OB)</sub> – высота ростков в опытном варианте, BP<sub>(KB)</sub> – высота ростков в контрольном варианте.

Из полученных данных следует, что всхожесть семян пшеницы в варианте с синтетическим цеолитом значительно превосходит всхожесть, которая имеет место при выращивании этой культуры под воздействием ломонтитсодержащей горной породы (таблица 1). Подобная картина характерна для ростков пшеницы, выращенных под воздействием синтетического цеолита СаА (таблица 2). По всей видимости, это связано как с высоким содержанием основного минерала в синтетическом цеолите по сравнению с ломонтитсодержащей горной породой, так и со структурными особенностями цеолита СаА: большой свободный объём пор, наличие трёхмерной системы каналов и большая катионообменная ёмкость.

Полученные результаты носят предварительный характер и требуют дальнейшей проверки в полевых условиях.

#### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Косинский В.С., Рубанов А.М., Ткачёв В.В., Сучилина А.А. Основы земледелия и растениеводства. Москва: «Колос», 1980. 335 с.
2. Прудков Ф.М., Крючев Б.Д. Растениеводство с основами семеноводства. Москва: «Колос», 1984, 479 с.
3. De' Gennaro M., Langella A., Colella C., Coppola E., Buondanno A. Proceedings of the Sofia Zeolite Meeting'95, Pensoft, Sofia-Moscow, 1997, p. 93-100.
4. Beriashvili K. I., Zardalishvili O.Z., Andronikashvili T.G. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences. 1999, v.160, № 3, p. 520-522.
5. Andronikashvili T., Shatirishvili I., Dokhturishvili N., Oglishvili T. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 1996, v. 153, № 1, p. 77-79.
6. Oglishvili T., Shatirishvili I., Andronikashvili T. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences. 1998, v. 158, № 2, p. 300-302.
7. Andronikashvili T., Urotadze S., Kvernadze T., Burkiashvili N. Annals of Agrarian Science. 2005, v. 3, № 1, p. 15-23.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Москва: «Мир», 1976, 778 с.
9. Mumpton F.A. Proc. Natl. Acad.,Sci. USA, 1999, v. 96, p. 3463-3470.
10. Схиртладзе Н.И. Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: Изд-во ТГУ, 1991, 144 с.
11. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. Москва: Химия, 1985, 224с.



**სინთეზური ცეოლითის ზემოქმედება ზორბლის მარცვლის აღმოცენებაზე**

ლუბა ეპრიკაშვილი, მარინე ზაუტაშვილი, მაია ძაგანია,  
ნინო ფირცხალავა, ნინო ბურკიაშვილი

*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

გამოკვლეულია ლომონტიტშემცველი მთის ქანით და CaA სინთეზური ცეოლითით გამდიდრებული ნიადაგის გავლენა საშემოდგომო ზორბლის მარცვლის აღმოცენებაზე ლაბორატორიულ პირობებში. დადგენილია, რომ სინთეზური ცეოლითის CaA გაცილებით უფრო აქტიურად მოქმედებს ყლორტის სიმაღლისა და ზორბლის მარცვლის აღმოცენებაზე, ვიდრე ლომონტიტშემცველი მთის ქანი, რაც სავარაუდოდ დაკავშირებულია სინთეზური ცეოლითის სტრუქტურულ თავისებურებებთან.

**INFLUENCE OF SYNTHETIC ZEOLITE ON WHEAT SEED GERMINATION**

Luba Eprikashvili, Marine Zautashvili, Maia Dzagania,  
Nino Pirtskhalava, Nino Burkiashvili

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

**SUMMARY**

Effects of the soil, enriched with laumontite bearing rocks and the synthetic zeolite CaA, on the germination of winter wheat seeds in laboratory environment have been studied. It has been established that synthetic zeolite CaA to a greater extent effects on seed germination and height of sprout of wheat plant than laumontite bearing rocks; this is apparently related to the structural features of the synthetic zeolites.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ**

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

*Кутаисский государственный университет им. А.К. Церетели*

Процессы структурирования, термоактивации и модификации полимерных композиций с традиционными отвердителями находят широкое применение в технологии изделий из кожи. Наиболее широко изучены и внедрены в производстве обуви серные вулканизирующие группы для полимерных композиционных материалов низа обуви. Однако эти структурирующие агенты не лишены недостатков. К недостаткам серной вулканизации относится необходимость введения в полимерную систему ускорителей вулканизации, замедлителей подвулканизации, активаторов и других агентов, что создает большие трудности в производстве синтетических материалов для низа обуви. Вулканизаты, применяемые в обувной промышленности характеризуются сравнительно низкими прочностными, деформационными и адгезионными свойствами. Кроме того, в процессе серной вулканизации выделяется оксид серы, который считается токсичным и канцерогенным веществом, ухудшающим санитарно-гигиенические условия труда. Перечисленные выше недостатки можно устранить путем применения новых типов структурирующих агентов.

Использование латентных отвердителей ("скрытые" отвердители – это вещества, проявляющие свою активность при повышенных температурах) и исследования закономерностей процессов термоструктурирования полимерных композиций с целью прогнозирования технологических характеристик материалов, является актуальной проблемой для обувной промышленности.

Исследование процесса структурирования и деструкции бутадиен-стирольных ТЭП с латентным отвердителем ЛО-3 проводилось методами термического анализа, с применением ДТА (дифференциально-термических) и ТГА (термогравиметрических) кривых, по которым можно судить о процессах структурирования и деструкции полимерных систем. Физические, фазовые и температурные переходы обувных полимерных композиционных материалов с латентным отвердителем ЛО-3 исследовали и на дериватографе фирмы "МОН" (Венгрия) при следующих условиях: навеска образца – 0,5 г; скорость нагрева – 5 град/мин; чувствительность метода ДТА –  $\pm 3\%$ ; весов –  $\pm 2$  мг. В качестве эталона использовали оксид алюминия  $Al_2O_3$  [1-2].

В полимерную систему латентный отвердитель ЛО-3 вводили в количестве 2,5-3,5 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера. Как было доказано нами [3], при таких количественных соотношениях полимеров и структурирующих агентов достигается максимальная прочность материалов после структурирования.

В связи с тем, что латентный отвердитель ЛО-3 реагирует с полимерными материалами при повышенных температурах, необходима информация об его термическом поведении, определяющая температурный интервал термоактивации, что дает возможность определить технологические параметры процесса структурирования полимеров.

На рисунке 1 представлены кривые ДТА (А) и ТГА (В) латентного отвердителя (кривая 1) и линейных бутадиен-стирольных термоэластопластов ДСТ-30 (кривая 2) и Сибилен (кривая 3). Как видно на кривой 1 ДТА (А) латентного отвердителя, при температуре 140-150°C появляется первый эндотермический пик, свидетельствующий об

активации отвердителя, при этом активируются функциональные группы, которые при взаимодействии с линейными ТЭП могут вызывать структурирование. При этом на кривой 1 ТГА потери массы не наблюдаются. При дальнейшем нагревании образцов в области температур 220-225°C появляется второй эндотермический пик, который свидетельствует о процессе плавления отвердителя. Экзотермический пик на кривой 1 ДТА, появляющийся при температуре 390-400°C, характеризует процесс окисления латентного отвердителя (ЛО-3), при этом происходят внутримолекулярные превращения ЛО-3 и образование при этой температуре летучих продуктов окисления, что подтверждается данными ТГА.

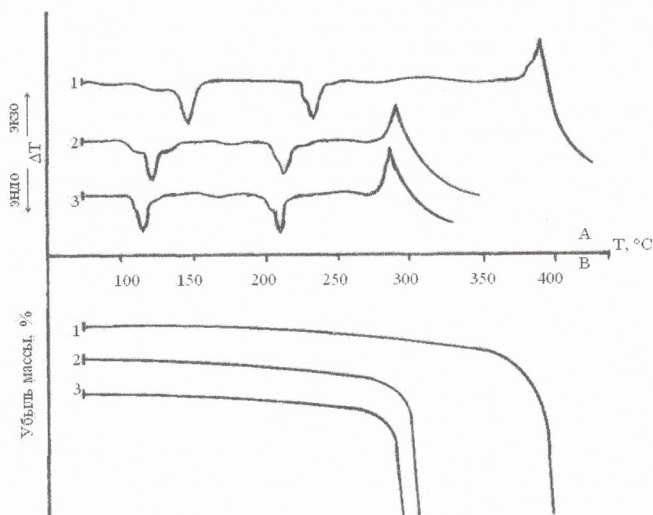


Рис.1. Термограммы нагревания латентного отвердителя ЛО-3 и бутадиен-стирольных термоэластопластов  
ДТА (А) и ТГА (В): 1 – латентный отвердитель ЛО-3, 2 – ДСТ-30, 3 – Сибилен

Известно [4-5], что термоэластопласты образуют, по крайней мере, двухфазную систему с развитым переходным слоем. При этом домены жесткой фазы (ПС) можно рассматривать как полифункциональные узлы пространственной сетки. В исходных полимерах обнаружен ряд температурных переходов. Первый из них находится в области 120-130°C. Эта область температур у обоих полимеров характеризует процесс плавления полистирольных и бутадиеновых блоков в непрерывной фазе [5]. Необходимо отметить, что  $T_c$  и  $T_{пл}$  полистирола отличаются незначительно (примерно на 10-15°C). Кроме этого, следует выделить еще один переход в области 208-212°C, характеризующий процесс плавления жестких полистирольных блоков в доменных областях. При дальнейшем нагреве образцов выше температуры 280-290°C (кривые 2 и 3) на кривых ТГА прослеживаются термоокислительные процессы, а на кривых ДТА в этой области температур появляется экзотермический пик. Эти процессы сопровождаются деструкцией





Проведенные исследования позволяют сделать некоторые обобщения:

- структурирование идет по непрерывной фазе, ограничивая подвижность полибутадиеновых блоков;
- в присутствии сшивающих агентов строение и порядок расположения доменов претерпевают изменения.

Таким образом, определены параметры термоактивации латентного отвердителя ЛО-3 и процесса структурирования бутадиен – стирольных термоэластопластов с латентным отвердителем ЛО-3. Температура и время активации составляет 150 – 170<sup>0</sup>С в течение 3 - 3,5 мин. Этот температурный интервал и время активации вполне соответствуют технологическим режимам процесса переработки вышеуказанных полимеров.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Уэйдландт У. Термические методы анализа. Москва: «Мир», 1978, 528 с
2. Шестаков Я. Теория термического анализа. Москва: «Мир», 1987, 456 с.
3. Шаламберидзе М.М., Полухина Л.М. Патент № 2189768. Полимерная композиция для низа обуви. А 43 В 13/04, С 08 L 9/06. Бюллетень № 27 от 27.09.2002.
4. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты (перевод с англ.). Москва: «Химия», 1979, 439 с.
5. Термоэластопласты (Под редакцией Моисеева). Москва: «Химия», 1985, 182 с.

ლატენტურბამაგყარებლიანი ბუტადიენსტიროლის თერმოელასტოპლასტიკის სტრუქტურირების პროცესის თერმული ანალიზი

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

#### რეზიუმე

გამოკვლეულია ლატენტურ გამამყარებლიანი (ЛО-3) ბუტადიენსტიროლის თერმოელასტოპლასტიკების სტრუქტურირებისა და დესტრუქციის პროცესების ფიზიკური, ფაზური და ტემპერატურული გადასვლები. დამტკიცებულია, რომ ლატენტურ გამამყარებლიანი პოლიმერული კომპოზიციების სტრუქტურირების პროცესი მიმდინარეობს 150<sup>0</sup>-170<sup>0</sup>С ტემპერატურაზე 3-3,5 წთ-ის განმავლობაში.

#### THERMAL ANALYSIS OF BUTADIENE-STYRENE RUBBERS UNDER STRUCTURIZATION WITH LATENT SOLIDIFIER

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

#### SUMMARY

Physical, phase, and thermal transition processes of structurization and destruction of butadiene-styrene rubbers with latent solidifier ЛО-3 have been studied. It is proved, that structurization of polymer compositions by latent solidifier ЛО-3 takes place in the temperature range of 150-170<sup>0</sup>С during 3-3.5 minutes.

## ტიტანის და მანადიუმის ბავშენა ქრომანბანშიანი მაღალმტკიცე ფოლადის სულფიდურ დასკრომანზე

ირინე ლორთქიფანიძე, დალი რამაზაშვილი, ევგია ხუნწარია, ნოდარ ლუარსაბიშვილი, მანანა მიქაბერიძე, ლია ახვლედიანი

### ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ნავთობის მოპოვება წარმოადგენს მრეწველობის ერთ-ერთ ყველაზე ლითონტევად დარგს. მისი განვითარების დასაწყისში მუშავებოდა მაღალპროდუქტიული ზედაპირული პლასტიკი. ენერგეტიკულ რესურსებზე მოთხოვნილების ზრდასთან ერთად საჭირო ხდებოდა ღრმა და ზღერმა საბადოების ათვისება, რამაც გამოიწვია მაღალმტკიცე, კოროზიამდევი სატუმ-კომპრესორული მილების შემუშავების აუცილებლობა.

სატუმ-კომპრესორული მილები (სმკ) ექსპლუატაციის ადგილობრივი პირობების, მოპოვების მეთოდების, ნავთობის თანამდევი პროდუქტების და სხვა გარემოებებისგან დამოკიდებულებით განიცდიან სხვადასხვა სახის კოროზიას: საერთო, წყლულოვან, წერტილოვან, ეროზია და სხვა. კოროზიის განსაკუთრებით საშიშ ტიპს წარმოადგენს კოროზიული დასკრომან, რომელიც ვითარდება ნოტიო გოგირდწყალბადის და გამჭიმავი ძაბვების ერთდროული ზემოქმედების შედეგად.

ფოლადის სულფიდური დასკრომის განვითარების ძირითად მიზეზს წარმოადგენს წყალბადის ზეგავლენით გამოწვეული სიმყიფე. გოგირდწყალბადის გარეშე წყალბადის დიფუზია ნახშირბადიან ფოლადებში წყდება  $\text{pH} \geq 4$ , ხოლო მისი თანაობისას ეს პროცესი შეინიშნება  $1,5 \div 11,5 \text{ pH}$ -ის ზღვრებში.  $\text{HS}^-$  და  $\text{S}^{2-}$  იონები მჭიდროდ ადსორბირდებიან რა ლითონის ზედაპირზე, იწვევენ მისი ზედაპირული ატომების დეფორმაციას, რითიც ამცირებენ ატომარული წყალბადის ლითონურ ფაზაში შეღწევის აქტივაციის ენერგიას. წყალბადის შეჭრა ლითონში ძირითადად ხორციელდება პროტონების სახით. ლითონის სიღრმეში წყალბადის პროტონები ნეიტრალდებიან ელემენტების, რომლებიც წარმოიქმნება მიკრო-ელემენტების მუშაობის ხარჯზე. ლითონის კრისტალურ გისოსში გახსნილი წყალბადის ატომები მყიფე მასალებში იწვევენ ბზარების წარმოქმნას, ხოლო პლასტიკურში-ბუმუშულებიას. მიკროფორები და გარეშე ჩანართები ხშირად მოლეკულური წყალბადის კოლექტორებად გვევლინებიან.

D, K და E სიმტკიცის ჯგუფის მილები ვერ აკმაყოფილებენ ღრმა და ზღერმა ჭაბურღილებში მომუშავე სკმ-ს მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს, რადგანაც მათი დროებითი წინაღობა შესაბამისად 655, 687, 699 მპა-ს არ აღემატება და ადვილად განიცდიან სულფიდურ დასკრომანს. ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში 20X12P-ის ფუძეზე მალევირებელი ელემენტების, მიკროდანამატების და თერმული დამუშავების გზით შემუშავდა J1(758მპა), M(862მპა) და P(1000მპა) სიმტკიცის ჯგუფის სკ მილების და მათთვის ქუროების მიღების ტექნოლოგია. J1 და M სიმტკიცის მილები დაშადა რუსთავის მეტალურგიულ კომბინატში და წარმატებით გამოიყენა კასპიის ზღვაში ნავთობის მოპოვების ჭაბურღილებში, აგრეთვე ლილოს, „ეივგულიოვსკანავთობის“ და „კუბიშენავთობის“ სარეწებზე. სულფიდური დასკრომისადმი მიდრეკილების შემცირების მიზნით გამოყენებული იყო მაღალტემპერატურული თერმომექანიკური დამუშავება, რითიც მიღწეულ იქნა ფაზების დანაწევრება და მდგრადი დისლოკაციური წარმონაქმნების ჩამოყალიბება. ამავე მიზანს ემსახურება ლევირება ისეთი ელემენტებით, რომლებიც ამცირებენ წყალბადის გადაბავს, რის შედეგადაც ადვილდება წყალბადის მოლიზაცია და მცირდება ფოლადის სიღრმეში მისი შეჭრის რისკი. საშუაოს მიზანს შეადგენდა ტიტანიუმი



და ვანადიუმით ცალკე-ცალკე და კომპლექსური ლეგირების გავლენის კვლევა ახალი ფოლადების ზედაპირზე წყალბადის გადაბების სიდიდესზე. შესწავლილი იქნა ფოლადის ოთხი შედგენილობის (იხ. ცხრილი 1) დნობა.

ცხრილი 1. საკვლევი ფოლადების ქიმიური შედგენილობა, მას %

დნობის №№	C	Mn	Cr	Si	Ti	V	P	S
1	0.18	1.65	0.70	0.65	—	—	0.02	0.03
2	0.18	1.70	0.75	0.55	0.05	—	0.02	0.03
3	0.18	1.63	0.65	0.50	—	0.1	0.02	0.03
4	0.20	1.60	1.10	0.60	0.05	0.1	0.02	0.03

ფოლადების შედგენილობაში შედიოდა ასევე  $Ca \approx 0.01\%$ ,  $Ba \approx 0.001\%$  და  $B \approx 0.001\%$ .

საკვლევ დნობებზე განსაზღვრულ იქნა წყალბადის გადაბება  $\eta$  და  $a$  და  $b$  მუდმივები. ელექტროლიტად გამოყენებული იყო წყალბადით გაჯერებული 0,5 მოლარული გოგირდმჟავა, რომელსაც საერთო კოროზიის თავიდან ასაცილებლად ინჰიბიტორის სახით დამატებული ჰქონდა 0,01 გ/ლ  $As_2O_3$ . კვლევის შედეგები მოტანილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. საკვლევი ფოლადების  $a$  და  $b$  მუდმივები და  $\eta$  ( $i=0.01$  ა/სმ<sup>2</sup>), კოლტი

დნობის №№	a	B	$\eta$
1	0.8185	0.1587	0.500
2	0.9010	0.1800	0.540
3	0.7292	0.1297	0.470
4	0.8020	0.1523	0.495

როგორც ექსპერიმენტის შედეგებმა გამოავლინა, ტიტანი ზრდის ფოლადის ზედაპირზე წყალბადის გადაბებას, ხოლო ვანადიუმი ამცირებს მას, რითიც ამცირებს წყალბადის ფოლადში შეღწევის და მისი სიმყიფის გამოწვევის რისკს. ტიტანი კომპლექსური ლეგირების დროს ამცირებს ვანადიუმის დადებით გავლენას, მაგრამ გადაბების სიდიდე მაინც ნაკლებია, ვიდრე ფუძეზე ლეგირების გარეშე. რადგანაც ტიტანი წარმოადგენს ძლიერ მამოდიფიცირებელ ელემენტს, აუმჯობესებს პლასტიკურ თვისებებს და დენადობის მახასიათებლებს, ამიტომ აუცილებელია ტიტანთან ერთად ფოლადში შეყვანილი იქნას ვანადიუმიც, რომელიც გარდა წყალბადის გადაბებაზე ზემოქმედებისა, დისპერსული განმტკიცების გზით ზრდის ფოლადის წინააღმდეგობას მოშვებისადმი.

კვლევის შედეგების შემოწმების მიზნით ოთხივე დნობიდან დამზადდა 50 x 5 x 1 მმ ზომის ნიმუშები, რომელთა დაწყალბდება ხდებოდა იმავე ელექტროლიტში 10 მა/სმ<sup>2</sup> კათოდური დენის სიმკვრივეზე 30 წუთის განმავლობაში. წყლით გარეცხვის შემდეგ ნიმუშები თავსდებოდა თერმოსტატში 200°C ტემპერატურაზე 2 საათით, რის შემდეგაც ილუნებოდა პირველი მაკროსკოპული ბზარის წარმოქმნამდე და იზომებოდა ლუნვის კუთხე. ამ მეთოდით დადგინდა, რომ ყველაზე მაღალი პლასტიკურობა შეინარჩუნა ცალკე ვანადიუმით ლეგირებულმა ფუძემ. მის შემდგომ იდგა ვანადიუმით და ტიტანით კომპლექსურად ლეგირებული ფოლადი. ექსპერიმენტალურად დადგინდა, რომ ქრომანგანუმიანი მაღალმტკიცე ფოლადის ტიტანით და ვანადიუმით კომპლექსური ლეგირება განაპირობებს ოპტიმალურ სტრუქტურულ და მექანიკურ თვისებებს და მაღალ მდეგობას სულფიდური დასკომისადმი.



## INFLUENCE OF VANADIUM AND TITANIUM ON SULPHIDE CRACKING OF CHROMIUM-MANGANESE HIGH-STRENGTH STEEL

Irine Lordkipanidze, Dali Ramazashvili, Egida Khuntsaria, Nodar Luarsabishvili,  
Manana Mikaberidze, Lia Akhvediani

*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science*

### SUMMARY

Influence of separate and complex alloying by titanium and vanadium on sulphide cracking of a new Cr-Mn high-strength steel on the basis of C 0.2 Cr 1 Mn 2 B has been investigated. It was stated that titanium increases overstress of hydrogen on the steel surface, thus increasing the risk of steel hydrogenizing. As for vanadium it has opposite effect. Complex steel alloying with these elements provides an optimum of structural and mechanical properties and high resistance against sulphide cracking. Such steel is recommended for oil-well tubing of deep and over-deep oil-producing wells containing hydrogen sulphide.

## ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ И ТИТАНА НА СУЛЬФИДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ХРОМОМАНГАНЦЕВОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ

И.Н.Лордкипанидзе, Д.Р.Рамазашвили, Э.М.Хунцария, Н.Н.Луарсабишвили,  
М.П.Микаберидзе, Л.А.Ахведиани

*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Тавадзе*

### РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние отдельного и комплексного легирования титаном и ванадием на склонность к сульфидному растрескиванию новой хромоманганцевой высокопрочной стали на основе 20ХГ2Р. Установлено, что титан повышает перенапряжение водорода на поверхности стали, тем самым повышая риск её наводороживания, охрупчивания и растрескивания, а ванадий имеет обратный эффект. Комплексное легирование стали указанными элементами обеспечивает ее оптимальную структуру, механические свойства и высокую стойкость к сульфидному растрескиванию. Сталь рекомендуется для насосно-компрессорных труб глубоких и сверхглубоких нефтедобывающих скважин, содержащих сероводород.

## ИСТОРИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ

## МНОГОВЕКОВАЯ ИСТОРИЯ ИСКУССТВА ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ЭМАЛИ

И.Г.Бердзенишвили

*Грузинский технический университет*

*«Если живопись выполняется эмалевыми красками,  
 а затем помещается в огонь и там обжигается...  
 то живопись на эмали вечна» – Леонардо да Винчи*

Эмаль (франц. email, от франкского smeltan – плавить; древне-русская финифть) – во-первых, техника, применяемая в ювелирном искусстве; во-вторых, стекловидный сплав, содержащий оксиды металлов и наплавляемый одним или несколькими тонкими слоями на металл.

Не многие знают все тонкости и преимущества эмали, ее предназначение и древнюю историю.

Появилась эмаль около 1400 г. до н.э., как считают, в Древнем Египте. Но и Кипр, Китай, Япония, другие азиатские страны с давних пор славились изделиями, украшенными эмалью. Знамениты эмали грузинские. В Западной Европе наиболее известны французские (лиможские). Знала эмаль и Древняя Русь [1,2].

В качестве эмалей в те времена применяли легкоплавкие, окрашенные калиевые свинцовые стекла (флюсы) [1,2]. Эмалью украшали самые разнообразные дорогостоящие изделия, предметы культового назначения – потиры, чаши, панагии, оклады икон и книг; широко применялась она для декорирования предметов дворцового и парадного обихода – государственных регалий, головных уборов, оружия, костюмов, драгоценных изделий. Встречалась она и на более дешевых бытовых предметах – серьгах, кольцах, крестиках, коробочках, часто сделанных из меди.

Развитие техники эмалирования обуславливалось временем и модой, потребностью цветового оформления эмалированных изделий и всегда требовало исключительного мастерства и высокой профессиональной культуры.

По технике нанесения различали такие эмали [1-4]:

- выемчатые (email champleve), заливаемые в углубления и выемки в толще металла и отличающиеся большой интенсивностью цвета;
- перегородчатые (email cloisonne), заполняющие ячейки (клеточки), образованные искусственно созданными тонкими металлическими перегородками, припаянными на поверхность изделия ребром по линиям узора;
- сплошные, сплошь покрывающие всю поверхность металлической основы;
- ажурные, оконные (email a jour) – основой для них служит ажурная филигрань, просветы в которой заполняются прозрачными эмалями;
- расписные, живописные (email des peintres), наносимые в виде цветного рисунка непосредственно на металл или на слой одноцветной эмали; по своему характеру живопись по эмали напоминает акварель (рисунок 1).

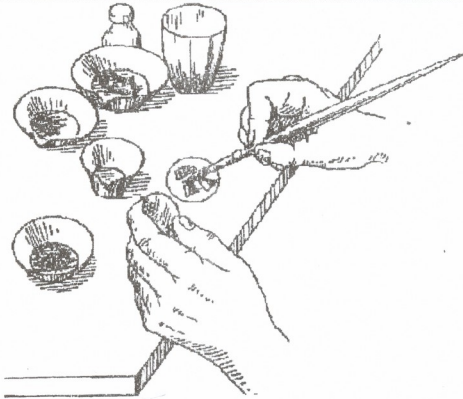


Рис. 1. Эмалирование

Эмаль бывает также по скани (филиграни), гравировке, с золотыми и серебряными накладками.

Когда четыре тысячи лет назад художники Древнего Египта изобрели эмаль, они руководствовались стремлением создать аналог драгоценным камням: прочным, ярким, сверкающим. Ведь сам процесс рождения эмали аналогичен тому, что происходит в раскаленных недрах земли при возникновении драгоценных камней.

Наиболее ранние из дошедших до нас изделий – древнеегипетские золотые украшения и амулеты с драгоценными камнями, близкие по технике к перегородчатым. В XX в. до н.э. такая техника стала основной для египетских украшений. Именно она имела определяющее значение для появления в дальнейшем перегородчатых и выемчатых эмалей. Поэтому считают, что искусство нанесения эмали возникло в Древнем Египте, а затем распространилось на побережье Средиземного моря, где оно, судя по сохранившимся греческим и особенно этрусским образцам, достигло значительного совершенства. В Микенах (Греция) были найдены металлические предметы с впаиными пластинками синего стекла, изготовленные между 1425 и 1300 гг. до н.э.

Изделия с эмалью существовали также на Кипре (X в. до н.э.) и в Азербайджане (VII в. до н.э.). Много эмалированных образцов, относимых к V-II вв. до н.э. было найдено при раскопках в южной части России [1, 2, 4].

По мере развития техники усложнялось и искусство эмалирования. В V в. до н.э. у кельтских племен, населявших часть Франции и Британии, появилась выемчатая эмаль. Значительный вклад в технологию эмалирования внесли Иран (Персия), Индия и Китай. Искусство эмали минакари всегда было традиционным ремеслом Индии. Эмаль в основном накладывалась для проверки качества золота, так как индийская пословица гласит: чем более чистое золото, тем более яркая эмаль.

Огромного совершенства техника эмалирования достигла в произведениях прикладного искусства Византии (X-XII вв.) [1-5]. Они замечательны удивительной тонкостью работы, гармонией цвета, выразительностью композиций и разнообразием технологических приемов. Византийские художники старались использовать не только выемчатую, но и перегородчатую эмаль. Лучший образец ранней европейской перегородчатой эмали –

облицовка стен алтаря в церкви Сант-Амброджо в Милане. Европейские эмали, в основном украшавшие церковную утварь, органически связаны с убранством соборов, витражами.

Мастерство византийских ювелиров нашло своих последователей в древнерусском прикладном искусстве Киева, Владимира, Москвы и других городов. В Киеве еще в X в. применяли оригинальную технику перегородчатой эмали, получаемой из местных материалов [2, 4].

Влияние Византии сказалось и на средневековой грузинской эмали на золоте, отличавшейся от византийской эмали менее тонкой технической проработкой, от русских – более ярким цветом (Хахульский складень, XII век, Музей искусств Грузии). Несмотря на то, что грузинская перегородчатая эмаль непосредственно связана с византийским миром, она выявляет ряд характерных черт, которые представляют ее как своеобразный феномен [5].

К началу XII в. сложились европейские школы эмалирования: маасская – в долине реки Маас, рейнская – в Лотарингии, школа лиможской эмали. Лимож превратился в ведущий центр массового производства религиозной утвари с использованием различных видов выемчатых, а в XV- XVI вв. – совершенно новых по технике исполнения живописных эмалей. Особенную известность получила эмаль в стиле гризайль, т.е. эмаль в серых тонах: на пластину, отгрунтованную черной или темной эмалью, наносится изображение белой эмалью, в зависимости от толщины слоя темный цвет просвечивает больше или меньше, что дает серые полутона [1, 3].

С XIV в. появилась эмаль по чеканному рельефу – вся поверхность покрывалась эмалью, сквозь которую просвечивало изображение. В эпоху Ренессанса доминирующей техникой стала объемная рельефная эмаль, прозрачная или заглашенная, нанесенная на отлитые фигуры (Франция, Богемия).

С конца XIV – в начале XV вв. в технике эмали выполнялись предметы светского характера. Глухие и непрозрачные эмали сменяются прозрачными эмальями по гравировке с введением золотых линий и накладок.

В XVI- XVII вв. у московских мастеров получила распространение эмаль по скани – разновидность перегородчатой. В данном случае цветные участки эмали разделяются и оконтуриваются проволокой [1, 2, 4].

Постепенное совершенствование техники, развитие и передача секретов мастерства сделала эмаль избранной техникой украшения, ремеслом роскоши, доступной не всякому. Дорогая ювелирная техника была по карману царственным домам, церкви и русскому дворянству.

На рубеже XVII- XVIII столетий появляется совершенно особый и самостоятельный раздел в истории русской эмали – живописная, главным образом, портретная светская миниатюра на финифти. В России появление финифти связано с именем Петра I, чьи миниатюрные портреты, усыпанные драгоценными камнями служили высшей наградой и вручались лично государем за больше заслуги перед отечеством.

В XVIII- XIX вв. в Ростове Великом изготовлялись иконы и другие изделия в технике расписной эмали. Идущую с XVIII в. традицию живописной эмали, в основном с декоративными цветочными композициями, а также сюжетными миниатюрами прекрасно продолжает в наши дни фабрика «Ростовская финифть».

Начиная со второй половины XIX в., производство эмали в России расширяется и приобретает постоянный характер. В Петербурге братья Джустиниан и Леопольд Бонафедэ, а затем С.П. Петухов плавил в заводской печи стеклозавода эмали, не уступающие по качеству иностранным. В дальнейшем цветные эмали выпускались Дулевским фарфоровым заводом [2].

Наивысшие достижения искусства эмали рубежа XIX-XX вв. связывают с фирмами Хлебникова, Овчинникова, Грачева и особенно Фаберже, основанной в Петербурге в 1842 году никому тогда не известным выходцем из Франции Густавом Фаберже [1]. Сын его Карл Фаберже, используя новейшие технические достижения и лучшие традиции европейского ювелирного искусства, добился признания и известности сначала в России, а затем в Европе и Азии. Среди разнообразных изделий фирмы наиболее высокую оценку в настоящее время получили работы с эмалью: рамки для портретов и пейзажей, пасхальные яйца, флаконы для духов, кружки, ковши, портсигары, пудреницы, чайные приборы, солонки, ложки, сахарницы, тарелки... Чистота и гладкость эмалевых поверхностей, глубина слоев и тонов, использование эффектов свечения отдельных кристаллов эмали или глубины пространства, изменение цвета эмали в зависимости от угла зрения, преломления света – таковы художественные приемы, которыми блестяще пользовались лучшие мастера фирмы Фаберже в своих работах.

Существующие в наши дни эмали и процессы эмалирования позволяют значительно расширить ассортимент ювелирных украшений, повышают их декоративно-художественную ценность, а также эффективность использования драгоценных металлов.

Каждое изделие с эмалью единственно и неповторимо в своем роде. Повторить его не может даже автор.

Завхватывающая история развития художественной эмали свидетельствует о том, что богатая палитра ярких, свежих, блестящих красок привлекала к овладению техникой эмалирования ювелиров и художников всех эпох и народов.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Меттьюс Г.Л.* Эмали. Эмалирование. Эмальеры. Омск: Дедал-Пресс, 2006, - 188 с.
2. *Технология эмали и защитных покрытий* (Под ред. Брагиной Л.Л. и Зубехина А.П.) Харьков, НТУ «ХПИ», 2003, с. 15-19.
3. *Бреполь Э.* Художественное эмалирование (Пер. с нем.). Л.: Машиностроение, 1986, - 127 с.
4. *Техника художественной эмали, чеканки иковки. Учеб. пособие / А.П. Флеров, М.Т. Демина, А.Н. Елизаров, Ю.А. Шеманов.* – М.: Высш. школа, 1986, – 191 с.
5. *Хускивадзе Л.З.* Средневековые перегородчатые эмали из собрания Государственного музея искусств Грузии. - Тбилиси: Хеловнеба, 1984, – 160 с.

მხატვრული მიხედვით სემლირების მრავალსაუკუნოვანი ისტორია

ირინე ბერძენიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

განხილულია მხატვრული მიხედვით განვითარების ისტორია ძველი ევკაბტის დროიდან დღემდე აღნიშნულია ევროპული, რუსული და ქართული მიხედვით სემლირების თავისებურებანი.

#### THE MULTIPLE CENTURIES HISTORY OF ART OF DECORATIVE ENAMEL

Irine Berdzenishvili

Georgian Technical University

#### SUMMARY

The history of evolution of decorative enamels is considered since ancient Egypt to present day. The singularities of European, Russian and Georgian enamel art are exposed.

## გამოსათხოვარი

აკადემიკოსი ჯონლო ჯაფარიძე  
(1933 – 2008)

75 წლის ასაკში მოულოდნელად გარდაიცვალა ცნობილი ქართველი მეცნიერი, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ნამდვილი წევრი ჯონლო ჯაფარიძე.

ჯონლო ჯაფარიძე დაიბადა 1933 წლის 1 იანვარს ქობოლისში პედაგოგების ოჯახში. 1957 წელს მან წარჩინებით დაამთავრა საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის ქიმიურ-ტექნოლოგიური ფაკულტეტი და ამავე წელს ჩაირიცხა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში, სადაც მან გაიარა გზა ინჟინერ-კონსტრუქტორიდან ლაბორატორიის ხელმძღვანელამდე და ინსტიტუტის დირექტორამდე.

1964 წელს ჯონლო ჯაფარიძემ დაამთავრა საკავშირო მეცნიერებათა აკადემიის ელექტროქიმიის ინსტიტუტის ასპირანტურა, სადაც აკადემიკოს

ფრუმიანის ხელმძღვანელობით შეასრულა და წარმატებით დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია. თბილისში დაბრუნების შემდეგ ჯონლო ჯაფარიძის ხელმძღვანელობით საფუძველი ჩაეყარა ფუნდამენტური ხასიათის კვლევებს თეორიულ ელექტროქიმიამდე.

1978 წელს ჯონლო ჯაფარიძემ ლომონოსოვის სახელობის მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტში დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია, ხოლო 1982 წელს მას მიენიჭა პროფესორის წოდება.

1988 წელს ჯონლო ჯაფარიძე აირჩიეს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტად, 2001 წელს კი – აკადემიის ნამდვილ წევრად. ელექტროქიმიური სისტემების მიერ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შესწავლისადმი მიძღვნილ შრომათა ციკლისათვის მას მიენიჭა პეტრე მელიქიშვილის სახელობის პრემია. იგი დაჯილდოვებული იყო აგრეთვე, საქართველოს უმაღლესი საბჭოს პრეზიდიუმის საპატიო სიგელითა და “ღირსების ორდენით”.

აკადემიკოსი ჯონლო ჯაფარიძე 200–ზე მეტი სამეცნიერო ნაშრომის, მონოგრაფიისა და 20–მდე გამოგონების ავტორია. მისი შრომების ციტირების ინდექსი 200 ერთეულს აჭარბებს.

ჯონლო ჯაფარიძე მრავალი საერთაშორისო თათბირის მონაწილე, 10-ზე მეტი საკავშირო კონფერენციის საორგანიზაციო კომიტეტის წევრი და საქართველოში ჩატარებული 4 საერთაშორისო სამეცნიერო სიმპოზიუმის ორგანიზატორია. იგი რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ჟურნალის “Электрохимия” და საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ჟურნალის “შოამბე” და “მაცნე” (ქიმიის სერია) სარედაქციო კოლეგიების წევრი იყო.

ჯონლო ჯაფარიძეს მჭიდრო შემოქმედებითი კავშირი ჰქონდა მრავალი ქვეყნის უნივერსიტეტთან, სადაც მას ხშირად იწვევდნენ ლექციების წასაკითხად; მის ლაბორატორიაში ხანგრძლივი სამეცნიერო მივლინებით მუშაობდნენ ცნობილი უცხოელი მეცნიერები.

ჯონდო ჯაფარიძის შრომების ძირითადი შედეგები შესულია ელექტროქიმიის დარგის მრავალ მონოგრაფიასა და სახელმძღვანელოში.

აკადემიკოს ჯონდო ჯაფარიძეს დიდი ღვაწლი მიუძღვის სამეცნიერო კადრების აღზრდის საქმეში. იგი მრავალი წლის განმავლობაში იყო საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის პროფესორი, ხოლო ელექტროქიმიური კინეტიკის მის მიერ შექმნილი ლაბორატორია საბაზო კათედრას წარმოადგენდა სტუდენტებისათვის. აკადემიკოსი ჯონდო ჯაფარიძე იყო ამიერკავკასიაში ერთადერთი სპეციალიზებული საკვალიფიკაციო საბჭოს თავმჯდომარე ქიმიის, სადაც დისერტაციები დაიცვეს არა მარტო ქართველმა სპეციალისტებმა, არამედ მეზობელი რესპუბლიკების წარმომადგენლებმაც. მისი უშუალო ხელმძღვანელობით და კონსულტაციებით დაცულია ოცამდე საკანდიდატო და ექვსი სადოქტორო დისერტაცია.

აკადემიკოსი ჯონდო ჯაფარიძე იყო არა მარტო წარმატებული მეცნიერი და პედაგოგი, არამედ ნიჭიერი და ენერგიული ორგანიზატორიც. ჩვენი ქვეყნისათვის ურთულეს პერიოდში მან მოახერხა რაგლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო პოტენციალის შენარჩუნებისა და განვითარებისათვის სათანადო პირობების უზრუნველყოფა.

აკადემიკოსი ჯონდო ჯაფარიძე აქტიურად მონაწილეობდა საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ყველა საჭირობო საკითხების განსჯაში, იგი ყოველთვის ავლენდა დრმა ანალიზის უნარს, მაღალ მოქალაქეობრივ პოზიციას და ობიექტურობას.

ნიჭიერი და ღვაწლმოსილი მეცნიერის ჯონდო ჯაფარიძის ნათელი ხსოვნა მარად დარჩება მისი კოლეგებისა და მეგობრების გულში.

საქართველოს პარლამენტის მეცნიერების, კულტურისა და სპორტის კომიტეტი  
საქართველოს განათლებისა და მეცნიერების სამინისტრო  
საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია  
სისპ რაფიელ აგლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

## CONDOLENCE

Untimely deceased Jondo Japaridze, wonderful person, outstanding scientist and teacher, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Member of Georgian National Academy of Sciences. Georgian scientific society sincerely condolences about such irreplaceable loss and shows profound sympathy for his family and colleges.

## СОБОЛЕЗНОВАНИЕ

Безвременно ушел из жизни Джондо Джапаридзе, замечательный человек, известный ученый и педагог, доктор химических наук, профессор, член Национальной Академии наук Грузии. Научная общественность Грузии глубоко скорбит по поводу этой невозможной утраты и выражает соболезнование семье покойного и всем его коллегам.



**ინფორმაცია ავტორებისათვის**

ჟურნალი “საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია” აქვეყნებს სტატიებს ქიმიური მეცნიერების დარგში ქართულ, ინგლისურ და რუსულ ენებზე. მიმოხილვებისა 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/advertising 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 technical 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.

