

784-ქ.  
2009

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცემი  
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

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

ISSN – 0132 – 6074

2009 № 3      ტომი  
Volume 35  
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 35 № 3

Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს

The Journal is founded in 1975

Журнал основан в 1975 году

წელიწადში 4 ნომერი

4 numbers annually

4 номера в год

თბილისი - TBILISI - ТБИЛИСИ

2009



## სარედაქციო კოლეგია

თანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თაგლაძე, იბარათაშვილი, ირუჭილო (პოლონეთი),  
ეკემერტელიძე, შ.სამსონია, გ.ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ.ციციშვილი,  
ვ.ციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კ.ჯაფარიძე (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  
ჟურნალის ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1-დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე:  
www.ipoc.org.ge

სტატიების რეფერატებს აქვეყნებს Chemical Abstracts\* და საქართველოს რეფერატული ჟურნალი\*\*

## EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, 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  
Digital version of Proceedings (from volume 33, No 1) see at web-site  
www.ipoc.org.ge

Abstracts of articles are published in Chemical Abstracts\* and Georgian Abstracts Journal\*\*.

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, И.Б.Бараташвили, К.Г.Джапаридзе  
(заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружило (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  
Электронную версию журнала (начиная с тома 33, № 1) смотрите на веб-сайте  
www.ipoc.org.ge

Резюме статей публикуются в Chemical Abstracts\* и Грузинском реферативном журнале \*\*

\* 2540 Olentangy River Road, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210-0012, USA, American Chemical Society  
\*\* LERL TECHINFORMI, <http://www.tech.org.ge>; [www.tech.caucasus.net](http://www.tech.caucasus.net)

**შინაარსი**

**ელემენტობები**

*ანცილონიუმი, გ-ავლაძე, ვ-წურწუმა, ვ-კვესელავა.* სამეზრანე და საელექტროდე მასალების 290  
შერევა მეთანოლის პირდაპირი ჟანგვის სათბო ელემენტში წყალბადის პეროქსიდის  
თანაგენერაციის პროცესისათვის\*

*ი.კახნაშვილი, ვ.შენგელა, დ.კეთიმიშვილი.* სპილენძისა და მანგანუმის დიოქსიდის ერთდროული 294  
ელექტროქიმიური მიღება ერთ ელექტროლიზურში ნიტრატული ხსნარებიდან\*

**ორბანული ძიები**

*ხ.კობერიძე, თ.თათიანიშვილი, ო.მუქანანი.* სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი ზოგიერთი 295  
სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზი და გარდაქმნები

*თ.თათიანიშვილი, ხ.კობერიძე, ნ.ქოიავა, ო.მუქანანი.* მეთილჰიდრიდსილიქსანების ჰიდრიდული 299  
მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადიენთან

*რ.უბლაშვილი, ნ.ქარქაძე.* მაილარდის რეაქცია და სურნელოვანი და საგემოვნო ნაერთების 303  
წარმოქმნა

*ი.ჯინიაშვილი, მ.ხანიძე, მ.ჩხაიძე, მ.ბუზარიაშვილი, მ.ციცავი.* 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაცია 307  
პიროლოქინოლინებთან

**ფიზიკური ძიები**

*თ.ჭელიძე, ი.გურგენიძე, მ.ზოზაშვილი, მ.ჩანკაშვილი, ნ.ნიჟარაძე, ნ.ნიშაძე, შ.ჯაფარიძე.* ფარმაცევტულ 309  
პრეპარატ მონაპაქის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები და რადიონობრივი  
განსაზღვრის მეთოდები

*კამარზანაშვილი, ქ.თავაძეშვილი, ქ.გამყრელიძე, ნ.ნადირაძე.* ქლორორგანული პესტიციდების 312  
რადიონობის განსაზღვრა ბუნებრივ და ბიოლოგიურ ობიექტებში

*გ.ვარზაშვილი, მ.კარაზოვი, თ.ფაღელიანიშვილი, თ.მირიანაშვილი, თ.მარიალაძე, მ.ხუნდაძე, ნ.ლევავა.* 320  
ერბუმის ფეროვანანატის თერმოდინამიკური თვისებები და მაგნიტური ფაზური  
გარდაქმნები\*

*გ.ცინცაძე, ნ.ენდელაძე, ა.უბინიძე, ა.ამბულაშვილი.* ბარიუმის ჰიდროაქეტატის 324  
 $Ba_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2[(CH_3COO)_3H_2[(CH_3COO)_3]]$  კრისტალური სტრუქტურა\*

*თ.ანდრონიკაშვილი, თ.კორძაბია, ლ.კარიკაშვილი, ი.რუბაშვილი, მ.ძვანია.* ცელოლითები ორგანული 330  
გამხსნელებისა და ნავიობროდუქტების გაფულოების პროცესში\*

*ო.დავარაშვილი, ვ.დარსაველიძე, ლ.ბიჭოვა, მ.ძვანია, მ.ენუტაშვილი, ა.ფაშაევი, ვ.ალიევი,* 336  
*ვ.ზლობნოვი.* დიფუზიური შეუთანხმებლობა ნახევარგამტარულ პეტროსტრუქტურებში:  
წარმოქმნის პირობები და გამოსხივებებით ხელსაწყოებზე მათი ნეგატიური გავლენის  
გადალახვა\*

*ც.ვახეიძე, ლ.ჯაფარიძე, ე.სალუქაძე, ლ.კაშია, ქ.ბერაძე.* C<sub>60</sub>-ფრუქტოზა-ასკანგელის 339  
რეოლოგიური თვისებების კვლევა\*

*ანდრიაძე, ქ.უკულაძე, ი.მარათაშვილი, რ.ა.ზაძე, ა.აკელიანი.* ბინარული ინტერმეტალური ნაერთების 347  
დნობის ტემპერატურის განსაზღვრის ინკრემენტული საანგარიშო მეთოდი\*

**მათემატიკური ძიები**

*მ.გვერდითელი.* რნ- და ჟეზელო-რნ- და ქეზი-რნ-მატრიცების მეთოდის გამოყენება ალგებრულ 348  
ქიმიში

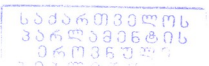
**ნავთობძიები**

*გ.უშარული, ნ.ხეცურიანი, ქ.კოდორძიშვილი, თ.შატაკიშვილი.* ინჰიბიტორების გავლენის შესწავლა 353  
ნავთობური ბიტუმების ფოტოქიმიურ ჟანგვაზე\*

**კოორდინაციულ ნაერთთა ძიები**

*ნ.გორგოლიანი, ს.სურთაძე, ი.ბეშქენაძე, ვ.ცინცაძე, ა.ამბულაშვილი.* ზოგიერთ ბილითონთა 356  
ეთაზოლისა და ლიმონის მჟავას შემცველი კოორდინაციული ნაერთების შესწავლა  
ხსნარებში\*

\* რეზიუმე



<i>ნეოროლიანი, სუროტაძე, იბეშქენაძე, გვინცაძე, გამგვლიძე.</i> ბიოლითონთა ეთაზოლისა და ლიმონის მჟავას შემცველი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა*	359
<i>ნწიბაშვილი, თყალაძეშვილი, არჩქულიშვილი, ევინტური, მჯანჯალია, დაპატარაა, მკვირილიძე, ორჩულიშვილი, სკერკეჯია, დგვარჯალაძე, აბაშიძე.</i> Cr(III) კომპლექსების ფორმირები სისტემაში <i>Arthrobacter oxydans</i> - Cr(VI) *	365
<b>მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ძიები</b>	
<i>ნგელაშვილი, გასაგა, ევაგაშვილი, ნდობტურიშვილი, ნამისურაძე, მრამიშვილი, რკისკარიშვილი.</i> ბენზოლის ოქსიწარმოებულების საფუძველზე რეზოლის ტიპის შერეული ოლიგომერების სინთეზი ნაღღობში	366
<b>აბრარული ძიები</b>	
<i>რღიპარტელიანი, შღვაწლიანი.</i> ნიტრატების შემცველობა ხეხილოვანი კულტურების პროდუქტებში და მათი დაბინძურების დიაგნოსტიკა	369
<i>სუროტაძე, თკვერნაძე, ნოსიბოვა, ლჯავაზიძე, ცკაბელია, ესალუქაძე, ლკაშაა.</i> ლომონტიტის გამოყენება ბოსტნეული კულტურების მოყვანისას*	376
<b>ძიები ურეკოლობი</b>	
<i>ელეკვიშვილი, ნხეცურანი, ეთოფურია.</i> ატმოსფეროს ძირითადი დამაბინძურებლები და მათი ტოქსიკური გავლენა ადამიანზე*	381
<i>გწინწკალაძე, * რსხვიტარიძე, ბკეშელაგა, თშარაშენიძე, გთათარაშვილი, მბურჯანაძე.</i> ალუნიტშემცველი ქანების გოგირდის ოქსიდებით ნანომოდულიციერების კვლევა მათი ცემენტებში დანმატებად გამოყენების მიზნით*	384
<b>ძიები ურე ტმძნოლობი</b>	
<i>ნგვგა, გშუადაძე.</i> ურეაგენტო ელექტროფლოტაციის პირობებში სინთეზური ალმასების დახარისხების პროცესისთვის*	388
<i>ლთოფურიძე, გხიტიანი, თგაბუნა, თშატაკიშვილი.</i> ნორიოს ნავთობის მაღალმოლეკულური ნარჩენის გამოყენების პერსპექტივა საგზაო ბიტუმების მისაღებად*	390
<i>დგოვოლაძე, ნქეთარაძე, თქორქია, ქსარაჯიშვილი, თგოვოლაძე, რჭვია.</i> ამიაკის წარმოების ზოგიერთი დეზაქტივირებული კატალიზატორის უტილიზაცია	391
<i>შანდღულაძე, გმჭედლიშვილი, აბერეიანი.</i> მადნეულის სამთო-გამამდიდრებელი კომბინატის მჟავე კარიერულ წყლებში მეტალების დაღეკვის პირობების შესწავლა	396
<i>ზგადაჭკორია, ებუაძე.</i> ტრიკოტაჟის ნაწარმის გამოყენა*	401
<i>მჯეირანიშვილი, ვზანიკაან.</i> მოდიფიცირებული ლიგნინების პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობები*	403
<i>მჯეირანიშვილი.</i> ვაზის ანახვლიდან გამოყოფილი ლიგნინის ქიმიური მოდიფიკაცია*	407
<i>გჩინაკაძე, ოღლომაძე.</i> საცხის ფორმის პრეპარატის აკარიციული აქტიობა <i>Rhipicephalis</i> <i>Sanguineus</i> სახეობის ტიკიბზე*	409
<i>მშღლამგერიძე, ნღლომაძე, მვრძელიძე.</i> საფესხაცმელე დანიშნულების წრფივი და სტრუქტურირებული თერმოელასტოპლასტიების $\alpha$ -რეალქსაციური გადასვლების კვლევა*	411
<i>მშღლამგერიძე, ნღლომაძე, მვრძელიძე.</i> შაქრიანი დიაბეტით დაავადებულთა ორთოპედიული ფესხაცმლის სტრუქტურირებული ბუტადიენ-სტიროლის საღანწე მასალების ფიზიკო-მექანიკურ თვისებებზე თბური და სხივური დაძველების გავლენა*	414
<i>მღათუაშვილი, ნღლოძე, ქჩირვაძე, ლღურსმანაშვილი, იღვრეხელიძე.</i> სამკერვალო მასალათა დამცავი თვისებების დამოკიდებულება ბოჭკოვან შემადგენლობასა და გაუღწეთის სახეზე	415
<b>გამოსათხოვზარ</b>	418
<b>ინფორმაცია ავტორმბინათვის</b>	420

\* რეზიუმე

## CONTENTS

**ELECTROCHEMISTRY**

- P.Nikoleishvili, G.Agladze, G.Tsurtsumia, V.Kveselava.* Selection of Membrane and Electrode Materials for the Direct Methanol Fuel Cell with Hydrogen Peroxide Co-Generation 285
- I.Kakhniashvili, J.Shengelia, D.Ekvtimishvili.* Simultaneous Electrochemical Production of Copper and Manganese Dioxide in One Electrolyser from Nitric Acid Solutions\* 294

**ORGANIC CHEMISTRY**

- Kh.Koberidze, T.Tatrishvili, O.Mukbaniani.* Synthesis of Some Siliconorganic Compounds Containing of Silacyclopentene-3 Groups\* 298
- T.Tatrishvili, Kh.Koberidze, N.Koiava, O.Mukbaniani.* Hydrosilylation Reaction of Methylhydridesiloxane with Cis-1.5-Cyclooctadiene\* 302
- R.Kublashvili, N.Karkashadze.* Maillard Reaction and Formation of Fragrant and Flavoring Substances\* 306
- I.Jinikashvili, M.Khachidze, M.Chkhaidze, M.Buzariashvili, M.Tsitsagi.* Condensation of 4-Hydroxycoumarine with Pyrroloquinolines\* 308

**PHYSICAL CHEMISTRY**

- T.Chelidze, I.Gurgenidze, M.Khokhashvili, M.Chankashvili, N.Imnadze, N.Nizharadze, Sh.Japaridze.* Electrochemical and Spectrofotometrical Characteristic of Medical Preparation - Sonapax\* 311
- K.Amirkhanashvili, K.Tavamaishvili, K.Gamkrelidze, N.Nadiradze.* Determination of Organochlorine Pesticides in Some Environmental and Biological Objects\* 314
- V.Varazashvili, M.Tsarakhov, T.Pavlenishvili, T.Mirianashvili, T.Machaladze, M.Khundadze, N.Lezhava.* Thermodynamic Properties and Magnetic Transitions of Erbium – Iron Garnet 315
- G.Tsintsadze, N.Endeladze, A.Chubinidze, A.Mamulashvili.* Crystal Structure of Barium Hydroacetate -  $\text{Ba}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2[(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{H}_2[(\text{CH}_3\text{COO})_3]]^*$  324
- T.Andronikashvili, T.Kordzakhia, L.Eprikashvili, I.Rubashvili, M.Dzagania.* Zeolites in the Process of Desiccation of Organic Solvents and Oil-Products\* 330
- O.Davarashvili, G.Darsavelidze, L.Bychkova, M.Dzaganija, M.Enukashvili, A.Pashaev, V.Aliyev, V.Zlomanov.* Diffusional Mismatch in Semiconductor Heterostructures: Conditions of Occurrence and Ways of Overcoming its Negative Influence on Radiative Devices\* 336
- Ts.Gabelia, L.Djaparidze, E.Saluqvadze, L.Kashia, K.Ebraldze.* Investigation of Rheological Properties of Co-Fructose-Askangel\* 339
- A.Nadiradze, K.Ukleba, I.Baratashvili, R.Razmadze, A.Avaliani.* Increment Calculation Method of Melting Temperatures of Binary Intermetallic Compounds\* 347

**MATHEMATICAL CHEMISTRY**

- M.Gverdtsiteli.* Application of ANB-, Pseudo-ANB- and Quasi-ANB-Matrices Methods in Algebraic Chemistry\* 349

**OIL CHEMISTRY**

- E.Usharauli, N.Khetsuriani, K.Goderdzishvili, T.Shatakishvili.* Study of Inhibitor Influence on the Photochemical Oxidation of Road Bitumen\* 353

**CHEMISTRY OF COORDINATIONAL COMPOUNDS**

- N.Zhorzholiani, S.Urotadze, I.Beshkenadze, G.Tsintsadze, A.Mamulashvili.* Investigation of the Coordination Compounds Composed of Some Biometals with Ethazole and Citric Acid in Solutions 354

\* Summary

<i>N.Zhorzholiani, S.Urotadze, I.Beshkenadze, G.Tsintsadze, G.Manvelidze.</i> Synthesis and Investigation of Coordination Compounds Composed of Biometals with Ethazole and Citric Acid	357
<i>N.Tsibakhshvili, T.Kalabegishvili, A.Rcheulishvili, E.Gintury, M.Janjalia, D.Pataraya, M.Gurielidze, O.Rcheulishvili, S.Kerkenjia, D.Gvardjaladze, A.Abashidze.</i> Formation of Cr(III) Complexes in the System <i>Arthrobacter oxydans</i> - Cr(VI)	360
<b>CHEMISTRY OF MACROMOLEKULAR COMPOUNDS</b>	
<i>N.Gelashvili, G.Papava, E.Gavashelidze, N.Dokhturishvili, N.Maisuradze, M.Ramishvili, R.Ciskarishvili.</i> Preparation of Resoltype Mixed Oligomers in Melt on the Base of Oxidatives of Benzene*	368
<b>AGRARIAN CHEMISTRY</b>	
<i>R.Liparteliani, Sh.Gvachliani.</i> The Maintenance of Nitrates in Products of Fruit Crops and Diagnostics of Their Pollution*	374
<i>S.Urotadze, T.Kvernadze, N.Osipova, L.Japaridze, Ts.Gabelia, E.Salukvadze, L.Kashia.</i> Application of Laumontite in Vegetable Growing*	376
<b>ENVIRONMENT CHEMISTRY</b>	
<i>E.Lekveishvili, N.Khetsuriani, E.Topuria.</i> Basic Contaminants of Atmosphere and their Toxic Influence on Human*	381
<i>G.Tsintskaladze, R.Skhvitaridze, B.Keshelava, T.Sharashenidze, G.Tatarashvili, M.Burjanadze.</i> Investigation of Nano-Modification of Alunite-Containing Rock of Sulfur Oxide with Purpose of their Use as Addition in Cement*	384
<b>CHEMICAL TECHNOLOGY</b>	
<i>N.Gegia, G.Zviadadze.</i> About Classification of Synthetic Diamond Under Conditions of Non-Reagent Electroflotation*	388
<i>L.Topuridze, G.Khitiri, T.Gabunia, T.Shatakishvili.</i> Prospects of Norio Oil Residue Utilization for Production of Road Bitumen*	390
<i>D.Gogoladze, N.Kavtaradze, T.Korkia, K.Sarajishvili, T.Gogoladze, R.Chedia.</i> Utilization of Some Deactivated Catalysts of Ammonia Production*	395
<i>Sh.Andguladze, G.Mchedlishvili, A.Berejiani.</i> Analysis of Metal Ion Precipitating Conditions of Madneuli Ore Mining Enterprise Acid Open-Cut Mine Water*	397
<i>Z.Vadachkoria, E.Buadze.</i> Development of Textile Products*	401
<i>M.Jeiranishvili, V.Khanikian.</i> Possibility of Practical Use of Modified Lignins*	403
<i>M.Jeiranishvili.</i> Chemical Modification of Lignin of Grape Waste*	407
<i>G.Chimakadze, O.Lomtadze.</i> Acaricidal Effect of Ointment Form Preparations on Rhipicephalis Sanguineus Species Mites*	409
<i>M.Shalamberidze, N.Lomtadze, M.Gdzeldidze.</i> Investigation of $\alpha$ - Relaxation Transfer of Linier and Structurized Thermoplastes for Shoes*	411
<i>M.Shalamberidze, N.Lomtadze, M.Gdzeldidze.</i> Influence of Thermal and Radiate Oldening on Physico-Mechanical Properties of Sugar Diabetic Patients Orthopedic Structurated Butadiene-Styrene Rubber Materials of Shoes Sole*	414
<i>M.Datuashvili, N.Dolidze, K.Chirgadze, L.Lursmanashvili, I.Ugrekheldidze.</i> The Dependency of the Defensive Characteristic Sewing Materials on the Stringy Composition and Type of the Soak*	417
<b>CONDOLENCE</b>	418
<b>INFORMATION for AUTHORS</b>	420

\* Summary



## СОДЕРЖАНИЕ

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- П.О.Николеишвили, Г.Р.Агладзе, Г.С.Цурицумия, В.М.Квеселава.* Подбор мембранных и электродных материалов для прямого метанольного топливного элемента (DMFC) с согенерацией пероксида водорода\* 290
- И.Б.Кахиашивили, Дзс.Г.Шенгелия, Д.И.Эквтимшвили.* Одновременное электрохимическое получение меди и диоксида марганца в одном электролизере из нитратных растворов 291

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Х.Э.Коберидзе, Т.Н.Татришвили, О.В.Мукбаниани.* Синтез и превращение некоторых кремнийорганических соединений содержащих силанциклопентен-3 группы\* 298
- Т.Н.Татришвили, Х.Э.Коберидзе, Н.А.Коява, О.В.Мукбаниани.* Реакции гидридного присоединения метилгидридсилоксанов к дис-1,5-циклооктадиену\* 302
- Р.И.Кублашвили, Н.Г.Каркашадзе.* Реакция Майлларда и образование определяющих аромат и вкус веществ\* 306
- И.В.Джаникашвили, М.М.Хачидзе, М.Ш.Чхаидзе, М.С.Бузаришвили, М.В.Цицаги.* Конденсация 4-гидроксимуарина с пирролохинолинами\* 308

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Т.Р.Челидзе, И.А.Гуренидзе, М.О.Хохашвили, М.В.Чанкашвили, Н.Э.Имнадзе, Н.М.Ницзаридзе, Ш.С.Джанапаридзе.* Электрохимические и спектрофотометрические характеристики лекарственного препарата сонাপакса\* 311
- К.Д.Амирханшвили, К.Г.Тавамашвили, К.М.Гамкрелидзе, Н.А.Надирадзе.* Определение содержания хлорорганических пестицидов в природных и биологических объектах Грузии\* 314
- В.С.Варазашвили, М.С.Царахов, Т.А.Павленишвили, Т.Б.Мирианашвили, Т.Е.Мачаладзе, М.Г.Хундадзе, Н.Г.Лезава.* Термодинамические свойства и магнитные фазовые превращения феррограната эрбия\* 320
- Г.В.Цинцадзе, Н.О.Енобладзе, А.Д.Чубинидзе, А.М.Мамулашвили.* Кристаллическая структура  $Va_2(CH_3COO)_2 H_2[(CH_3COO)_3] H_2[(CH_3COO)_3]$  321
- Т.Г.Андроникашвили, Т.Н.Кордзахия, Л.Г.Эприкашвили, И.М.Рубашвили, М.А.Дзаганя.* Цеолиты в процессах обезвоживания органических растворителей и нефтепродуктов 325
- О.И.Даварашвили, Г.Ш.Дарсавелидзе, Л.П. Бычкова, М.А.Дзаганя, М.И.Енукашвили, А.М.Пашаев, В.А.Алиев, В.П.Зломанов.* Диффузионное рассогласование в полупроводниковых гетероструктурах: условия возникновения и пути преодоления его негативного влияния на излучательные приборы 331
- И.С.Габелиа, Л.К.Джанапаридзе, Э.Ш.Салуквадзе, Л.К.Кашиа, К.Г.Эбралидзе.* Исследование реологических свойств системы Со-фруктоза-аскангель 337
- А.А.Надирадзе, К.З.Уклеба, И.Б.Бараташвили, Р.С.Размадзе, А.Т.Авалиани.* Электрические свойства влажных капиллярно-пористых материалов в слабых электрических полях 340

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- М.И.Гвердцители.* Использование методов ПНС-, псевдо-ПНС- и квази-ПНС-матриц в алгебраической химии\* 349

**НЕФТЕХИМИЯ**

- Э.А.Ушараули, Н.Т.Хецуриани, К.Г.Годердзишвили, Т.Н.Шатакишвили.* Изучение влияния ингибиторов на фотохимическое окисление дорожных битумов 350

**ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

- Н.Б.Жоржолцани, С.Л.Уротадзе, И.А.Беишенадзе, Г.В.Цинцадзе, А.Н.Мамулашвили.* Изучение комплексообразования некоторых биометаллов с этазолом и лимонной кислотой в растворах\* 356
- Н.Б.Жоржолцани, С.Л.Уротадзе, И.А.Беишенадзе, Г.В.Цинцадзе, Г.М.Манвелидзе.* Синтез и изучение содержащих этазол и лимонную кислоту комплексных соединений биометаллов\* 359

## SELECTION OF MEMBRANE AND ELECTRODE MATERIALS FOR THE DIRECT METHANOL FUEL CELL WITH HYDROGEN PEROXIDE CO-GENERATION

Paata Nikoleishvili, Giorgi Agladze, Gigla Tsurtsunia, Valentina Kveselava  
*Georgian Technical University*

### 1. Introduction

Hydrogen peroxide is an environmental friendly reagent (only oxygen and water are products of  $H_2O_2$  destruction) widely used in medicine as an antiseptic, in pulp and paper industry and in detergents as a bleaching material, as well as in chemical synthesis and laboratory practice due to its high oxidative ability ( $E^\circ=1.7V$ ) [1-3]. Hydroxyl radical ( $OH^*$ ), produced due to reaction on  $H_2O_2$  with  $Fe(II)$  salts, ozone or UV irradiation, has even higher oxidative potential ( $E^\circ=2.8V$ ) that determines its application in Advanced Oxidation Processes (AOP) for effective treatment and disinfection of wastewaters contaminated by non-biodegradable aromatic organic substances [4-8].

First industrial method of  $H_2O_2$  electro-generation was based on the electro-synthesis of  $H_2S_2O_8$  at elevated temperatures followed by the dimerization of product and then hydrolysis of persulfate to peroxide. Electrolysis of ammonium sulfate solution on plate platinum anodes proceeds at high anodic potentials [9]. Due to high specific energy consumption and complexity of the process, this method has been displaced worldwide by the so-called "Anthraquinone process", cyclic chemical auto-oxidation, which consists in reduction of alkyanthraquinone with hydrogen in presence of a catalyst at the corresponding 2-alkyl 9,10-dihydroanthraquinone, which is then oxidized back to alkyanthraquinone in the presence of oxygen, producing hydrogen peroxide as a by-product. The resulted solution is concentrated by distillation to 40-47 weight %  $H_2O_2$  [10].

Along with high running and maintenance costs and necessity in huge hydrogen feedback that is located only in few industrial sites, the drawbacks of the method are associated with holding and transportation of hazardous concentrated solutions to remote consumers which usually use dilute solutions (e. g. < 2-3%  $H_2O_2$  for potable and wastewater treatment purposes).

The alternative is based on two-electron electrochemical reduction of oxygen (or air) at carbonic cathodes. Industrial application of the method was limited for a long time by the very low rate of these reactions at traditional plate carbon cathodes due to limited solubility of oxygen in aqueous solutions. Variety of electrodes with expanded reaction surface (gas-diffusion, packed bed, carbon felt cathodes) became available recently that stimulated comprehensive studies of  $H_2O_2$  electro-synthesis in electrochemical reactors with three-dimensional electrodes fed by power from the outer source of direct current [6-8, 11-14].

Cost of the electric power is the main component of running expenses for electro-Fenton processes. This can be avoided using the fuel cell technology which gives principal opportunity of simultaneous generation of electric energy and hydrogen peroxide [15-17].

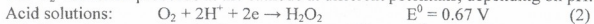
Hydrogen is used as a fuel and oxygen - as an oxidant in different types of fuel cells. Most of them are based on 4-electron reduction of  $O_2$  to  $H_2O$ . Brillas and co-authors [16, 18] had described an electrochemical method for the co-generation of  $OH_2^-$  in an undivided alkaline fuel cell containing a  $H_2$  gas-diffusion anode,  $O_2$  - diffusion cathode and 1 mol  $dm^{-3}$  solution of  $KOH$  as an electrolyte. In continuous operation mode close to 100% current efficiency has been achieved but the final  $OH_2^-$  concentration in the solution was very low. In case of batch operations current efficiency dropped faster, because of  $OH_2^-$  decomposition at the anode.

Otsuka and Yamanaka [19] had reported about a cell, divided by Nafion 117 cation-exchange membrane with Pt deposited on a side, where  $H_2$  is oxidized, and graphite or Au mesh adhered on the reverse face, where  $O_2$  is reduced to  $H_2O_2$ . Aqueous solution of  $HCl$  or  $H_2SO_4$  was in contact with the cathode. For an optimal solution of 0.1 mol  $dm^{-3}$   $HCl$ , the current density between 10 and 30  $mA\ cm^{-2}$  and the 100% current efficiency for  $H_2O_2$  electro-generation was achieved at early stage of the process, but it sharply dropped when the product was accumulated in the acidic solution, reaching values close to 70% after 3 hours of operation.

The Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), which converts the chemical energy of alcohol into electrical energy, is one of the most promising alternative power sources. Oxidation of  $\text{CH}_3\text{OH}$  proceeds at the anode via reaction:



The  $\text{O}_2$  reduction proceeds at the cathode at different potentials, depending on pH:



Convenience of transportation, storage and refuel is an important advantage of liquid fuel in comparison with utilization of hydrogen gas, which is explosive in wide ranges of mixtures with oxygen or air. The first attempt of simultaneous generation of hydrogen peroxide and electricity in the DMFC has been described in our patent application [17].

This paper reports a study of the influence of the nature of membranes and electrodes materials of the DMFC on cell voltage, current density,  $\text{HO}_2^-$  generation current efficiency and productivity. Solution with different concentrations of KOH for catholyte and with different ratio KOH and  $\text{CH}_3\text{OH}$  in mixtures for anolyte have been tested.

## 2. Experimental

Solutions were prepared using distilled water and chemical grade methanol, potassium and sodium hydroxide reagents. Two type cathodes were used: commercial "A12H2O2 specialty ELAT® GDE for Hydrogen Peroxide" made by BASF (E-TEK) and electrode supplied by ElectroCell AB, with carbon cloth covered by an uncatalyzed "Black Pearls 2000" carbon – PTFE layer. "A11STDA Development ELAT® Gas-diffusion Electrode for DMFC" with  $5.0 \text{ mg cm}^{-2}$  of Pt : Ru (1:1) catalyst was used as an anode. Oxygen or air was supplied to the DMFC from the cylinder or by compressor, accordingly. Experiments were carried out at ambient temperature using M2015 ammeter, M106 high-resistance voltmeter and HI 8424 microcomputer pH-meter. The concentration of  $\text{HO}_2^-$  accumulated in the electrolyte was determined by standard titration with  $\text{KMnO}_4$ . The  $\text{OH}^-$  concentration was determined by titration with standardized  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl solution.

Principal scheme of the DMFC is shown in the Fig. 1, where (1) and (2) are accordingly cathode and anode plexiglass frames of  $(10 \times 10) \text{ cm}$  size each; cathodic and anodic spacers (3) were used for distribution of electrolytes at electrodes, which were pressed between rubber gaskets (4); oxygen (or air) was supplied throu (4x4x0.2)cm size gas chamber (5) and nickel mesh (6) which served as a cathode current feeder to the reverse side of  $\text{O}_2$ -diffusion cathode (7); the anolyte supplied through the inlet whole to the anode frame was washing the GDE, fixed on the DSA mesh (10) which served as a current feeder; electrode compartments were separated by ion-exchange membrane (9).

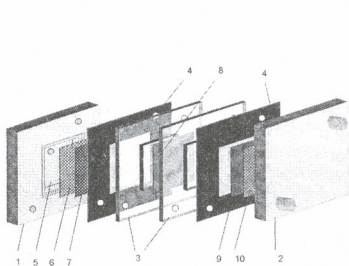


Fig. 1. Scheme of the DMFC

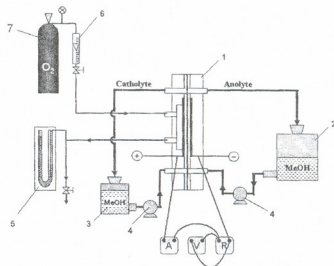


Fig. 2. Experimental plant under testing

Experimental setup of DMFC for the on-site production of hydrogen peroxide is shown in the Fig.2. Pressure of oxygen or air, fed accordingly from the balloon (7) or compressor to the gas chamber is controlled by manometer (5). Anolyte and catholyte solutions were circulated through the anode and

cathode compartments to corresponding tanks (2, 3) by pumps (4). External load was changed using box of resistors (R) and controlled by ammeter (A) and voltmeter (V).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Influence of membrane nature on the electro-generation of hydrogen peroxide

Different anion- and cation-exchange membranes were tested for  $H_2O_2$  generation process in DMFC using 100 ml 1 M KOH solution as a catholyte and 100 ml 1 M  $CH_3OH$  + 6M KOH solution as an anolyte. DMFC was connected on 0.1  $\Omega$  outer resistance. Test results are illustrated in the Fig. 3, 4.

In case of AEM application stable generation of 220 mA current (Fig. 3, curve 1) and close to linear curve of  $H_2O_2$  generation (Fig.4, curve1) in time was observed that corresponds 100% current efficiency calculated using Faraday law at the earlier stage and 93% after 3 hours. These data are in correlation with those obtained in test of  $H_2O_2$  generation in the cell with outer power supply [20] and can be explained by slight decomposition of the product when  $H_2O_2$  concentration increases in time. AEM ensures permanent transport of hydroxyl-ions generated in reaction (3) from the catholyte to anolyte where they are consumed in reaction (1) that keeps the internal resistance of the DMFC stable. Similar results are received at use anion-exchange membranes NEOSEPTA (Fig.3 and 4, curves 2).

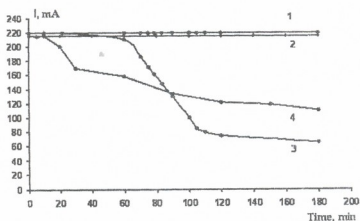


Fig. 3. Variation of generated current in time in DMFC separated by AEM - MA-40 (1), NEOSEPTA (2) and CEM - MK-40 (3), ASAHI (4)

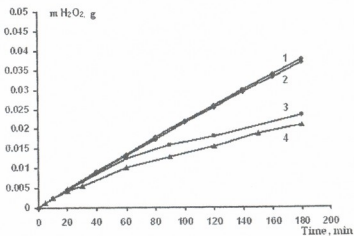


Fig. 4. Hydrogen peroxide accumulation with time in tests carried out using in DMFC separated by AEM - MA-40 (1), NEOSEPTA (2) and CEM - MK-40 (3), ASAHI (4)

In tests when MK-40 and ASAHI GLASS cation-exchange membranes were used, current decreased in time. In case of MK-40 current drop from 220 mA to 210 mA after one hour and sharply fell to 65 mA (Fig.3, curve 3), as well as the amount of generated  $H_2O_2$  (Fig.4, curve 3) had substantially decreased during the second hour of operation. In case of ASAHI current decreased in time from 215 mA to 110 mA after the same time (Fig.3 and 4, curve 4). Obviously internal resistance of the cell increased as concentration of alkali decreased in time due to constant migration of  $K^+$ -ions through the CEM from the anolyte to the catholyte where they were connected with products of reaction (3).

Based on results of the comparative study all following experiments were performed using AEMs for separation of anode and cathode compartments of DMFC.

#### 3.2. Influence of a gas-diffusion cathode nature on volt-ampere characteristics of the DMFC

Fig.5 shows volt-ampere characteristics of fuel cell produced in the conditions of the use of commercial  $O_2$ -gas-diffusion cathodes of two types – “A12H2O2” and “Black Pearls 2000” cathodes were taken by same geometric area (6.7  $cm^2$ ) and anode – “A11STDA” electrode of same area was used in both cases. Compositions of anolyte and catholyte, separated by MA-40 anion-exchange membrane, were 2 M  $KOH$  + 2 M  $CH_3OH$  and 2 M  $KOH$ , respectively. Oxygen pressure comprised 30 mm  $H_2O$ .

As it evident from the curves, at the use of “Black Pearls 2000” cathode, volt-ampere characteristics are more 2.5 times than the indications of the cathode “A12H2O2”. In the case of “Black Pearls 2000” maximum power and cathode current density of fuel cell comprises 21 mW and 35.8  $mA/cm^2$ , respectively, and at “A12H2O2” cathode these indications comprised 7.7 mW and 14  $mA/cm^2$ . This fact may be due to





the different porosity of commercial gas-diffusion cathode. 1g "A12H2O2" surface area coated by the carbon black of XC-72R type (particle size 30 nm) comprises 254 m<sup>2</sup> and coated surface of 1 g "Black Pearls 2000" (particle size 15 nm) comprises 1475 m<sup>2</sup>. Due to high specific surface area of "Black Pearls 2000" real current is very low and cathodic polarization is low too, that has good effect on the fuel cell operation.

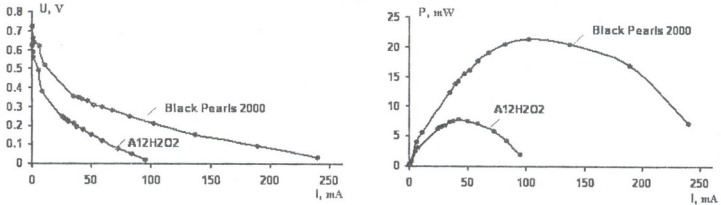


Fig. 5. Volt-ampere characteristics of fuel cell

### 3.3. Influence of concentration of alkali on DMFC performance

Electro-generation of hydrogen peroxide was tested using solutions with 2M, 4M and 6M KOH as the catholyte while 2M CH<sub>3</sub>OH + 2M KOH; 2M CH<sub>3</sub>OH + 4M KOH and 2M CH<sub>3</sub>OH + 6M KOH solutions were used as an anolyte to study the influence of alkalinity on DMFC performance. Other conditions of tests were similar to those in previous experiments.

Curves a and b of Fig.6 shows that characteristics of the DMFC had significantly enhanced - maximal generated power increased in two times with rise of current density in 1.5 times when electrolyte concentration had been increased in this range between 2M and 6M KOH (Fig.6). This can be explained by rise of specific conductivity of the electrolyte from (2.723·10<sup>-7</sup>) Ω<sup>-1</sup> sm<sup>-1</sup> for 2M KOH, and corresponding decay of for 8M KOH solutions. The IR drop is minimal in 6M KOH solution that determines high current density and correspondingly, high rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-generation in the catholyte.

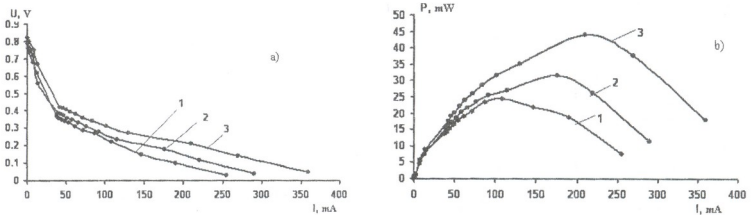


Fig. 6. Influence of concentration of alkali on DMFC performance: 1 – cath. 2M KOH, anol. 2M CH<sub>3</sub>OH + 2M KOH; 2 - cath. 4M KOH, anol. 2M CH<sub>3</sub>OH + 4M KOH; 3 - cath. 6M KOH, anol. 2M CH<sub>3</sub>OH + 6M KOH

### 3.4. Influence of oxygen or air supply on DMFC performance

Influence of oxygen or air used in the electro-reduction process was studied using DMFC with Black Pearls 2000 cathode. In both cases gas was fed to the hydrophobic face of the GDE with 35-40 mm H<sub>2</sub>O pressure. Test results are shown in the Fig.7.

Fig.7 shows volt-ampere characteristics of fuel cell. At low outer resistances maximal generated power was 32 mW and current had achieved 170 mA when O<sub>2</sub> was used, while in case of air corresponding



values were equal to 22 mW and 105 mA. So advantages of pure oxygen are evident but for many purposes utilization of air will also be probably profitable due to simplicity and negligible price of the reagent.

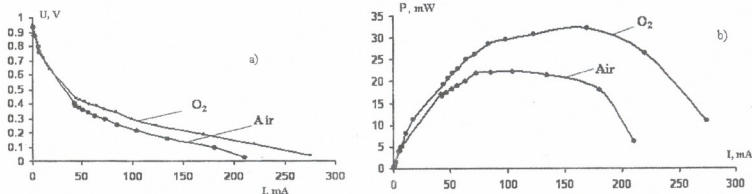


Fig. 7. Influence of oxygen or air supply on DMFC performance

#### 4. Conclusions

It is established, that the fuel cell with a "A11STDA Development ELAT® GAS Diffusion Electrode for DMFC" (A11STDA) anode and a "Black Pearls 2000" cathode, that has more developed surface than "A12H2O2" cathode, is characterized by a higher output of the generated power and hydrogen peroxide.

The fuel cell with the anion-exchange membranes MA-40 and NEOSEPTA produce stable current, because  $OH^-$  ions, that are formed on the cathode, migrate through the membrane into anolyte, where their equivalent quantity will be used in the anode process. In case of use of a cation-exchange membrane the efficiency of the process reduces.

The volt-ampere characteristics of the fuel cell at oxygen or air supply in to the cathode with the (2-6) M KOH concentration were obtained. The optimal conditions of the fuel cell : gas-diffusion cathode - "Black Pearls 2000", oxygen pressure - 35-40 mm  $H_2O$ , anion-exchange membrane - MA-40, catholyte - 6 M KOH, anolyte - 6 M KOH + 2 M  $CH_3OH$ ; the power increases at the change of the outer resistance from  $10^4 \Omega$  to  $0.1 \Omega$ ; the generated maximum current at the outer resistance  $0,1 \Omega$  is 360 mA ( $i = 53.7$  mA/cm<sup>2</sup>); the output of hydrogen peroxide decreases after 3 hours from 100% to 93%; the hydrogen peroxide rate of generation is  $3.23 \cdot 10^{-2}$  g-hr/ hr cm<sup>2</sup>.

The designate project has been fulfilled by the support of Georgia National Science Foundation (Grant № GNSF/PRES08/X-XXX). Any idea in this publication is possessed by the auther and may not represent the opinion of Georgia National Science Foundation

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Harrington T., Pletcher D. J. *Electrochem. Soc.* **146** (1999), 2983-2989.
- Da Pozzo, Petrucci E., Merli C. *J. Appl. Electrochem.* **38** (2008), 997-1003.
- Agladze G., Tsurtsunia G., Lacuzbaia R. *AP* № 10498, 2008.
- Saha M.S., Furuta T., Nishiki I. *J. Electrochem. and Solid-State Letters* **6** (7) (2007), D5-D7.
- Brillas E., Casado J. *Chemosphere* **47** (2002), 241-248.
- Agladze G.R., Tsurtsunia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G.G. *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007), 375-383.
- Agladze G.R., Tsurtsunia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G.G. *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007), 385-393.
- Agladze G.R., Tsurtsunia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G.G. *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007), 985-990.
- Meidinger H. *Ann. Chem. Pharm.*, **88** (1853), 57.
- Kroscowitz J. I. et al. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New-York: John Wiley & Sons, 1999.
- Yeager E., Krouse, Rao K.V. *J. Electrochim. Acta*, **9** (1964), 1057.

12. *Morcos, Yeager E. J.* Electrochim. Acta, **15** (1970), 953.
13. *Taylor R. J., Humffray A. A. J.* Electroanal. Chem., **64** (1975,) 63.
14. *Yang N-H., McCreery R.L. J.* Electrochem. Soc., **147** (2000), 3420.
15. *Alcaide F., Brillas E., Cabot P-L. J.* Electrochem. Soc., **149** (2002), 64.
16. *Alcaide F., Brillas E., Cabot P.L., Casado J. J.* Electrochem. Soc., **145** № 10 (1998), 3444-3449.
17. *Agladze G., Nikoleishvili P.* Clime for Patent Georgia, 2007.11.02, №10349/01.
18. *Brillas E., Alcaide F., Cabot P.L. J.* Electrochem. Acta, **48** (2002), 331-340.
19. *Otsuka K., Yamanaka I.* Electrochem Acta, **35** (1990), 319.
20. *Agladze G., Tsurtsumia G., Kveselava V., Gorelishvili G., Nikoleishvili P., Park S.-G., Kang K.-S., Kom T.-I.* Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chem. Series, **34**, № 1(2008), 21-30.

სამეზობრანე და საელემენტოვად მასალების შერჩევა მეთანოლის პირდაპირი ჰანგვის სათბოვო ელემენტში წყალბადის პეროქსიდის თანაგმნარაციის პროცესისათვის

პაატა ნიკოლეიშვილი, გიორგი აგლაძე, გიგლა წურწუმია, ვალენტინა კვესელავა  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

შესწავლილია მეთანოლის პირდაპირი ჟანგვის (DMFC) სათბოვო ელემენტში წყალბადის პეროქსიდისა და ელექტრონერგის ერთდროული გენერაციის პროცესი სხვადასხვა სამეზობრანე (ანიონსელექტური MA-40, კათიონსელექტური ASAHI GLASS და MK-40), საელემენტოვად (საკათოვად - "A-12H2O2 Specialty ELAT<sup>®</sup>" და "Black Pearls 2000" და საანოდ - "A11STDA Development ELAT<sup>®</sup> GDE") მასალების გამოყენებით. მათი ელემენტობის დასადგენად შესწავლილია სათბოვო ელემენტის ვოლტამპერული მახასიათებლების და წყალბადის პეროქსიდის გამოსავლის დამოკიდებულება ანოდიტსა და კათოდიტში ტუტის კონცენტრაციისაგან, იონსელექტური მემბრანის ბუნებისაგან და გაზ-დიფუზიური კათოდის ტიპისაგან. დადგენილია სათბოვო ელემენტის მუშაობის ოპტიმალური პირობები: გაზ-დიფუზიური კათოდის მასალა - "Black Pearls 2000", ჟანგბადის წნევა - 35-40 მმ წყ. სვ., ანიონტური მემბრანა - MA-40, კათოდიტი - 6 M KOH; ანოდიტი - 6 M KOH + 2 M CH<sub>3</sub>OH. გარე წინააღობის 10<sup>4</sup> ო-დან 0.1 ო-მდე ცვლილებისას ელემენტის სიმძლავრე გაზარდა 0.13 მვტ-დან 44.1 მვტ-მდე; გენერირებული მაქსიმალური დენის სიდიდე 0.1 ო გარე წინააღობაზე - 360 მა (i = 53.7 მა/სმ<sup>2</sup>); წყალბადის პეროქსიდის გამოსავალი 3 საათში უცემა 100%-დან 93%-მდე; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> გენერაციის სიჩქარე შეადგენდა 3.23 10<sup>-2</sup> გ/სთ.სმ<sup>2</sup>.

## ПОДБОР МЕМБРАННЫХ И ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРЯМОГО МЕТАНОЛЬНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА (DMFC) С СОГЕНЕРАЦИЕЙ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

П.О.Николеишвили, Г.Р.Агладзе, Г.С.Цурцумия, В.М.Квеселова  
Грузинский технический университет

### РЕЗЮМЕ

Изучена одновременная генерация электроэнергии и пероксида водорода в топливном элементе прямого метанольного окисления (DMFC) на аноде "A11STDA Development ELAT<sup>®</sup> GDE" с использованием различных анионообменных мембран (AEMs) - MA-40 и NEOSEPTA CSA; катионообменных мембран (CEMs) - MK-40 и ASAHI (GLASS); газ-диффузионных катодов (GDEs) - "A-12H2O2 Specialty ELAT<sup>®</sup>" и "Black Pearls 2000". Для установления эффективности используемых материалов в каждом конкретном случае проведены сравнения зависимости вольтамперных характеристик топливного элемента и выхода пероксида водорода от концентрации щелочи в анолите и католите. Оптимальные условия работы топливного элемента: газ-диффузионный катод - "Black Pearls 2000", давление кислорода - 35-40 мм в.с., ионообменная мембрана - MA-40, католит - 6 M KOH; анолит - 6 M KOH + 2 M CH<sub>3</sub>OH. При изменении внешнего сопротивления от 10<sup>4</sup> ო до 0.1 ო мощность элемента увеличивалась с 0.13 мВТ до 44.1 мВТ; при сопротивлении 0.1 ო величина максимально генерированного тока составила 360 мА (i = 53.7 мА/см<sup>2</sup>); выход пероксида водорода после 3-х часовой работы топливного элемента уменьшился с 100% до 93%; скорость генерации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> составила 3.23·10<sup>-2</sup> г /ч .см<sup>2</sup>.

## ОДНОВРЕМЕННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ И ДИОКСИДА МАРГАНЦА В ОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

И.Б.Кახნიაშვილი, Дж.Г.Шенгелия\*, Д.И.Эквტიმიшвили  
 Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
 \*Грузинский технический университет

Известны способы совместной нитратной переработки медных и марганцевых рудных концентратов [1, 2]. В предлагаемой работе исследован процесс одновременного электроосаждения меди и диоксида марганца из этих растворов в одном электролизере.

Эксперименты проводились в электролизере, разделенном диафрагмой из перхлорвиниловой ткани, предварительно уплотненной кипячением в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Анод представлял собой Ti-Mn сплав с содержанием 8% марганца, катод - электролитическую медь. Растворы готовились растворением реактивов («х.ч.» квалификации) в дистиллированной воде. Для количественной оценки результатов исследования применялись химические и атомно-абсорбционные методы анализа.

Раствор нитратов меди и марганца подавался в катодное пространство электролизера. На катоде осаждалась медь и раствор, обедненный ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , через диафрагму просачивался в анодное пространство, где на аноде происходил электросинтез диоксида марганца. Отработанный электролит, обедненный ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  и обогащенный азотной кислотой, использовался для проведения процесса совместной переработки марганцевого и медного рудных концентратов.

Одним из значительных факторов, влияющих на показатели процесса получения меди и диоксида марганца в одном электролизере, является подбор в анолите и католите оптимальных концентраций азотной кислоты. Процесс электрокристаллизации меди из нитратных растворов исследован в работах [3-9].

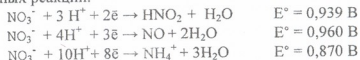
Авторами [5] установлено, что при электролизе растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CuSO}_4$  содержащих  $\text{NO}_3^-$ -ионы, одновременно с выделением меди на катоде происходит восстановление  $\text{NO}_3^-$ -ионов. Об этом свидетельствует появление в растворе  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$ -ионов, а также повышение pH в процессе электролиза.

При электролизе растворов  $\text{CuSO}_4$ , содержащих небольшие количества ионов  $\text{NO}_3^-$ , структура катодных осадков меди несколько улучшается. Это может быть объяснено связыванием ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в комплекс, а также подавлением реакции катодного выделения водорода при введении в раствор  $\text{NO}_3^-$ -ионов.

Для выяснения механизма электродных процессов электроосаждения меди из нитратных растворов изучено химическое поведение меди в растворах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и установлено, что определяющее влияние на процесс химического взаимодействия оказывает pH растворов [6, 7]. С увеличением pH электролита от 1.5 до 2.5 скорость растворения меди снижалась. В растворах при pH 4.4 масса меди на электродах увеличивалась. При этом менялся внешний вид поверхности меди, что свидетельствует об образовании на ее поверхности труднорастворимой пленки из соединений меди. Сопоставление установленных потенциалов восстановления поверхностных соединений меди с данными других исследователей свидетельствует о том, что основным соединением, образующимся на поверхности неполяризуемого медного электрода, а также в процессе электроосаждения меди из раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  при pH 4.4, является  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Данный вывод подтвердился электрографическими исследованиями. Предполагается, что окисление неполяризуемого медного электрода, происходит ионами  $\text{NO}_3^-$ .

По данным ряда исследователей, скорость процесса восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$  в широком диапазоне pH определяется концентрацией ионов  $\text{H}^+$  и мало зависит от концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$ . Это обусловлено тем, что в реакции восстановления этих ионов участвуют  $\text{H}^+$ .

Вероятность совместного катодного восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  велика, если учесть стандартные потенциалы следующих электродных реакций:

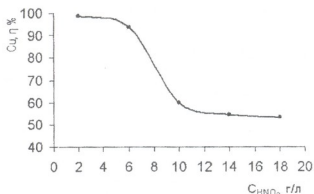


Согласно опубликованным данным [9], в нейтральной и кислой средах катодное восстановление ионов  $\text{NO}_3^-$  протекает в две стадии: нитрат-ион восстанавливается до нитрит-иона, который в дальнейшем восстанавливается до аммиака. При этом процесс восстановления затрудняется с понижением кислотности раствора - потенциал восстановления сдвигается в отрицательную сторону.

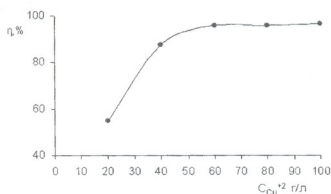
Результаты исследования показали, что при концентрации  $\text{HNO}_3$  в католите выше 4.5-5 г/л, выход по току меди резко уменьшался и при 9 г/л  $\text{HNO}_3$  достигал 70% (рис. 1). Этот экспериментальный факт можно объяснить тем, что с ростом концентрации азотной кислоты увеличивается скорость ее восстановления и, соответственно, уменьшается скорость катодного восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Уменьшение концентрации

$\text{HNO}_3$  ниже 2 г/л нежелательно, так как увеличивается вероятность образования гидроксидов меди(II). Следовательно, область оптимальной концентрации азотной кислоты в католите составляет 2-5 г/л.

С повышением в католите концентрации ионов меди, выход по току меди увеличивается и при 50-60 г/л  $\text{Cu}^{2+}$  достигает максимального значения 95-96% (рис. 2).



**Рис.1.** Зависимость выхода по току меди ( $\eta$ , %) от концентрации азотной кислоты ( $C_{\text{HNO}_3}$ ) в католите. Условия электролиза: катодная плотность тока ( $i_k$ ) - 400  $\text{A}/\text{m}^2$ ; концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  - 40 г/л,  $\text{Mn}^{2+}$  - 40 г/л, продолжительность процесса - 4 ч,  $t$  - 80-90 °C



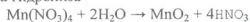
**Рис.2.** Зависимость катодного выхода по току электроосаждения меди ( $\eta$ , %) от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $C_{\text{Cu}^{2+}}$ ) в электролите. Условия электролиза: катодная плотность тока - 400  $\text{A}/\text{m}^2$ , концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  - 40 г/л, концентрация азотной кислоты в католите - 2 г/л, продолжительность процесса - 4 ч, температура - 70-80 °C

С повышением плотности тока от 100 до 400  $\text{A}/\text{m}^2$  выход по току меди увеличивается от 60 до 99.9% (рис. 3). Выше 400  $\text{A}/\text{m}^2$  выход по току меди снижается. При низких плотностях тока, по-видимому, преобладают реакции восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$ . Увеличение выхода по току меди при повышении катодной плотности тока можно объяснить преимущественным ускорением основного процесса по сравнению с побочным.

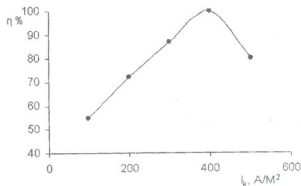
Снижение выхода по току при увеличении катодной плотности тока выше 400  $\text{A}/\text{m}^2$  обусловлено достижением потенциала выделения водорода.

Повышение концентрации азотной кислоты до 14 г/л не оказывало существенного влияния на выход по току диоксида марганца (рис. 4). Выше 15 г/л  $\text{HNO}_3$  наблюдалось резкое снижение выхода по току, значение которого при 20 г/л  $\text{HNO}_3$  составляло 65%.

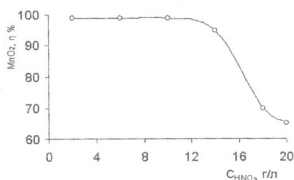
Этот экспериментальный факт можно объяснить на основе известного в литературе механизма образования ЭДМ. Первая стадия образования ЭДМ - окисление  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$  протекает как первичный анодный процесс и окисление  $\text{Mn}^{2+}$  атомами кислорода как вторичный процесс. Дальнейшее формирование кристаллического  $\text{MnO}_2$  следует отнести за счет гидролиза соединений четырехвалентного марганца  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_4$ . Скорость протекания процесса гидролиза



должна оказывать непосредственное влияние на формирование ЭДМ: с увеличением концентрации азотной кислоты равновесие реакции сдвигается влево. Следовательно, происходит снижение скорости процесса образования ЭДМ с повышением концентрации азотной кислоты в электролите.



**Рис.3.** Зависимость выхода по току меди ( $\eta$ , %) от катодной плотности тока ( $i_k$ ). Условия электролиза: концентрация азотной кислоты в католите 2 - 3 г/л, концентрация ионов:  $\text{Cu}^{2+}$  - 40 г/л,  $\text{Mn}^{2+}$  - 40 г/л,  $t$  - 80°C продолжительность процесса - 4 ч



**Рис.4.** Зависимость выхода по току электролитического диоксида марганца ( $\eta$ , %) от концентрации азотной кислоты ( $C_{\text{HNO}_3}$ ) в анолите. Состав раствора:  $\text{Cu}^{2+}$  - 40 г/л,  $\text{Mn}^{2+}$  - 40 г/л,  $i_k$  - 400  $\text{A}/\text{m}^2$ , продолжительность процесса - 4 ч,  $t$  - 80 - 90 °C





Установлено, что с увеличением плотности тока выше 100 А/м<sup>2</sup>, выход по току ЭДМ резко уменьшался и при 200 А/м<sup>2</sup> составил примерно 70% (рис. 5). Уменьшение выхода по току ЭДМ с увеличением плотности тока выше 100 А/м<sup>2</sup>, видимо, вызвано тем, что с повышением плотности тока достигается потенциал выделения кислорода, в результате чего увеличивается скорость конкурирующего процесса.

Ионы меди в широком диапазоне концентрации не оказывали существенного влияния на выход по току диоксида марганца (рис. 6). С увеличением концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> до 40 г/л выход по току диоксида марганца снижался лишь на 2-3% и составил 96-98%. Поляризационные измерения подтвердили отсутствие отрицательного влияния ионов Cu<sup>2+</sup> на процесс электроосаждения ЭДМ в области концентрации до 40 г/л. В частности, с увеличением концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> до 40 г/л предельная плотность тока осаждения ЭДМ увеличивалась в 4 раза и лишь дальнейшее увеличение концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> приводило к уменьшению ее значения (рис. 7).

Начало эффекта, тормозящего влияние Cu<sup>2+</sup> на процесс электроосаждения ЭДМ, совпадает с увеличением содержания Cu(II) в анодном осадке (рис. 6). При концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> до 40 г/л в электролите содержание Cu(II) в ЭДМ колебалось в области 0.3-0.4 %, а выше 40 г/л происходил рост этой величины, при 60 г/л концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> содержание Cu(II) в ЭДМ достигало 1.02%.

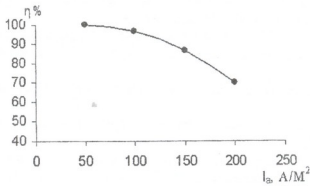


Рис.5. Зависимость выхода по току ЭДМ (η, %) от анодной плотности тока (i<sub>a</sub>). Условия электролиза: концентрация ионов Cu<sup>2+</sup> – 40 г/л, Mn<sup>2+</sup> – 40 г/л, азотной кислоты – 5 г/л, температура 85-90°C, продолжительность процесса – 4 ч

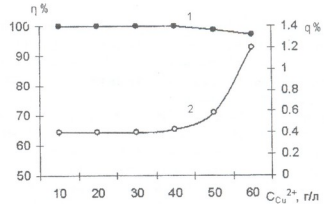


Рис.6. Зависимость выхода по току ЭДМ (η, %) и содержания примесей Cu(II) в ЭДМ (q, %), соответственно (1) и (2), от концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> (C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub>). Концентрация ионов Cu<sup>2+</sup> в растворе (г/л): C<sub>Mn<sup>2+</sup></sub> – 60 г/л, C<sub>HNO<sub>3</sub></sub> – 5-8 г/л

С увеличением концентрации ионов Mn<sup>2+</sup> отрицательное влияние ионов Cu<sup>2+</sup> на процесс электроосаждения ЭДМ снижался, повышался выход по току ЭДМ и уменьшалось содержание Cu(II) в нем. Эффект снижения отрицательного влияния ионов Cu<sup>2+</sup> на процесс электроосаждения ЭДМ наблюдался при повышении концентрации азотной кислоты в растворе. Наблюдаемый положительный эффект можно объяснить уменьшением адсорбции ионов Cu<sup>2+</sup> на поверхности ЭДМ при повышении концентрации ионов H<sup>+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в растворе.

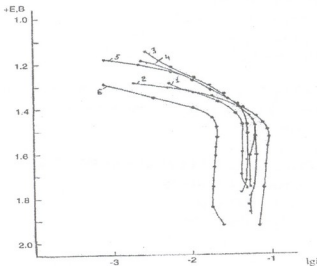
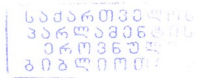


Рис.7. Анодные потенциодинамические кривые, снятые на электроде из титан-марганцевого сплава (8% Mn). Состав электролита (г/л): C<sub>Mn<sup>2+</sup></sub> – 60, C<sub>HNO<sub>3</sub></sub> – 5, C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub>: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 60; 6 – 100

На основании полученных зависимостей можно заключить, что в процессе электроосаждения ЭДМ, максимально допустимая концентрация ионов Cu<sup>2+</sup> в растворе составляет 35-40 г/л, а оптимальная концентрация ионов Mn<sup>2+</sup> 40-60 г/л. Оптимальная температура раствора 95-98°C при выходе по току MnO<sub>2</sub>







99.9%. Химический состав анодного продукта, %:  $MnO_2$  - 90.9; Cu - 0.4. Структура диоксида марганца соответствовала  $\gamma$ -модификации.

Таким образом, установлены оптимальные параметры процесса совместного электроосаждения меди и диоксида марганца из нитратных растворов: а) в катодном пространстве: концентрация ионов  $Cu^{2+}$  35-40 г/л, концентрация ионов  $Mn^{2+}$  40-45 г/л, концентрация  $HNO_3$  2-5 г/л, катодная плотность тока 350-400  $A/m^2$ , температура раствора 60-80°C, выход по току меди 98.9%; б) в анодном пространстве: концентрация ионов  $Mn^{2+}$  40-45 г/л, концентрация  $HNO_3$  10-15 г/л, анодная плотность тока 100  $A/m^2$ , температура раствора 95-98 °C, выход по току диоксида марганца 99.9%.

Состав основных продуктов, %: электролитическая медь – 99.98; Mn - 0.006; электролитический диоксид марганца – 90.9; Cu - 0.4.

Проведены испытания диоксида марганца на электрохимическую активность. Марганцево-цинковые элементы, изготовленные на его базе, отличались высокой удельной емкостью -150-160 мА·ч на 1 г активной массы. Следовательно, полученный в процессе совместного электролиза диоксид марганца может быть использован в производстве источников тока.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Кახниашвили И.Б., Шенгелия Дж.Г.* Изучение процесса одновременного электровыщелачивания медных и марганцевых концентратов. Известия Академии наук Грузии, 2005, т.31, №1-2, с.137-143.
2. *Агладзе Г.Р., Цурцумия Г.С., Кахниашвили И.Б., Коцава Н.Ш., Квеселав В.М., А.М.Бенашвили.* Комплексная азотнокислотная переработка халькопиритных и марганцевых концентратов. Обогащение руд, 2006, №4, с. 43-46.
3. *Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Редченко А.П.* Влияние  $NO_3^-$  ионов на электроосаждение меди. Вестник Харьковского университета, 1975, №127, с. 41-46.
4. *Дикова Б.М., Кудрявцев Н.Т.* Влияние нитрат-иона на катодный процесс при меднении из этилендиаминового электролита. Защита металлов, 1969, т. 5, с. 111-114.
5. *Росенене Р.К., Молчадский А.М., Пилите С.П., Матулис Ю.Ю.* Изучение процесса электроосаждения Cu из нитратных растворов (1. Влияние pH) Труды Академии наук Литовской ССР, 1978, т. 4(107), с. 65-73.
6. *Пилите С.П., Росенене Р.К., Матулис Ю.Ю.* Изучение процесса электроосаждения Cu из нитратных растворов (2. Природа катодной поляризации). Труды Академии наук Литовской ССР, 1978, т. 5(108), с. 31-37.
7. *Росенене Р.К., Пилите С.П., Матулис Ю.Ю.* Изучение процесса электроосаждения Cu из нитратных растворов (3. Хронопотенциометрические исследования электродных процессов). Труды Академии наук Литовской ССР, 1978, т. 6(109), с. 3-8.
8. *Кварацхелия Р.К.* К вопросу о механизме электровосстановления нитрат-иона на медном катоде. Сообщение АН ГССР, 1968, т. 50, №3, с.631 - 636.
9. *Антроров Л.И., Донченко Д.И., Мотронок Т.И.* Осаждение меди из нитратных электролитов. Тез. докл. II Респ. конф. по коррозии и антикоррозионной защите металлов. Днепрпетровск, 1981, с. 66-67.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერული პაბლიკაციის განყოფილება, ქობის სერია

იზოლდა კახნიასვილი, ჯემალ შენგელია\*, დალი ეკვტიმიშვილი  
რაფელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი  
\*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
რეზიუმე

გამოკვლეულია კათოდზე სპილენძისა და ანოდზე მანგანუმის დიოქსიდის ერთდროული გამოლეკვის პროცესი დიაფრაგმან ელექტროლიზებში ნიტრატული ხსნარებიდან. დადგენილია პროცესის ოპტიმალური პირობები

### SIMULTANEOUS ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF COPPER AND MANGANESE DIOXIDE IN ONE ELECTROLYSER FROM NITRIC ACID SOLUTIONS

Izolda Kakhniashvili, Jemal Shengelia\*, Dali Ekvtimishvili  
Rafel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
\*Georgian Technical University

#### SUMMARY

The simultaneous process of electrodeposition of copper on the cathode and manganese dioxide on the anode has been in nitric acid solutions in one electrolyser with diaphragm. The optimal parameters of the process were established.

სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი ზოგიერთი სილიციუმორბანული ნაერთების სინთეზი და ბარდაქმნები

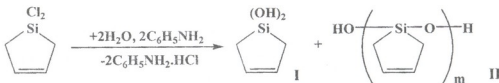
ხათუნა კობერიძე, თამარ თათრიშვილი, ომარ მუკბანიანი  
 ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ახალი ტიპის სილიციუმორბანული ნაერთების სინთეზს სილიციუმის ატომთან სხვადასხვა უჯერი ბმების შემცველი რადიკალებით და მათ ბაზაზე ახალი ტიპის პოლიმერების მიღების მეთოდების დამუშავებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა სილაციკლოპენტენ-3 და ნორბერენ-2-ილ ჯგუფების შემცველი სილიციუმორბანული ნაერთების სინთეზი და მათ ბაზაზე ახალი სილიციუმორბანული ელასტომერების მიღება.

1-სილიციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი სილიციუმორბანული ნაერთების სინთეზის მიზნით, შესწავლილ იქნა 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის როგორც ნაწილობრივი, ასევე სრული ჰიდროლიზის რეაქციები.

1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის სრული ჰიდროლიზი ჩავატარეთ ეთერის არეში  $-5 \pm 10^0\text{C}$  ტემპერატურის პირობებში ანილინის თანაობისას, აღნიშნულ პირობებში რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით [1, 2]:

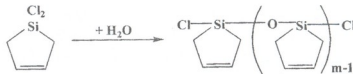


სადაც  $m \approx 3$ .

რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტის ჰექსანიდან გადარკისტალების შემდეგ მიღებულ იქნა წყალში ხსნადი თეთრი ფერის კრისტალური ნივთიერება I - 64%-იანი გამოსავლით, ხოლო დღვანსნარადი გამხსნელის მოცილების შემდეგ მიღებულ იქნა ნახევრადკრისტალური ნაერთი II გარდაქმნის საშუალო ხარისხით  $m=3$ .

მიღებული ნივთიერებების (NMR სპექტრში არ შეიმჩნევა  $\equiv\text{Si-Cl}$  ბმისათვის დამახასიათებელი სიმეტრიული ვალენტური რხევების შთანთქმის ზოლი  $470\text{-}530 \text{ cm}^{-1}$  უბანში, მაგრამ სპექტრში ჩნდება ასოცირებული, ასევე არასოცირებული  $\equiv\text{Si-OH}$  ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები როგორც  $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ , ასევე  $920 \text{ cm}^{-1}$  უბნებში შესაბამისად [2-4].

1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ნაწილობრივი ჰიდროლიზი ჩავატარეთ განზავებული ეთერის ხსნარში  $-5 \pm 10^0\text{C}$ -ზე. რეაქციის პროდუქტების ფრაქციონირების შედეგად გამოყოფილ იქნა  $\alpha, \omega$ -დიქლორსილაციკლოპენტენსილოქსანები გარდაქმნის სხვადასხვა ხარისხით. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:

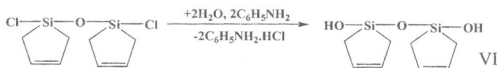


სადაც  $m=2(\text{III}); 3(\text{IV}), 4(\text{V})$ .

სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენენ ორბანულ გამხსნელებში კარგად ხსნად უჯვრო სითხეებს, რომელთა შედგენილობა და სტრუქტურა დადგენილ იქნა ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური მასის განსაზღვრით, მოლეკულური რეფრაქციით, NMR და  $^1\text{H}$  ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრების მონაცემებით. III ნივთიერების ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში შეიმჩნევა სინგლეტური სიგნალი მეთილენური პროტონებისათვის ქიმიური წანაცვლებით  $\delta=1,40$  ე.პ.მ. და რთული მულტიპლეტი  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , ბმისათვის  $5,80:6,10$  ე.პ.მ.

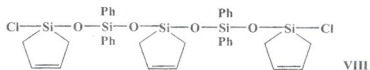
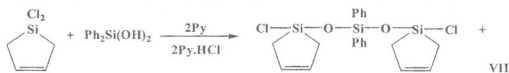
ჩატარებულ იქნა აგრეთვე 1,3-დიქლორ-1,3-დი(სილაციკლოპენტენ-3)დისილოქსანის ჰიდროლიზი სუსტ ფუძე არეში  $-5 \pm 10^0\text{C}$  ტემპერატურაზე. მიღებულ იქნა 1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დი(სილაციკლოპენტენ-

3)დიხლოქსანი (VI), რომელიც პენტანიდან გადაკრისტალბის შემდეგ წარმოადგენს ორგანულ გამსნელებში კარგად ხსნად თეთრი ფერის მყარ ნივთიერებას. აღსანიშნავია, რომ მიღებული ნივთიერება არ ხასიათდება მდგრადობით და დროთა განმავლობაში განიცდის კონდენსაციას შემდეგი სტეპის მიხედვით:



VI ნივთიერების იწ სპექტრში ქრება  $\equiv\text{Si-Cl}$  ბმის სიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $490\text{-}540\text{-}1$  უბანში და შემინევა შთანთქმის ფართო ზოლი, დამახასიათებელი ასოცირებული ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის  $3600\text{-}3200\text{ სმ}^{-1}$  უბანში [2-4].

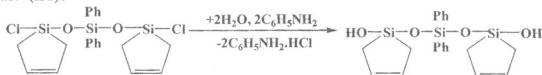
შესწავლილ იქნა 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია დიფენილსილანდიოლთან აბსოლუტური ტოლუოლის არეში, პირიდინის თანაობისას  $-5\pm 0^{\circ}\text{C}$  ტემპურატურის პირობებში. რეაქცია წარიმართება შემდეგი სქემით:



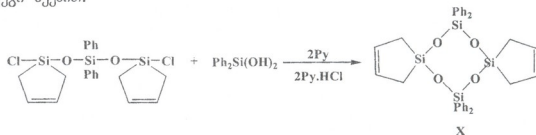
სინთეზირებული ნაერთები ვაკუუმში ფრაქციონირების შემდეგ წარმოადგენენ უფერო სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამსნელებში.

VII და VIII ნივთიერებების იწ სპექტრში შეიმჩნევა  $\equiv\text{Si-Cl}$  ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $490\text{-}540\text{ სმ}^{-1}$  უბანში, აგრეთვე ხაზოვანი  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $1030\text{ სმ}^{-1}$  უბანში და  $\equiv\text{Si-Ph}$  ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $1435\text{ სმ}^{-1}$  უბანში. აგრეთვე შეიმჩნევა  $\text{CH}_2$  ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები  $1410$  და  $2900\text{ სმ}^{-1}$  უბნებში [2-4].

ასევე, 1,5-დიქლორ-1,5-დი(სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანის ჰიდროლიზით სუსტ ტუტე არეში გამოყოფილ იქნა შესაბამისი, ორგანული გამსნელებში კარგად ხსნადი, კრისტალური ნივთიერება 1,5-დიჰიდროქსი-1,5-დი(სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანი  $69,7\%$  გამოსავლით (IX):

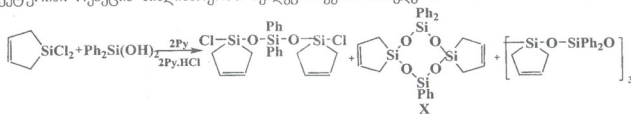


შემდგომში შესწავლილ იქნა სინთეზირებული 1,5-დიქლორ-1,5-დი(სილაციკლოპენტენ-3)-3,3-დიფენილტრისილოქსანის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია დიფენილსილანდიოლთან  $5\%$ -იან აბსოლუტურ ტოლუოლსხნარში, პირიდინის თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების მოლური თანაფარდობით 1:1,  $-4:10^{\circ}\text{C}$  ტემპურატურულ ინტერვალში, რის შედეგადაც მიღებულ იქნა ციკლური აღნაგობის, ორგანულ გამსნელებში კარგად ხსნადი კრისტალური ნივთიერება X -  $53\%$  გამოსავლით. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:

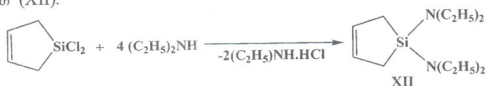


სინთეზირებული X ნაერთის ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში შეიმჩნევა CH<sub>2</sub> ბმისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ≈1,37 ვ.მ.ნ., და უჯერ - CH=CH- ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი გაფართოებული სიგნალი 5,80±6,10 ვ.მ.ნ.; სპექტრში შეიმჩნევა ასევე ფენილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი რთული მულტიპლეტი ქიმიური წანაცვლებით 7.40÷7.72 ვ.მ.ნ.

აგრეთვე შესწავლილ იქნა 1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია დიჰიდროქსიდიფენილსილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:1 თანაფარდობით, განზავებული აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში, -5±10°C ტემპერატურულ ინტერვალში, პირიდინის თანაობისას. აღმოჩნდა, რომ ამ დროს მიიღება როგორც ხაზოვანი აგებულების 1,5-დიქლორტრისილოქსანი VII სტრუქტურით, ასევე 1,5-დიხილაციკლოპენტენტეტრაფენილციკლოტეტრა-სილოქსანის X დაახლოებით 39% გამოსავლით და აგრეთვე გაფართოებული ციკლოქსანსილოქსანი XI სტრუქტურით. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



1,1-დიქლორსილაციკლოპენტენ-3-ის ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციით დიეთილამინთან მოღურ თანაფარდობით 1:4 გამოყოფილ იქნა უჯერო სითხე - 1,1-დიეთილამინო-1-სილაციკლოპენტენ-3 - 33,3%-იანი გამოსავლით (XII):



ცხრილი 1. სილაციკლოპენტენ-3 ჯგუფის შემცველი ორგანოსილოქსანების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

გამოსავალი, %	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>	M	ოლეფინის ფორმულა	ელემენტური ანალიზი %				T <sub>მღვლ</sub> °C (P <sub>3</sub> წყ.)	T <sub>დ</sub> °C
						C	H	Si	OH/Cl		
I	62	-	-	108 116	Si <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	41.10 41,38	6.73 6,90	24.64 24,14	28.77 29,31	-	28-29
II	20	-	-	300 328	Si <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	43.46 43,90	5.67 6,10	25.23 25,61	9.89 10,37	-	-
III	22	1,4942	1,1468	61,2 61,5	244 251	37.93 38,25	4.55 4,78	21.67 22,31	28.11 28,29	112-114 (1)	-
IV	13	1,4981	1,1858	86,27 86,80	358 349	41.68 41,26	4.92 5,16	24.07 24,28	20.07 20,34	138-139 (1)	-
V	8	1,5011	1,1692	113,16 113,95	-	42.35 42,95	4.98 5,37	24.76 25,06	15.30 15,88	147-149 (1)	-
VI	47	-	-	208 214	Si <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	44.72 44,86	6.47 6,54	25.89 26,17	15.12 15,88	-	-
VII	64	1,5463	1,1881	119,23 119,78	438 449	53.64 53,45	4.65 4,90	18.47 18,71	15.61 15,81	169-172	-
VIII	16,7	1,5600	-	763 745	Si <sub>3</sub> C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	57.50 57,89	4.89 5,10	18.93 18,79	9.7 9,5	238-244	-
IX	69,7	-	-	404 412	Si <sub>3</sub> C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	57.87 58,25	5.68 5,83	20.04 20,39	8.41 8,25	-	-
X	53 (39)	-	-	568 592	Si <sub>4</sub> C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	64.20 64,86	5.52 5,41	18.64 18,92	-	230-235 (0,01)	122-124
XI	14	-	-	820 888	Si <sub>6</sub> C <sub>48</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	64.20 64,86	5.52 5,41	18.64 18,92	-	277-283 (0,01)	96-99
XII	33	1,4655	0,8898	70,28 70,76	237 226	63.10 63,72	11.21 11,50	12.53 12,39	12,14 12,90	93-94	-

\*პრიცხველში ნაპოვნი მნიშვნელობები, მნიშვნელში გამოთვლილი მნიშვნელობები





ყველა სინთეზირებული ნაერთების შედგენილობა და აგებულება დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური მასებისა და მოლეკულური რეზონანსის განსაზღვრით, აგრეთვე იწ სპექტრების მონაცემებით (ცხრილი 1).

აღნიშნული შრომა განხორციელდა ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით (გრანტი №GNSF/ST06/4-070).

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Ачелашвили В.А., Коберидзе Х.Е., Комаленкова Н.Г.* VII Всесоюзная конференция по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, Тбилиси, 1990, ч. 1, с. 223.
2. *Ткешелашвили Р.Ш., Коберидзе Х.Е., Комаленкова Н.Г., Хананашвили Л.М.* Андриановские Чтения, посвященные 90-летию со дня рождения Академика К.А.Андрианова, Тезисы докладов, Москва, 17-19 Января, 1995, 161, с. 43.

#### SYNTHESIS OF SOME SILICONORGANIC COMPOUNDS CONTAINING OF SILACYCLOPENTENE-3 GROUPS

Khatuna Koberidze, Tamar Tatrishvili, Omar Mukbaniani  
Ivane Javakishvili Tbilisi State University

#### SUMMARY

The reactions of partially and fully hydrolysis of 1,1-dichlorocyclopentene-3 have been investigated and corresponding dichloro- and dihydroxyderivatives have been obtained. By hydrolysis of 1,3-dichloro-1,3-di(silacyclopentene-3)disiloxane in a soft condition at  $-5 \div -10^{\circ}\text{C}$  temperature 1,3-dihydroxy-1,3-di(silacyclopentene-3)disiloxane have been obtained. By heterofunctional condensation reaction of 1,1-dichlorosilacyclopentene-3 with dihydroxydiphenylsilane in the presence of pyridine at various ratio of initial compounds beside of linear polyorganosiloxane the cyclic organosiloxanes have been obtained. By heterofunctional condensation reaction of 1,1-dichlorocyclopentene-3 with diethylamine by 1:4 ratio of initial compounds 1:4, 1,1-bis(diethylamine)silacyclopentene-3 with 33.3% yield have been obtained. The structure and composition of obtained compounds have been established by functional and elemental analysis, by IR and NMR spectral data.

#### СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ СОДЕРЖАЩИХ СИЛАЦИКЛОПЕНТЕН-3 ГРУППЫ

Х.Э.Коберидзе, Т.Н.Татришвили, О.В.Мукбаниани  
Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавахишвили

#### РЕЗЮМЕ

Изучены реакции частичного и полного гидролиза 1,1-дихлорсилациклопентен-3 и получены соответствующие дихлор- и дигидроксипроизводные. Гидролизом 1,3-дихлор-1,3-ди(силациклопентен-3)дисилоксана в мягких условиях при температуре  $-5 \div -10^{\circ}\text{C}$  был получен 1,3-дигидрокси-1,3-ди(силациклопентен-3)дисилоксан. Реакцией гетерофункциональной конденсации 1,1-дихлорсилациклопентен-3 с дигидроксидифенил-силаном, в присутствии акцептора пиридина, при разных соотношениях исходных компонентов, помимо линейного полиорганосилоксана образуются циклические полиорганосилоксаны. Реакциями гетерофункциональной конденсации 1,1-дихлорсилациклопентен-3 с диэтиламином, при соотношении исходных компонентов 1:4, образуется 1,1-диэтиламино-1-силациклопентен-3 с выходом 33,3%. Состав и строение синтезированных веществ установлены на основе данных функционального и элементного анализа, а также спектроскопических методов ИК и ПМР.





## მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადინთან

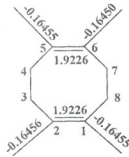
თამარ თათრიშვილი, ხათუნა კობერიძე, ნელი ქლივაჯა, ომარ მუკბანიანი  
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ჰიდრიდორგანოქლორსილანების ჰიდროსილილირების რეაქცია ცის-1,5-ციკლოქტადინთან [1] ნიკელის შემცველი ხელატური კომპლექსებით მიმდინარეობს მონომიერთების 5-ოქტენილსილანების მიღებით და ორმაგი ბმის იზომერიზაციას ადგილი არ აქვს.

აღნიშნული ავტორებისაგან განსხვავებით, დადგენილია, რომ 1,5-ციკლოქტადინთან ორგანოჰიდრიდსილანების მიერთებისას, სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, ჰიდროსილილირებას წინ უსწრებს ნახშირწყალბადის იზომერიზაცია 1,3-ციკლოქტადინად, რომელიც შემდგომ განიცდის ჰიდროსილილირებას და მიიღება ადუქტები - 3-ციკლოქტენილსილანები [2-4] ნიკელფეროცენილ კომპლექსის თანაობისას 1,5- და 1,3-ციკლოქტადინთან მეთილიდქლორსილანის მიერთებისას ხელს უწყობს დისპროპორციონირების რეაქციას. ავტორები [4] არ იძლევიან ზუსტ სტრუქტურას წარმოქმნილი პროდუქტებისას, თუმცა იძლევიან საკუთარ მოსაზრებას რეაქციაში C1/H მიმოცვლის მექანიზმის შესახებ.

ლიტერატურაში არ მოიპოვება ინფორმაცია ოლიგომეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებზე ცის-1,5-ციკლოქტადინთან. ვინაიდან ცის-1,5-ციკლოქტადინი წარმოადგენს არა შეუღლებულ სისტემას, ორი ორმაგი ბმით, ამიტომ საინტერესო იყო მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციების შესწავლა ცის-1,5-ციკლოქტადინთან.

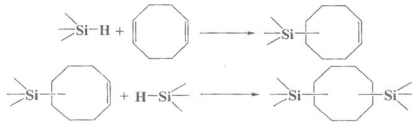
როგორც ცის-1,5-ციკლოქტადინის სტრუქტურიდან ჩანს, რომ იგი შეიცავს ორ უჯერ ბმას 1-2 და 5-6 მდგომარეობაში. ნახევრად ემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა ცის-1,5-ციკლოქტადინის ელექტრონული მახასიათებლები: მუხტის სიდიდეები ნახშირბადის ატომებზე და ბმის რიგები. მიღებული შედეგები გამოსახულია მოლეკულურ დიაგრამაზე:



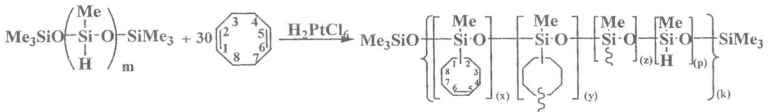
როგორც დიაგრამიდან ჩანს, რომ ცის-1,5-ციკლოქტადინის მოლეკულა წარმოადგენს სიმეტრიულ მოლეკულას სადაც ბმის რიგის მნიშვნელობები და მუხტის სიდიდეები C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> და C<sup>5</sup>-C<sup>6</sup> ნახშირბადის ატომებს შორის თითქმის ერთიადივივე მნიშვნელობით ხასიათდება. რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია ერთნაირი ალბათობით შეიძლება წარმართოს ორივე მიმართულებით, როგორც 1-2 ასევე 5-6 მიმართულებით.

უჯერი, ოქტენილის ჯგუფების შემცველი მეთილჰიდრიდსილოქსანების მიღების მიზნით ჩვენს მიერ პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ციკლოქტადინთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:30 მოლური თანაფარდობით, პლატინაქლორწყალბადმეფავას თანაობისას, 60-70°C ტემპერატურულ ინტერვალში, როგორც ნაღობში, ასევე გამხსნელის, აბსოლუტური ტოლოლის არეში.

ნაღობში ჰიდროსილილირების რეაქციის ჩატარებისას რეაქცია მიმდინარეობს იმდენად ენერგიულად და სწრაფად, რომ რამდენიმე წუთში ადგილი ქონდა შეკერილი სისტემის წარმოქმნას. ამდენად ჰიდრიდსილოქსანის ურთიერთქმედება შეიძლება წარმართოს, როგორც ერთი მიერთებით ასევე შესაძლებელია ნარჩენი ორმაგი ბმის მონაწილეობა მაკრომოლეკულათშორის ჰიდროსილილირების რეაქციაში, შემდეგი სქემით:



ხსნადი სისტემების მიღების მიზნით ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილ იქნა გამხსნელში 60°C ტემპერატურაზე. ანალოგიურად, აქაც ვაკვირდებით აქტიური ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის შემცირებას დროში. აქტიური ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის 80% კონვერსიის ზემოთ ადგილი ჰქონდა შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, რაც მაკრომოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირებით შეიძლება იქნას ახსნილი. ამიტომ ჰიდროსილილირებას ვეწვევდით 80% კონვერსიამდე. მიღებული ოლიგომერი გადალექილ იქნა ტოლოლულ ხსნარიდან ნ-ჰექსანით, რის შემდეგაც ვახდენდით ვაკუუმირებას მუდმივ წონამდე 40-50°C ტემპერატურულ ინტერვალში. ამდენად, ჰიდროსილილირების რეაქცია, ზოგადად, მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [1]:



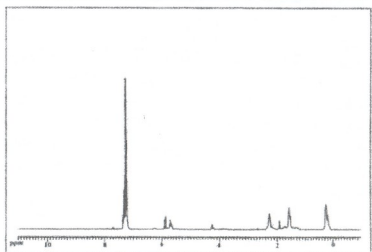
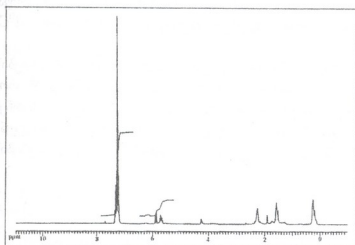
სადაც: [(x)+(y)+(z)+(p))(k)≈30-I (60°C)

სინთეზირებული ოლიგომერი წარმოადგენს თეთრი ფერის ბლანტ მასას η<sub>sp</sub>/c=0,11, რომელიც კარგად იხსნება არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში. I - ოლიგომერის სტრუქტურა დადგენილ იქნა ელემენტური და ფუნქციური ანალიზით, იწ, <sup>1</sup>H და <sup>13</sup>C ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრებით.

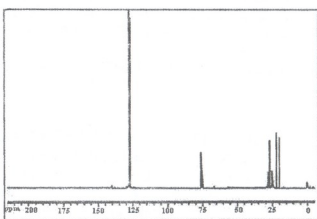
სინთეზირებული ოლიგომერის იწ სპექტრში შეიმჩნევა ≡Si-Me და ≡OSiMe<sub>3</sub> ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1270 და 840 სმ<sup>-1</sup> უბანში. სპექტრში შეიმჩნევა ნახვანი სილოქსანური ბმის ასიმეტრიული რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1020 სმ<sup>-1</sup> უბანში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ოქტიენლის ციკლში არსებული -CH=CH- ჯგუფისათვის დამახასიათებელი სიგნალი 1650 სმ<sup>-1</sup> უბანში, რაც ადასტურებს რეაქციის წარმართვას ერთ უჯერ ბმაზე, თუმცა არ შეიძლება იმის უარყოფაც, რომ ჰიდროსილილირება შეიძლება წარიმართოს მეორე უჯერ ბმაზეც, რასაც თავის მხრივ განტოტეილი აგებულების პოლიმერების მიღებამდე მივყავართ. სპექტრში შეიმჩნევა ოქტიენის ჯგუფის მეთილენური ჯგუფების ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 2800-3000 სმ<sup>-1</sup> უბანში. იწ სპექტრში შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი სუსტი სიგნალი 2170 სმ<sup>-1</sup>.

I ოლიგომერის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 1) შეიმჩნევა სინგლეტური სიგნალები მეთილის პროტონებისათვის ≡Si-Me და OSiMe<sub>3</sub> ჯგუფებში ქიმიური გადაადგილებით δ=0,10 და δ=0.15 ვმ შესაბამისად; <sup>13</sup>C სპექტრში (ნახაზი 2) შეიმჩნევა გაფართოებული მულტიპლეტური სიგნალები მეთილენური ჯგუფებისათვის C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> და C<sub>8</sub> მდგომარეობაში ქიმიური გადაადგილების ცენტრით δ=1,5; δ=1,3; δ=1,4; δ=2,20 ვმ შესაბამისად. 1,5 და 1,3 ვმ ადგილი აქვს რეზონანსული სიგნალების ზედდებას, რაც ართულებს სპექტრის დეტალურ გარჩევას. სპექტრში შეიმჩნევა წყალბადის პროტონებისათვის დამახასიათებელი როული მულტიპლეტური სიგნალები ფრაგმენტით -CH=CH- (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) ქიმიური გადაადგილებით δ=5,5-5,8 ვმ და აგრეთვე შეიმჩნევა სუსტი სინგლეტური სიგნალი რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H პროტონებისათვის ქიმიური გადაადგილებით δ=4,1 ვმ.

მე-2 ნახაზზე მოცემულია I ოლიგომერის <sup>13</sup>C ბმრ სპექტრი. სპექტრში შეიმჩნევა ნახშირბადის ბირთვებისათვის დამახასიათებელი რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით δ=-1.2 ვმ და δ=2.37 ვმ დამახასიათებელი ≡Si-Me და -SiMe<sub>3</sub>



ნახაზი 1. I ოლიგომერის <sup>1</sup> ბმრ სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი CDCl<sub>3</sub>)



ნახაზი 2. I ოლიგომერის <sup>13</sup>C ბმრ სპექტრი (გამხსნელი და ეტალონი CDCl<sub>3</sub>).

ჯგუფებში. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ნახშირბადის ბირთვებისათვის დამახასიათებელი რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით  $\delta \sim 20,2, 22,0$  C<sup>1</sup>H<sub>2</sub> და C<sup>4</sup>H<sub>2</sub> ჯგუფში. 24,3-24,9 ემნ ადგილი აქვს რეზონანსული სიგნალების ზედღებას C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>, C<sup>7</sup> და C<sup>8</sup> ნახშირბადებისათვის აქვე ზედღებას განიცდის მოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირების პროდუქტებში არსებული C<sup>4</sup> და C<sup>5</sup> ნახშირბადის სიგნალები. რეზონანსული სიგნალი 26,9 და 27,5 ემნ მიკუთვნებულ იქნა C<sup>7</sup> და C<sup>3</sup> ნახშირბადის ატომებს მოლეკულათშორისი ჰიდროსილილირების დროს მიღებულს. სპექტრში შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები 127,8 და 128,8 ემნ, რომელიც შეესაბამება უჯერ ციკლოქტენილის უჯერ ფრაგმენტში არსებულ C<sup>5</sup> და C<sup>6</sup> ნახშირბადის ატომებს.

ამდენად, <sup>13</sup>C სპექტრი ადასტურებს აგრეთვე ჰიდროსილილირების რეაქციის მაკრომოლეკულათშორის ხასიათს. მიღებული ოლიგომერი I გაცხელებით 70-80<sup>0</sup>C ტემპერატურაზე 4 საათის განმავლობაში. აღმოჩნდა, რომ ამ დროს ადგილი აქვს მიღებული პოლიმერის სრულ გაკერვას სისტემაში არსებული კატალიზატორის ზარჯზე და მიიღება უხსნადი პროდუქტი I<sup>9</sup>.

I ოლიგომერისათვის ჩატარებულ იქნა თერმოგრაფიმეტრიული გამოკვლევა. კვლევამ აჩვენა, რომ აღნიშნული ოლიგომერისათვის 5% მასის დანაკარგი აღინიშნება 260<sup>0</sup>C-ზე. ამ ტემპერატურისას არაბლოკირებული პოლიდიმეტილსილოქსანი სრულად განიცდის დაშლას. ფორპოლიმერებში ასეთი გაზრდილი თერმოჟანგვითი სტაბილურობა ერთის მხრივ გაზრდილია ხაზოვან მეთილსილოქსანურ ჯაჭვში ციკლოქტენილის ფრაგმენტის შეყვანით, რომელიც ხელს უშლის დეპოლიმერიზაციის პროცესის მიმდინარეობისას ჯაჭვის გადაცემის რეაქციებს, რომელიც მიმდინარეობს D<sub>n</sub> ტიპის ნაერთების წარმოქმნით, და ასევე მაკრომოლეკულათშორისი ურთიერთქმედებებით, რომელსაც ადგილი აქვს სისტემის გაცხელების დროს, არსებული კატალიზატორის ზარჯზე.

ფართო კუთხოვანი რენტგენოგრაფული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ აღნიშნული ოლიგომერი I წარმოადგენს ამორფულ სისტემას, რომელთა ჯაჭვთაშორისი მანძილი შეადგენს d<sub>1</sub>=10.13Å<sup>0</sup>.

ჩატარებულია I ოლიგომერის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევა. დადგენილია, რომ ოლიგომერი ხასიათდება მხოლოდ ერთი ტემპერატურული გადასვლით  $-10^{\circ}\text{C}$ , რომელიც შეესაბამება ოლიგომერის გამინების ტემპერატურას.

ამდენად, პირველად იქნა შესწავლილი მეთილჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ცის-1,5-ოქტადიენთან და დადგენილია, რომ ჰიდროსილირების რეაქცია მიმდინარეობს როგორც უშუალოდ ციკლურ ფრაგმენტზე, ასევე რეაქციაში შეუსვლელ  $\equiv\text{Si-H}$  ბმას და ციკლში ნარჩენ ორმაგ ბმას შორის, მოლეკულათშორისი მიმართულებით. სინთეზირებული ოლიგომერი წარმოადგენს თერმორეაქტიულ სისტემას, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას კარბოჰაჭკური პოლიმერების მოდიფიკატორებად.

აღნიშნული შრომა განხორციელდა ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით (გრანტი №GNSF/ST06/4-070).

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Юрьев В.П., Салимгариева И.М., Каверин В.В., Толстиков Г.А. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 355.
2. Юрьев В.П., Салимгариева И.М., Жебаров О.Ж., Каверин В.В., Рафиков С.Р. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, №4, с. 892.
3. Yamamoto K., Kumada M. J. Organomet. Chem., 1968, No 13, p. 131.
4. Kumada M., Kiso Y., Umeno M. Chem. Comm., 1970, No 3, p. 611.

### HYDROSILYLATION REACTION OF METHYLHYDRIDESILOXANE WITH CIS-1.5-CYCLOOCTADIENE

Tamar Tatrishvili, Khatuna Koberidze, Neli Koiava, Omar Mukbaniani  
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

#### SUMMARY

Hydrosilylation reaction of methylhydridesiloxane with cis-1,5-cyclooctadiene with 1:30 molar ratio of initial compounds, in the presence of Platinum hydrochloric acid as a catalyst in melt condition, as well as in toluene solution in temperature range  $60-70^{\circ}\text{C}$  have been investigated. By quantum-chemical half-empirical method AM1 the electronic characteristics of cis-1.5-cyclooctadiene: the charges on the carbon atoms and bonds orders were calculated. The results verify that probability addition of hydrogen atom to cyclooctadiene is the same to both 1-2 and 5-6 direction. The synthesized oligomers are white viscous compounds, well soluble in ordinary organic solvent with  $\eta_{sp}=0.11$ . The structure and composition of oligomers were determined by functional and elemental analysis, IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra data. For synthesized oligomers roentgenographic, differential scanning calorimetric and thermogravimetric analyses were carried out.

### РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНОВ К ЦИС-1.5-ЦИКЛООКТАДИЕНУ

Т.Н.Татришвили, Х.Э.Коберидзе, Н.А.Коява, О.В.Мукбаниани  
Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавахишвили

#### РЕЗЮМЕ

Исследованы реакции гидридного присоединения метилгидридсилоксана к цис-1.5-циклооктадиену при мольном соотношении исходных компонентов 1:30, в присутствии катализатора платинохлористоводородной кислоты в температурном интервале  $60-70^{\circ}\text{C}$ , как в расплаве, так и в растворе абсолютного толуола. Полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 вычислены электронные характеристики – заряды на атомах углерода и порядки связей. Результаты подтверждают, что вероятность присоединения атома водорода к циклооктадиену одинакова по обеим, 1-2 и 5-6, направлениям. Синтезированный олигомер является белым вязким веществом, хорошо растворимым в органических растворителях с удельной вязкостью  $\eta_{sp}=0.11$ . Состав и строение олигомеров установлено функциональным и элементным анализом, а также ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектральным анализом. Для олигомеров проведены рентгенографические, дифференциально-сканирующие калориметрические и термогравиметрические исследования.





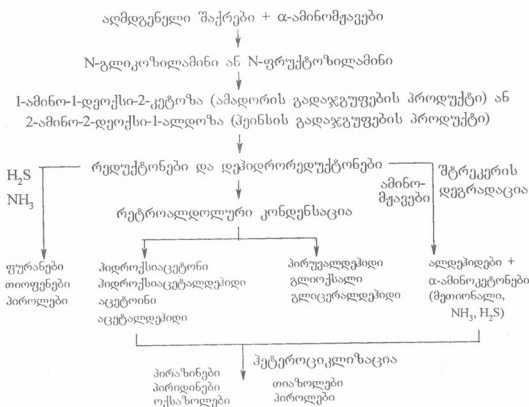
ორბანული ძიშია

მაილარდის რეაქცია და სურნელოვანი და საბემოვნო ნაერთების წარმოქმნა

როზა კუბლაშვილი, ნინო ქარქაშიძე\*

ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
\*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

საკვები პროდუქტების გადამუშავების პროცესში მაილარდის რეაქცია ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს როლს ასრულებს. საკვები პროდუქტების სურნელი და გემო არსებითად ამ რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ნაერთებითაა გაპირობებული (სქემა 1). მცენარეული, ცხოველური ან მიკრობული წარმოშობის პროდუქტებში ყველა პირობა არსებობს (შაქრების, ამინომჟავების, ცილების, წყლის შეშცველობა, მჟავა, ნეიტრალური ან ფუძე არე) იმ პროცესების წარმართვისათვის, რომლებსაც მაილარდის რეაქცია მოიცავს, ხოლო თერმოდამუშავების ისეთი სახეები, როგორცაა ცხობა, შეწვა, ხარშვა, შრობა, სხვადასხვა ინტენსიურობით წარმართავს ამ პროცესებს.



სქემა 1. მაილარდის რეაქციის შედეგად სურნელოვანი და საგემოვნო ნაერთების წარმოქმნა

საკვები პროდუქტების გადამუშავების პროცესში სურნელოვანი ნაერთები უპირატესად მაილარდის რეაქციის მეორე ეტაპზე წარმოიქმნება [1]. ამ თვალსაზრისით, უპირველეს ყოვლისა, განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია α-ამინომჟავების ჟანგვითი დეგრადაცია დეკარბონილური ნაერთების წარმოქმნით, ისეთი ალდეჰიდების წარმოქმნით, რომლებიც საწყის ამინომჟავაზე ერთი ნახშირბადატომით ნაკლებს შეიცავს. როგორც აღვნიშნეთ, ამინომჟავების ამგვარ ჟანგვით დაშლას შტრეკერის დეგრადაცია ეწოდება. ამ რეაქციის აუცილებელი პირობაა, რომ ამინოჯგუფი კარბოქსილის ჯგუფის მიმართ აუცილებლად α-პოზიციაში უნდა იყოს, ხოლო დეკარბონილური ნაერთი უნდა შეიცავდეს დაჯგუფებას:



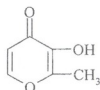
რეაქცია ასეთი განტოლებით გამოისახება:



თუ ამინომჟავას  $\alpha$ -ნახშირბადთან არსებული წყალბადი ჩანაცვლებულია, მაშინ კეტონი მიიღება.

ცხრილში 1 მოცემულია ექვიმოლური თანაფარდობის (1:1)  $\alpha$ -ამინომჟავასა და გლუკოზის შემცველი ზოგიერთი ნარევის გაცხელების შედეგად მიღებული არომატი [1]. ამ გამოკვლევის ავტორი აღნიშნავს, რომ სარეაქციო ნარევის სურნელი საკმაოდ განსხვავდება შესაბამისი სუფთა ალდეჰიდის არომატისაგან. ერთი და იგივე ნარევი სხვადასხვა ტემპერატურაზე სხვადასხვაგვარ არომატს იძლევა, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ შტრეკერის დეგრადაციის შედეგად წარმოქმნილი ალდეჰიდები რეაგირებს მელანოიდინურ არეში არსებულ სხვა ნაერთებთან და ახალ სურნელოვან ნაერთებს წარმოქმნის.

შაქარ-ამინომჟავური რეაქციის ზემოსენებული ტიპის პროდუქტებია, 2-ფურალდეჰიდი, რომელსაც გამოიმჯვარი პურის არომატი აქვს. მალტოლი, რომელსაც ნახი, კარამელისებური არომატი აქვს. თავდაპირველად იგი გლიცინი-მალტოზისა და გლიცინი-ლაქტოზის წყალსნარების ავტოკლაირების პროდუქტებიდან გამოყო პატონმა 0,2%-იანი გამოსავლიანობით [2]. როგორც შემდგომში გამოკვლევებმა ცხადყო, მაილარდის რეაქციაში მალტოლი ყოველთვის წარმოიქმნება 4-ჟანგბად-ჩანაცვლებული გლუკოზებიდან, როგორცაა, მაგალითად, მალტოზა, ლაქტოზა, ცელობიოზა, მალტო-ოლიგოსაქარიდები [3].

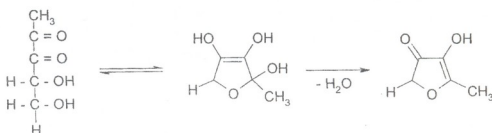


მალტოლი

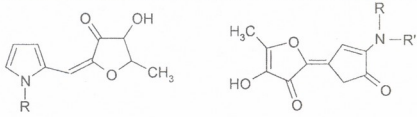
მაილარდის რეაქციით გლუკოზისა და  $\alpha$ -ალანინის ნარევისაგან მიღებულ იქნა N-(1-კარბოქსიეთილ)-6-(ჰიდროქსიმეთილ)-პირიდინიუმ-3-ოლის შიგა მარილი, რომელსაც გემო არა აქვს, მაგრამ მკვეთრად აძლიერებს ტკბილ გემოს და იგი მელანოიდინური წარმოშობის არაქროლადი სიტკბოს გამამდიერებელია [2]. შტრეკერის დეგრადაციის შედეგად წარმოქმნილი ალდეჰიდებს გარდა, სურნელოვანი კომპონენტების წარმოქმნაში განსაკუთრებით მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ისეთი ნაერთები, როგორცაა 3-დეოქსიქსოქსოზონები, რომლებიც  $\alpha$ -დიკარბონულ დაჯგუფებას შეიცავენ C1 და C2 ნახშირბადატომებთან, და მეთილ- $\alpha$ -დიკარბონული შუალედური პროდუქტები, რომლებსაც ასეთი დაჯგუფება C2 და C3 ნახშირბადატომებთან აქვს. ორივე ტიპის  $\alpha$ -დიკარბონულ შუალედურ პროდუქტებს შეუძლია წარმოქმნას სურნელოვანი ნაერთები, მაგალითად, ფურალდეჰიდები - 3-დეოქსიქსოქსოზონებიდან, ან აცეტალდეჰიდი, პირუვალდეჰიდი, დიაცეტელი და ძმარმჟავა - მეთილ- $\alpha$ -დიკარბონული შუალედური პროდუქტებისა და მათი დეჰიდრატაციის პროდუქტების გახლეჩით.

აღსანიშნავია, რომ შაქრებიდან ეს პროდუქტები წარმოიქმნება აგრეთვე ამინონაერთების გარეშეც, კერძოდ, კარამელიზაციის პროცესში შაქრების 1,2-ენოლიზაციის შედეგად, სადაც, მაღალ ტემპერატურაზე, ძლიერ მჟავა ან ძლიერ ფუფე არეში, C3 ან C1 ნახშირბად-ატომთან არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფი ელიმინირდება. თუმცა, ამინონაერთებთან კონდენსაცია საშუალებას იძლევა, რომ ასეთი ენოლიზაცია და ელიმინირება განხორციელდეს ნეიტრალურ არეში და უფრო დაბალ ტემპერატურაზე [3].

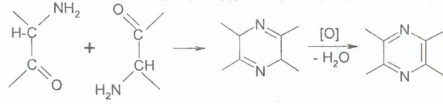
მაგალითად, 1-დეოქსიოზონიდან მნიშვნელოვანი სურნელოვანი ნაერთები - ფურანოზები წარმოიქმნება:



ბენტოზები შემდგომ რეაგირებს ამინებთან ნარინჯისფერი საღებავების წარმოქმნით, რომლებიც გარკვეულწილად განსაზღვრავს საკვები პროდუქტის შეფერილობას:



3-დეოქსიოზონებიდან ამ გზით წარმოქმნილი ნაერთები შეიცავს პიროლის, პირიდინისა და ფორმილიპიროლის ფრაგმენტებს. ორი ამინოკეტონის კონდენსაციის შედეგად შეიძლება წარმოიქმნას პირაზინის სხვადასხვა წარმოებული, რომლებიც ასევე ძლიერ სურნელოვანი ნაერთებია:



ცხრილი 1. α-ამინომჟავასა და გლუკოზის (1:1) შემცველი ზოგიერთი ნარევის გაცხელების შედეგად მიღებული არომატი [8]

α-ამინომჟავა	R-CH(NH <sub>2</sub> )COOH R =	ალდეჰიდი R-CHO	არომატი	
			100°C	180°C
გლიცინი	H -	ფორმალდეჰიდი	კარამელის	დამწვარი შაქრის
α-ალანინი	CH <sub>3</sub> -	აკეტალდეჰიდი	კარამელის	დამწვარი შაქრის
α-ამინოვებოს მჟავა	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> -	პროპიონის	კარამელის	დამწვარი შაქრის
ვალინი	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH -	იზოვებოს	ჭვავის პურის	მძაფრი, შოკოლადის
ლეიციანი	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -	იზოვალერიანის	ხილის, არომატული	დამწვარი ყველის
იზოლეიციანი	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) -	2-მეთილ-ბუტანალ-1	ობის, ხილის არომატული	დამწვარი ყველის
სერინი	HO - CH <sub>2</sub> -	გლიცოლის	ნეკერხლის სიროფის	
თეონინი	CH <sub>3</sub> - CHOH -	რბის	შოკოლადის	დამწვრის
მეთიონინი	CH <sub>3</sub> -S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	მეთიონალი	კარტოფილის	კარტოფილის
ფენილგლიცინი	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	ბენზალდეჰიდი	მწარე ნუშის	
ფენილალანინი	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> -	α-ტოლუილის	იის, ვარდის	იის, იასამნის
ტიროზინი	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -		კარამელის	
პროლინი			დამწვარი ცილის	სასიამოვნო, გამოძეგარის
ჰიდროქსიპროლინი			კარტოფილის	
პისტიდინი			არა აქვს	მჭადის
არგინინი	H <sub>2</sub> N-C=NH-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		სუსტი, კარაქის	
ლიზინი-HCl	H <sub>2</sub> N - (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		არა აქვს	პურის მსგავსი
ასპარაგინის მჟავა	HOOC - CH <sub>2</sub> -		ყინულ-კარამელის	კარამელის
გლუტამინის მჟავა	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		კარამელის	დამწვარი შაქრის
გლუტამინი	H <sub>2</sub> N - CO-CH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -		შოკოლადის, სასიამოვნო	ირისის
ციტეინი-HCl	HS - CH <sub>2</sub> -		სულფიდის, ხორცის	
ციტინი	- CH <sub>2</sub> - S - S - CH <sub>2</sub> -		სულფიდის, დამწვარი კანის	

მონაცემები ცხადყოფს, რომ სურნელოვანი და საეგემონო ნაერთების მრავალი წარმომადგენელი, მათ შორის ჰეტეროციკლური ნაერთებიც, წარმოიქმნება მელანოიდინური პროდუქტების 100°C-ზე და უფრო მაღალ ტემპერატურაზე თერმული დეგრადაციის შედეგად. მაგალითად, გლუკოზა-გალიცინის საფუძველზე მიღებული მელანოიდინის თერმული დამუშავებისას (120, 150 და 180°C), აქროლადი ნაერთების საერთო რაოდენობის 54-79%-ის პირაზინები შეადგენდა. აქროლად პროდუქტებს შორის იდენტიფიცირებულ იქნა აგრეთვე პიროლები, კეტონები, ფურანები, ოქსაზოლები და პირიდინები. თერმული დეგრადაციის პროცესის მიმართულებასა და ინტენსიურობაზე არსებითი ზეგავლენა ჰქონდა სარეაქციო არის pH-ს [4] და წნევას [5, 6]. ასეთივე ტიპის მელანოიდინების თერმული დეგრადაციის (100-300°C) პროდუქტებს შორის ფურანების, პიროლების, პირაზინებისა და კარბონილური ნაერთების მაქსიმალური წარმოქმნა დაფიქსირდა 200-220°C-ზე, ხოლო პირიდინებისა და ოქსაზოლებისა – უფრო მაღალ ტემპერატურებზე [7].

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Hodge J.E., Fisher B.E., Nelson E.C.* Dicarbonyls, reductones, and heterocyclcs produced by the reactions of reducing sugars with secondary amine salts. *Am. Soc. Brew. Chem. Proc.*, 1963, p. 84-92.
2. *Patton S.* The formation of maltol in certain carbohydrate-glycine systems. *J. Biol. Chem.*, 1950, v. 184, p. 131-134.
3. *Hofmann T.* Quantitative studies on the role of browning precursors in the Maillard reaction of pentoses and hexoses with L-alanine. *Europ. Food Res. Technol.*, 1999, v. 209, p. 113-121.
4. *Ames J.M., Guy R.C., Kipping G.J.* Effect of pH, temperature, and moisture on the formation of volatile compounds in glycine/glucose model systems. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, v. 49, p. 4315-4323.
5. *Hodge J.E.* Chemistry of browning reactions in model systems. *J. Agric. Food Chem.*, 1953, v. 1, p. 928-943
6. *Moreno F.J., Molina E., Olano A., Lopez-Fandino R.J.* High-pressure effects on Maillard reaction between glucose and lysine. *J.Agric. Food Chem.*, 2003, v. 51, p. 394-400.
7. *Tehrani K.A., Kersiene M., Adams A., Venskutonis R., De Kimpe N.* Thermal degradation studies of glucose/glycine melanoidins. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, v. 50, p. 4062-4068.
8. *Hodge J.E.* Nonenzymatic browning reactions. In *The Chemistry and Physiology of Flavors* (Schultz H.W., Day E.A., Libey L.M. Eds). Westport, Connecticut: AVI Publ. Company, Inc., 1967, p. 465-491.

### MAILLARD REACTION AND FORMATION OF FRAGRANT AND FLAVORING SUBSTANCES

Roza Kublashvili, Nino Karkashadze\*

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

\**Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

### SUMMARY

Maillard reaction plays the major role at technological processing of foodstuff. Aroma and taste of foodstuff basically is determined by the compounds formed as a result of Maillard reaction; the mechanism of formation of these compounds is discussed.

### РЕАКЦИЯ МАЙЛЛАРДА И ОБРАЗОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ АРОМАТ И ВКУС ВЕЩЕСТВ

Р.И.Кублашвили, Н.Г.Каркашадзе\*

*Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавахишвили*

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

### РЕЗЮМЕ

При технологической переработке пищевых продуктов реакция Майлларда играет важнейшую роль, так как аромат и вкус пищевых продуктов в основном определяется образующимися в результате этой реакции соединениями. Обсуждается механизм образования определяющих аромат и вкус соединений.



## 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაცია პიროლოქინოლინებთან

ორმა ჯინიფაშვილი, მირანდა ხაჩიძე, მარიამ ჩხაიძე, მანანა ბუზარიაშვილი, შზია ციციავა

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

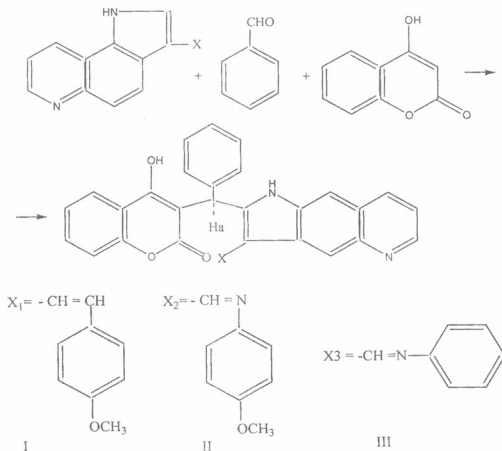
4-ჰიდროქსიკუმარინის ნაწარმები გამოირჩევიან ბიოლოგიური აქტივობის ფართო სპექტრით. ანტიოქსიდანტური, ანტიბაქტერიული, ანტიკოაგულანტური, ანტიკანცეროგენული აქტივობა დამოკიდებულია ჩანაცვლების ადგილზე და ჩანაცვლების რაობაზე.

ვინაიდან ინდოლის ბირთვის შემცველი პიროლოქინოლინები ასევე გამოირჩევიან მაღალი ფარმაკოლოგიური აქტივობით, კერძოდ, ტუბერკულოსტატიკური, ფუნგიციდური, ანტიდებრუსანტული, ანტივირუსული, ანტიკანცეროგენული აქტივობით, საინტერესოა ამ ორი ტიპის ნაერთის კონდენსაციის პროდუქტები.

უახლესი ლიტერატურული მონაცემებით მიღებულია 4-ჰიდროქსიკუმარინის ინდოლშემცველი ნაერთები, რომელთაც ახასიათებთ მაღალი გრამ-დადებითი პროტოგენული ბაქტერიების და შიდსის საწინააღმდეგო აქტივობა [1-3].

ჩვენი კვლევების მიზანია ახალი ბიოლოგიურად აქტიური ინდოლშემცველი 4-ჰიდროქსიკუმარინის ნაწარმების სინთეზი.

სინთეზი განხორციელებულია 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაციით ალდეჰიდსა და სამ სხვადასხვა პიროლოქინოლინთან: 1) 3-(2'-ჰ-მეთოქსიფენილენილ)-1H-პიროლო[2,3-f]ქინოლინი (I), 2) 3-(პ-მეთოქსიფენილენილ)-1H-პიროლო[2,3-f]ქინოლინი (II), 3) 3-(ფენილენილ)-1H-პიროლო[2,3-f]ქინოლინი (III) ძმარმევა არეში (სქემა).



თხელფენოვანმა ქრომატოგრაფიულმა ანალიზმა სამივე შემთხვევაში მოგვცა ორი ძირითადი ლაქა განსხვავებული Rf-ით. ამ ორი ლაქის შესაბამისი ნივთიერებები ადვილად დაიწო ქრომატოგრაფულ სვეტზე. O<sup>18</sup> და ბმრ სპექტრების საფუძველზე დადგინდა, რომ ერთ-ერთი ლაქა

წარმოადგენს 4-ჰიდროქსიკუმარინის კონდენსაციის პროდუქტს ბენზალდეჰიდთან. ეს აზრი გამყარდა იმითაც, რომ სამივე შემთხვევაში ნივთიერებები იდენტურები აღმოჩნდნენ.

თავდაპირველად რეაქცია ჩატარდა 50-55°C-ზე, ტემპერატურის გაზრდამ 70°C-მდე, გაზარდა მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლები. მიღებული ნივთიერებები მდგრადია, რაც საშუალებას იძლევა ჩატარდეს მათი ტესტირება ბიოლოგიურ აქტიუობაზე.

#### ექსპერიმენტული ნაწილი.

ნარეცხ, რომელიც შეიცავს (0,099 მმოლ) 4-ჰიდროქსიკუმარინს, (0,25 მმოლ) ბენზალდეჰიდს, (0,0099 მმოლ I,II,III)-ს, უმატებენ 1,2 მლ ძმარმეფას და ურევენ 70°C-ზე 20 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის პროდუქტს აზავენ 10% NaOH-ით ნეიტრალურ არემდე. ტუტე ხსნარიდან პროდუქტს გამოწვლილავენ ქლოროფორმით, აშრობენ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ზე. გაფილტრავენ და გამხსნელს აშორებენ როტორ-ამპორთქლებელზე. მიღებულ პროდუქტს ასუფთავებენ სილიკაგელიან სვეტზე. ელუენტი ქლოროფორმი/მეთილის სპირტი 30:1. გამოსავალი – (I) 52%, (II) 40%, (III) 26%. ლღ.ტ. (I) 170-175°C, (II) 169-172°C, (III) 179-182°C.

ჩვენს მიერ მიღებულ სამივე ნაერთს ჩაუტარდა იწ და ბმრ ანალიზები. ბმრ სამივე პროდუქტში აღინიშნება Na პროტონისათვის დამახასიათებელი პიკი δ<sub>H</sub>: 6.0-6.4ppm(1H, s); 7.40 (4H,კუმარინის პროტონი); 7.90(1H, 2s; N=CH); 11.90, 11.70(1H, 2s, NH); 8.30; 8.00(1H, 2s, N=CH); 8.03(CH). იწ. ν<sub>max</sub> /სმ<sup>-1</sup>: 3325(OH); 3180(NH); 1720(CO δ-ლაქტონი); პიროლი 3333; 3271 (NH); 1684; 1653(C=O).

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Yasuo Yamamoto, Mizuyo Kurazono. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2007, 17, 1626-1628
2. Yasuo Yamamoto, Kenzo Harimaya. *J. Chemistry Letters* Vol. 33, No.3, 2004, 238-239
3. A.M.El-Agrody, M.S.Abd El-Latif, A.H.Fakery, A.H.Bedair. *J. Chem. Research (S)*, 2000, 26-27

#### CONDENSATION OF 4-HYDROXYCOUMARINE WITH PYRROLOQUINOLINES

Irma Jinikashvili, Miranda Khachidze, Mariam Chkhaidze, Manana Buzariashvili, Mzia Tsitsagi  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

#### SUMMARY

Three new compounds were prepared from coumarine, aldehydes and indole derivatives, in acetic acid. We were interested in these compounds, because some indole-containing compounds were known to have high biological activity.

#### КОНДЕНСАЦИЯ 4-ГИДРОКСИКУМАРИНА С ПИРРОЛОХИНОЛИНАМИ

И.В.Джиникашвили, М.М.Хачидзе, М.Ш.Чхайдзе, М.С.Бузариашвили, М.В.Цицаги  
*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили*

#### РЕЗЮМЕ

Получены три новых соединения конденсацией 4-гидроксикумарина, альдегида и индолпроизводных в уксусной кислоте. Наш интерес обусловлен тем, что некоторые индолсодержащие соединения характеризуются высокой биологической активностью.

## ფიზიკური ქიმია

**ფარმაცევტულ პრეპარატ სონაპაქსის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები და რაოდენობრივი განსაზღვრის მეთოდები**

თამარ ჭვინიძე, ირინე გურგენიძე, მანანა ხოზაშვილი, მანანა ჩანკაშვილი, ნინო ნიჟარაძე\*, ნინო იმნაძე\*,

შუქრი ჯაფარიძე

რავიელ ავლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

\*თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი

მედიცინაში გამოყენებული სამკურნალო პრეპარატების მიზანდასახული გამოყენება მჭიდროდ არის დაკავშირებული ამ პრეპარატების აღნაგობასა და ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებთან, რითაც განპირობებულია სამკურნალო პრეპარატების ორგანიზმზე ზეგავლენა, კერძოდ, პრეპარატის შეწოვის ხარისხი და სიჩქარე, კონცენტრაცია ბიოლოგიურ სითხეებში, ბიოტრანსფორმაცია და ორგანიზმიდან გამოყოფის დინამიკა.

მეტად მნიშვნელოვანია სამკურნალო პრეპარატების ანალიზის, როგორც არსებული მეთოდების უნიციფიცირება, ასევე ახალი თანამედროვე მეთოდების შემუშავება, რომელთათვისაც დამახასიათებელი იქნება მაღალი მგრძობიერება, სიზუსტე, ინფორმაციის მიღების სისწრაფე და მეთოდის ხელმისაწვდომობა მათი პრაქტიკაში ფართოდ ჩანერგვის მიზნით. მწვავე მოწინააღმდეგის დროს, როდესაც მნიშვნელოვანია სწრაფი, საიმედო და მგრძობიარე ანალიზის ჩატარება მკურნალობის ადექვატური მეთოდების შერჩევით, განსაკუთრებულ აქტუალობას იძენს ადამიანის სისხლის პლაზმაში სამკურნალო პრეპარატების ანალიზის ზუსტი მეთოდის შემუშავება.

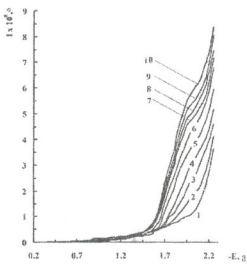
ზემოთქმულიდან გამომდინარე კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა ცენტრალურ ნერვულ სისტემაზე მოქმედი ფსიქოტროპული პრეპარატი სონაპაქსი (თიორიდაზინი – 2-მეთილთიო-10-[2-(1-მეთილ-2-ჰიპერიდილ)-ეთილ]-ფენითაზინის ჰიდროქლორიდი). იგი ეფექტურად გამოიყენება ფსიქოზების და ეპილეფიის მოშლილობისას, მწვავე და ქრონიკული შიზოფრენიისას, ენდოგენური დეპრესიების დროს, ბავშვში ფსიქოპათოლოგიური ქცევისას და მომატებული ავზნებადობის დროს [1].

სონაპაქსი ჩვენი მიერ შესწავლილი იქნა სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. დადგინდა იქნა მისი პოლაროგრაფიული აქტიურობა და მიღებული შედეგების საფუძველზე შემუშავებულია პრეპარატის რაოდენობრივი განსაზღვრის მეთოდიცა, რომელიც მდგომარეობს შემდეგში: სონაპაქსის აბსორბირებული ბილისტილბატი, მიღებული ხსნარიდან სხვადასხვა რაოდენობის ხინჯები შევსებულა 0,1M LiCl-ის ფორს ხსნარში და ვახდენდით კონცენტრაციული დამოკიდებულების ვადგენას. აღნიშნულ კვლევას ვაწარმოებდით სამელექტროლიტ უჯრედში, რომელშიც კათოდის როლს ასრულებდა ვერცხლისწყლის მწვეთავი ელექტროდი, ანოდისას - პლატინის მათეული, ხოლო შესადარებელ ელექტროდად გამოყენებული იყო წყლის ნაჯერი კალიომელის ელექტროდი.

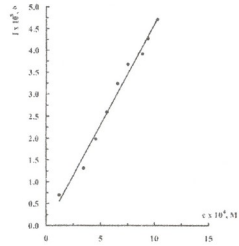
კვლევებმა აჩვენა, რომ სონაპაქსი პოლაროგრაფიულად აქტიურია და იძლევა ერთტალღიან შეუქცევად, დიფუზური ხასიათის მრუდს ნახევარტალღის პოტენციალით  $E_{1/2} = -1,8$  ვ (ნახ. 1), ხოლო ზღვრული დენის სიდიდე მისი მოცულობითი კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია, რის საფუძველზეც აგებული საკალიბრო მრუდი (ნახ. 2) იძლევა სონაპაქსის რაოდენობრივი განსაზღვრის საშუალებას  $c = (10^4 + 10^3) M$  კონცენტრაციის ზღვრებში.

სონაპაქსის ელექტროქიმიური ქცევის შესასწავლად ჩატარებული იქნა აგრეთვე აღსორბციული კვლევები. ამისათვის ცვლადი დენის ბოგირის გამოყენებით გადაღებული იქნა მისი დიფერენციალური ტევადობის (C) ელექტროდის პოტენციალზე (E) დამოკიდებულების მრუდები (C,E-მრუდები). ელექტროქიმიურ უჯრედში კათოდზე გამოყენებული იყო სტაციონარული ვერცხლისწყლის წვეთი, ანოდს წარმოადგენდა უჯრედის ფსკერზე დასხმული წრიული რგოლის ფორმის მქონე ვერცხლისწყალი, შესადარებელ ელექტროდას კი – ნაჯერი კალიომელის ელექტროდი. ფონად გამოყენებული იყო 0,5M  $Na_2SO_4$ -ის წყალხსნარი. ექსპერიმენტული C,E-მრუდებიდან ჩანს (ნახ. 3), რომ სონაპაქსი აღსორბირდება ელექტროდის პოტენციალთა ფართო უბანში ( $0 \div -1,0$  ვ) და შემოსაზღვრულია მკვეთრად გამოხატული ანოდური დესორბციული პიკებით და მცირედ გამოხატული კათოდური მაქსიმუმებით. ნახ. 3-ზე მოტანილი მრუდები (2-10) მეთითებს იმაზე, რომ ამ ნივთიერების აღსორბცია გაპირობებულია ელექტროდის ზედაპირზე ხსნარიდან აღსორბატის მოლეკულების გამოძევებით. სონაპაქსის ძალიან მცირე კონცენტრაცია ( $10^{-5}$  M) იწვევს დიფერენციალური ტევადობის ზღვრულ შემცირებას პოტენციალთა ფართო უბანში ( $E = -0,25 \div -0,9$  ვ). ამ ნივთიერების კონცენტრაციის ზრდა არ იწვევს ორმაგი ელექტროდი შრის აგებულების შესაძინე ცვლილებას, რაზეც მიუთითებს ტევადობის დეპრესიის სიდიდის ( $\Delta C \approx 8$  მკვ/სმ<sup>2</sup>) ერთიდაიგივე

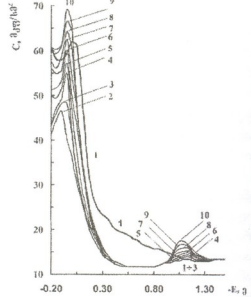
მნიშვნელობის შენარჩუნება ელექტროლის პოტენციალის  $E = -0.5 \pm -0.8$  ვ დროს. ტველობის თანდათანობით შემცირების მიღწევა შესაძლებელია სონაპაქსის ბევრად უფრო მცირე კონცენტრაციების შემთხვევაში ( $c \ll 10^{-5} M$ ), მაგრამ ამ დროს მიიღება არაწონასწორული C,E-მრუდები და, ცხადია, დასკვნებიც არაკორექტულია. საკმაოდ მაღალი უარყოფითი პოტენციალების დროს ( $E < -1.4$  ვ) სონაპაქსის ყველა კონცენტრაციის შესაბამისი მრუდი ემთხვევა ფონის მრუდს, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ ამ პოტენციალზე ის უკვე მთლიანად დესორბირებულია ელექტროლის ზედაპირიდან.



ნახ. 1. პოლაროგრაფიული მრუდები 0,1 M LiCl-ის წყალხსნარში სონაპაქსის სხვადასხვა კონცენტრაციისას



ნახ. 2. სონაპაქსის პოლაროგრაფიული განსაზღვრის საკალიბრო მრუდი 0,1 M LiCl-ის წყალხსნარში



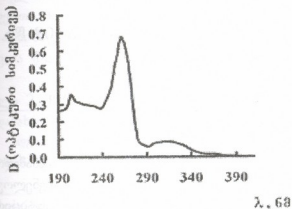
ნახ. 3. დიფერენციალური ტველობის (C) დამოკიდებულება ელექტროლის პოტენციალზე (E) 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის წყალხსნარში სონაპაქსის სხვადასხვა კონცენტრაციისას

სონაპაქსის კონცენტრაცია: 1 – 0; 2 –  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $3,48 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $4,56 \cdot 10^{-4}$ ; 5 –  $5,59 \cdot 10^{-4}$ ; 6 –  $6,59 \cdot 10^{-4}$ ; 7 –  $7,55 \cdot 10^{-4}$ ; 8 –  $8,88 \cdot 10^{-4}$ ; 9 –  $9,38 \cdot 10^{-4}$ ; 10 –  $1,03 \cdot 10^{-3} M$

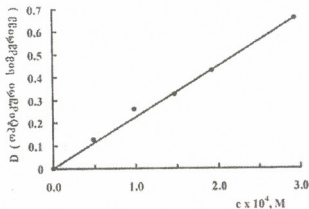
სპექტროფოტომეტრული მეთოდი გამოიყენება ფარმაცევტული და ქიმიურ-ტოქსიკოლოგიური ანალიზის ყველა ეტაპზე: იგივეობის დადგენა, სისუფთავის შემოწმება, რაოდენობრივი განსაზღვრა. მეთოდის პოპულარობა გაპირობებულია მისი მაღალი შერჩობილობით, სიზუსტით, აღწარმოებით, შესრულების სიმარტივით, შედარებით იაფფასიანი აპარატურით. ამ უპირატესობებისა და მეთოდის შესაძლებლობების სრულად გამოყენებისათვის მიზნად დავისახეთ სონაპაქსის მახასიათებლების გადამკვლევი შესწავლა ულტრაიისფერ (ՄՈ) და ხილვად უბანში, შემდგომში მისი ბიოლოგიურ მასალაში განსაზღვრისათვის [2-3]. მოცემული მიზნის მისაღწევად შესწავლილი იქნა სონაპაქსის ՄՈ სპექტრი ეთანოლში (190-400 ნმ უბანში) და ავებული იქნა საკალიბრო გრაფიკი. სპექტრების გადალება და შთანთქმის ხვედრითი მაჩვენებლის დადგენა ხდებოდა სპექტროფოტომეტრზე Shimadzu UV-240, კუვეტის სისქე – 10 მმ. ეტალონური და საშუალო ხსნარების მისამზადებლად სტანდარტული ნივთიერების 25 მგ-ს ვსხნიდით 100 მლ წყალში და ვინახავდით 4°C ტემპერატურის პირობებში. შემდეგ ვამზადებდით სტანდარტული ხსნარების სერიას: 0.0025% ( $4.9 \cdot 10^{-5} M$ ); 0.005% ( $9.82 \cdot 10^{-5} M$ ); 0.0075% ( $1.47 \cdot 10^{-4} M$ ) 0.01% ( $1.93 \cdot 10^{-4} M$ ); 0.015% ( $2.94 \cdot 10^{-4} M$ ). დავადგინეთ სონაპაქსის 0.015% ( $2.94 \cdot 10^{-4} M$ ) კონცენტრაციის ეთანოლიანი ხსნარის შთანთქმის მაქსიმუმები ( $\lambda_{max} = 205 \pm 1$  ნმ;  $263 \pm 1$  ნმ;  $315 \pm 2$  ნმ) და მინიმუმები ( $\lambda_{min} = 200$ ;  $230 \pm 2$ ;  $285 \pm 2$  ნმ) (ნახაზი 4).

ჩვენი კვლევის შემდგომ ეტაპს წარმოადგენდა ამ ნივთიერების მაქსიმალური შთანთქმის მქონე ტალღის სიგრძეზე ( $\lambda_{max} 263 \pm 1$  ნმ) საკალიბრო გრაფიკების აგება და კონცენტრაციის იმ ფარგლებს დადგენა, სადაც შთანთქმა ემორჩილება ბერის კანონს. შთანთქმის ხვედრითი მაჩვენებლის დადგენის მიზნით სტანდარტული ხსნარების სერიის მისაღებად, ძირითადი ხსნარის (25მგ/100მლ) განზავებით ვიღებდით სტანდარტული ხსნარების სერიას: 0.0015%; 0.001%; 0.00075%; 0.0005% და 0.00025% და ვსაზღვრავდით ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს (ნახაზი 5). ნახაზიდან 5 ნათლად ჩანს, რომ პრეპარატი ემორჩილება ბერის კანონს ჩვენს მიერ შერჩეული კონცენტრაციების ფარგლებში  $0.0025 \pm 0.015\%$  და საკალიბრო გრაფიკის სწორხაზოვნების მნიშვნელობა  $R^2 = 0.9924$  საკმაოდ მაღალია.





ნახ. 4. სონაპაქსის ეთანოლიანი ხსნარის შიშველი სპექტრი 190-400 ნმ ტალღის სიგრძის ფარგლებში



ნახ. 5. სონაპაქსის ეთანოლიანი ხსნარის საკალიბრო გრაფიკი

ამრიგად, აღნიშნულ სამუშაოში პოტენციალთა ფართო უბანში დადგენილია წყალხსნარებიდან სონაპაქსის აღსორბების უნარი, მისი პოლაროგრაფიული აქტიურობა (იძლევა ერთტალღიან, შეუქცევად, დიფუზური ხასიათის პოლაროგრამას ნახევარტალღის პოტენციალით  $E_{1/2} = -1,8$  ვ). პოლაროგრაფიული და სპექტროფოტომეტრული მეთოდების გამოყენებით შემუშავებულია აღნიშნული პრეპარატის რაოდენობრივი განსაზღვრის ზუსტი მეთოდიკა.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Москва: «Медицина», 1997, с. 57-63.
2. *Rivas G. A. Romero A. M., Caltayud J. M.* Analytical Chemical Acta, 1996, v. 326, № 1-3, pp. 23-28.
3. *Hefnawy M. M.* Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2002, v. 27, pp. 661-678.

#### ELECTROCHEMICAL AND SPECTROFOTOMETRICAL CHARACTERISTIC OF MEDICAL PREPARATION - SONAPACX

Tamar Chelidze, Irine Gurgeniidze, Manana Khokhashvili, Manana Chankashvili, Nino Imnadze\*, Nino Nizharadze\*, Shukri Japaridze

*Raphael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
\*Tbilisi State Medical University*

#### SUMMARY

Medical preparation sonapacs influencing the central nervous system have anti psychotropic effect on human emotional sphere. Consequently, the precise quantitative determination this preparation in the wide field of concentration ( $1.0 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$  M) by sensitive and prompt methods, namely polarography and spectrophotometry are of relevance, especially, compared to the generally used method, that is complicated, laborious and less sensitive. Investigations of the electrode/electrolyte interface and the nature of adsorbed species were carry out by classical electrochemical measurements, such as the differential capacity dependence on the electrode potential.

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА СОНАПАКСА

Т.Р.Челидзе, И.А.Гургенидзе, М.О.Хохашвили, М.В.Чанкашвили, Н.Э.Имнадзе\*, Н.М.Нижарадзе\*, Ш.С.Джапаридзе

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
\*Тбилисский государственный медицинский университет*

#### РЕЗЮМЕ

Лекарственный препарат – сонапакс, влияющий на центральную нервную систему, оказывает антипсихотропный эффект на эмоциональную сферу человека. Следовательно, приведенное в работе точное количественное определение этого препарата в широкой области концентраций ( $1.0 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$  М) полярографическим и спектрофотометрическим методами, обладающими меньшей трудоемкостью и повышенной чувствительностью по сравнению существующими методами представляет определенный интерес. В работе также исследовано адсорбционное поведение сонапакса на межфазной границе электрод/раствор путем измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода.

ქლორორგანული პესტიციდების რაოდენობის განსაზღვრა ბუნებრივ და ბიოლოგიურ ობიექტებში

კობა ამირხანაშვილი, ქეთევან თავამაიშვილი, ქეთევან გამყრელიძე, ნანა ნადირაძე  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

გარემოს დაბინძურების წყაროებისა და მათი თავიდან აცილების გზების ძიება თანამედროვე მეცნიერების ერთ-ერთ პრიორიტეტულ პრობლემას წარმოადგენს. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ისეთი მდგრადი ორგანული დამაბინძურებლების შესწავლა, როგორცაა ქლორორგანული პესტიციდები, პოლიქლორირებული ბიფენილები და ა.შ. ისინი მიეკუთვნებიან კანცეროგენებს, ნეოთერებებს, რომლებიც იწვევენ ცოცხალი ორგანიზმების მძიმე და შეუქცევად დაავადებებს (ავთივისებთან სიმსივნეებს, გულ-სისხლძარღვთა, რესპირატორულ დაავადებებს, გენეტიკურ დაზღვევებს და ა.შ.).

პესტიციდებით წარმატებით გამოიყენება სოფლის მეურნეობაში მღრღნელების, სოკოების და სარველა მცენარეთა წინააღმდეგ საბრძოლველად [1-3]. საქართველოში ხანგრძლივი დროის განმავლობაში პესტიციდების მოხმარება აუცილის გამოყენებით ხდებოდა, რაც კატეგორიულად მიუღებელია, ვინაიდან მათი 98-99% "უმიზნოდ" იკარგება. ისინი კონტაქტური შხამებია, მაგნებლებამდე მათი მიტანა კი - რთული.

ცნობილია, რომ ყველა ქიმიური ნაერთი ცირკულირებს გარემოს ობიექტებში (ატმოსფერო, ჰიდროსფერო, ნიადაგი, ჰიდრობიონტი, ცოცხალი ორგანიზმი). სხვადასხვა ნეოთერების ცირკულაციის ხანგრძლივობა განსხვავებულია. პესტიციდები მდგრადობისა და აქროლადობის გამო ცირკულირებენ ძალიან კარგად [2], რაც შესაძლებლობას იძლევა გარემოს ობიექტებიდან (წყალი, ჰერი, ნიადაგი, ჰიდრობიონტი) მათი და შესაბამისი მეტაბოლიტების საკვებ პროდუქტებში მოხვედრას, მათ შორის მეტუბური დედების რძეში, რაც განსაკუთრებით სახიფათოა ბავშვებისათვის, იწვევს რა რიგ ბათოლოგიურ ცვლილებებს.

საქართველოს შრომის, ჯანმრთელობისა და სოციალური დაცვის სამინისტროს მონაცემების მიხედვით, 2001-2005 წწ. ადგილი ჰქონდა ქვეყნის მოსახლეობაში სასუნთქი ორგანოების დაავადებების მაჩვენებლების ზრდას. განსაკუთრებულ ყურადღებას იმყრობს სასუნთქი ორგანოების დაავადებათა მაჩვენებლების ზრდა ბავშვებში (ცხრილი 1) [8].

ცხრილი 1. სასუნთქი ორგანოების დაავადებების გავრცელება საქართველოში 100 000 მოსახლეზე (2001-2005 წწ მონაცემები)

დაავადების დასახელება	წლები				
	2001	2002	2003	2004	2005
<b>მთლიანობაში</b>	4 916.1	4 206.3	3 607.2	3 562.2	4 662.7
სასუნთქი ორგანოთა დაავადებები					
პნევმონია	256.9	282.5	269.3	259.8	357.1
ქრონიკული და დაუზუსტებელი ბრონქიტი, ემფიზემა	239.3	325.7	232.9	240.2	302.3
ბრონქიალური ასთმა	281.7	221.5	225.9	95.7	102.9
სხვა ქრონიკული დაავადებები	33.1	29.9	123.4	37.5	55.7
<b>ბავშვებში</b>					
სასუნთქი ორგანოთა დაავადებები	10854.7	10669.8	9226.9	9421.5	10065.4
პნევმონია	657.3	764.8	595.6	588.7	643.4
ქრონიკული და დაუზუსტებელი ბრონქიტი, ემფიზემა	225.7	477.4	258.6	296.4	317.3
ბრონქიალური ასთმა	248.2	203.2	190.3	211.0	217.9
სხვა ქრონიკული დაავადებები	25.7	32.3	124.6	32.5	29.9

გარემოს ცალკეული შემადგენელი ფაქტორების ხარისხობრივი მდგომარეობისა და მოსახლეობის ჯანმრთელობის მდგომარეობაზე მათი გავლენის შესწავლისას, გვერდს ვერ აუვლით მოსახლეობაში ონკოლოგიური დაავადებების ძირითად მაჩვენებლებს, რადგან უკანასკნელ წლებში აღინიშნება მათი ზრდის ტენდენცია საქართველოს მთელ ტერიტორიაზე (ცხრილი 2) [4-7, 9], ამასთან მოსახლეობის



ჯანმრთელობის მდგომარეობაზე ამ ნივთიერებათა გავლენა შესაძლოა იყოს ერთ-ერთი და არა ერთადერთი მიზეზი.

აღნიშნულიდან გამომდინარე, საინტერესო იყო ქლორორგანული პესტიციდების შემცველობის შესწავლა წყალში, ნიადაგში, ღვინის რძესა და თევზში.

ცხრილი 2. ონკოლოგიური დაავადებების ძირითადი მაჩვენებლები საქართველოში 2002–2005 წლებში

დასახლებული ადგილის დასახელება	წლები							
	2002		2003		2004		2005	
	დაავ. მაჩვ.	სიკვდ. მაჩვ.	დაავ. მაჩვ.	სიკვდ. მაჩვ.	დაავ. მაჩვ.	სიკვდ. მაჩვ.	დაავ. მაჩვ.	სიკვდ. მაჩვ.
საქართველო*	482.5	63.9	475.1	79.9	501.9	75.0	538.9	84.4
აჭარა	457.7	49.0	508.3	66.9	557.2	50.4	703.7	59.0
თბილისი	499.0	76.4	465.8	94.4	452.5	87.6	480.7	47.7
კახეთი	695.5	82.1	693.2	87.9	701.7	96.5	809.7	88.0
იმერეთი	532.8	72.5	532.1	82.2	549.4	84.6	602.9	100.3
სამეგრელო	324.4	52.3	377.5	76.6	380.1	73.7	417.4	82.8
შიდა ქართლ.	598.0	39.0	625.8	60.4	656.3	60.5	738.7	79.8
ქვემო ქართ.	269.7	42.8	216.5	48.6	209.8	41.8	242.8	41.1
გურია	589.5	114.2	518.9	167.2	535.3	110.9	578.9	132.0
სამცხე-ჯავახ.	396.0	51.9	402.6	45.9	409.9	66.6	468.7	63.4
მცხეთა-მთიან.	462.6	54.8	429.0	99.4	477.7	53.8	550.0	67.5
რაჭა-ლეჩხუმი ქვ. სვანეთი	469.7	39.8	446.2	33.5	577.9	82.3	559.1	104.3
ზემო სვანეთი	-	-	-	57.5	-	-	393.3	40.0
ფოთი	402.6	29.5	182.5	48.7	201.4	50.3	193.5	139.5

\* ონკოლოგიურ დაავადებათა ზრდის ტენდენციის საშუალო მაჩვენებელი საქართველოში

ცხრილი 3. ქლორორგანული პესტიციდების შემცველობა საქართველოს ბუნებრივ წყლებში

წყლის ობიექტი	სინჯვის ადგილის ადგილმდებარეობა	DDT, მკგ/ლ				α-HXCH, მკგ/ლ			
		სოფ. ხიდისთავი	ნაჭანები	სოფ. ხიდისთავი	სოფ. ხიდისთავი	სოფ. ხიდისთავი	სოფ. ხიდისთავი	სოფ. ხიდისთავი	სოფ. ხიდისთავი
გუბაშხელი	სოფ. ხიდისთავი	0.212	0.556	0.241	0.241	0.006	0.024	0.008	0.008
ნაჭანები	ნაჭანები	0.151	0.435	0.545	0.545	0.018	0.059	0.006	0.006
აჭარისწყალი	სოფ. ხიდისთავი	0.193	0.539	1.005	1.005	0.006	0.023	0.036	0.036
კუბისწყალი	ა) ბათუმთან 1.5 კმ ზევით, ბ) ქ. ბათუმი	0.141 0.137	0.322 0.402	0.239 0.157	0.711 0.393	0.014 0.013	0.041 0.029	0.044 0.017	0.150 0.045
ბარცხანა	ა) ბათუმთან 0.1 კმ ზევით ბ) ქ. ბათუმი	0.155 0.154	0.460 0.398	0.674 0.276	0.948 0.423	0.007 0.021	0.029 0.042	0.020 0.016	0.033 0.033
იორი	დადიანთა, 0.2 კმ ზევით	0.172	0.412	0.182	0.868	0.021	0.066	0.024	0.100
ჯანდარა	ჯანდარა	0.308	1.271	0.207	0.403	0.025	0.095	0.021	0.060
მტკვარი	თბილისი ა) 2 კმ ზაპეისი ბ) 1.75 კმ ვერეს ზევით	0.196 0.296	0.331 0.983	0.258 0.166	0.878 0.524	0.014 0.034	0.030 0.137	0.014 0.026	0.043 0.046
მტკვარი	ა) რუსთავთან 0.1 კმ ზევით ბ) ქ. რუსთავი	0.283 0.241	0.924 0.458	0.258 0.166	0.377 0.993	0.020 0.017	0.114 0.047	0.014 0.026	0.032 0.085
მამავერა	კაზრეთი ა) 0.25 კმ ქვ. ბ) 4.25 კმ ქვევით	0.154 0.224	0.683 0.660	0.183 0.159	0.959 0.462	0.012 0.013	0.035 0.037	0.014 0.015	0.032 0.046
თერგი	ყაზბეგი	0.071	0.188	0.085	0.244	0.010	0.049	0.021	0.041
ალგეთი	ა) მარნეული, ბ) 0.5 კმ ქვევით	0.234 0.222	0.609 0.808	0.192 0.132	0.886 0.530	0.015 0.031	0.051 0.104	0.018 0.019	0.048 0.046

### ექსპერიმენტული ნაწილი

ქლორორგანული პესტიციდების შემცველობა წყალში, ნიადაგში და ღვინის რძეში განსაზღვრულ იქნა თხევადი და აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით, US EPA 608 მეთოდის შესაბამისად [10], ხოლო თევზში ამ ნივთიერებათა შესასწავლად გამოიყენეთ ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდიკა [11].

**შედეგების განხილვა**

ჩატარებული სამუშაოს შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 3. ექსპერიმენტული მონაცემების განხილვამ აჩვენა, რომ ქლორორგანული პესტიციდების მნიშვნელოვანი რაოდენობა დაფიქსირდა მდინარეებში: გუბაშეული, ნატანები, ბარცხანა, მტკვარი, მაშვერა, იორი, ალგეთი, ჯანდარა.

დასავლეთ საქართველოს მიწისქვეშა წყლების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ საკვლევი ნივთიერებები მათში არ აღმოჩნდა. ამის ერთ-ერთ მიზეზად შეიძლება დავასახელოთ დასავლეთ საქართველოს ტექტონიკური აგებულება, კერძოდ თიხა ნიადაგი, რაც ერთგვარ აღსორბენტს წარმოადგენს და ასუფთავებს ჩამდინარე წყლებს მავნე მინარევებისაგან.

ქლორორგანული პესტიციდების შემცველობა შესწავლილ იქნა აღმოსავლეთ საქართველოს ნიადაგში, კერძოდ კახეთის რეგიონში (თელავი, სიღნაღი), სადაც მათი შემცველობა დაფიქსირდა კვლის სახით.

ქლორორგანული პესტიციდების შემცველობა დედის რძისა და თევზის ჩვენს მიერ შესწავლილ ნიმუშებში არ დაფიქსირებულა, რაც თავისთავად სასიამოვნო ფაქტია. აღნიშნული ფაქტი დამწვიდების საფუძველს არ იძლევა და საჭიროდ მიგვანჩია კვლევების შემდგომი გაგრძელება.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. *Владимиров А.М., Ляхин Ю.И., Матвеев Л.Т., Орлов В.Г.* Охрана окружающей среды; Л.: Гидрометеиздат, 1991, с. 275.
2. *Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями.* Л.; Гидрометеиздат, 1990, 270 с.
3. *Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды.* Л.; Гидрометеиздат, 1987, вып. 5, с. 50-57.
4. საქართველოს გარემოს დაცვის მოქმედებათა ეროვნული გეგმა. გარემოსა და ბუნებრივი რესურსების დაცვის სამინისტრო. 1998, გვ. 75.
5. UNEP GRID. Tbilisi 2002 წლის ანგარიში.
6. *Перспектива окружающей среды Кавказа: СЕО, 2002, июнь, GRID, Тбилиси, 98 с.*
7. 7<sup>th</sup> International HCH and pesticides forum. June 5-7, 2003. Kyiv, Ukraine.
8. საქართველოს გარემოსა და ჯანმრთელობის დაცვის სამოქმედო ეროვნული გეგმა "გარემო და ჯანმრთელობა". საქართველოს შრომის, ჯანმრთელობისა და სოციალური დაცვის სამინისტრო, პროექტი, თბილისი, 2001. გვ. 113.
9. *Calamano W., Forstner U.* Sediments and Toxic Substances (Environmental Effects and Ecotoxicity). Springer, 1996, p. 51-89. US EPA Standard Method 608. Determination of organochlorine pesticides and PCBs in Surface Waters. Annual Book, 1994
10. US EPA Standard Method 608. Determination of organochlorine pesticides and PCBs in Surface Waters. Annual Book, 1994
11. *Амирханашвили К.Д., Тавамаишвили К.Г., Гамкрелидзе К.М.* Методика определения содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных дифенилов в биологических объектах. GEN, 2006, №3, с.217-220.

**DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDS IN SOME ENVIRONMENTAL AND BIOLOGICAL OBJECTS**

Koba Amirghanashvili, Ketevan Tavamaishvili, Ketevan Gamkrelidze, Nana Nadiradze  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

**SUMMARY**

The concentration of organochlorine pesticides in some objects such as soil, water, human milk, fish was studied by liquid-liquid and gas-liquid chromatography. It has been shown that in some rivers of East and West Georgia the amount of these toxic substances were higher than their norms. In soil samples of Kakheti region, there were only trace amount of organochlorine pesticides, and in the studied samples of milk and fish these substances were not determined.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ПРИРОДНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ ГРУЗИИ**

К.Д.Амирханашвили, К.Г.Тавамаишвили, К.М.Гамкрелидзе, Н.А.Надирадзе  
*Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили*

**РЕЗЮМЕ**

Методом жидкостной и газо-жидкостной хроматографии было определено содержание хлорорганических пестицидов в разных объектах Грузии: в почве, воде, грудном молоке и рыбах. Рассмотрена возможность их влияния на состояние здоровья населения. Значительное количество изучаемых токсикантов было найдено в некоторых речных водах восточной и западной Грузии. В пробах почв кахетии оказались следовые количества, но в изученных пробах грудного молока и рыб эти вещества не оказались.



THERMODYNAMIC PROPERTIES AND MAGNETIC TRANSITIONS  
OF ERBIUM – IRON GARNET

Vera Varazashvili\*, Murman Tsarakhov, Teimuraz Pavlenishvili, Tamar Mirianashvili, Tengiz Machaladze, Mzia Khundadze, Nana Lezhava

*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry***Introduction**

The erbium ferrite (ErIG) belongs to the isomorphous family of garnet-type oxides represented by general formula  $R_3Fe_5O_{12}$  with lanthanides R(III) from Sm to Lu. Because of specific magnetic and electrical properties the rare earth garnets are regarded as a promising ground compounds for elaboration of a new technologically important materials with advanced properties, including the nano-state structures. Simultaneously, the analogous series of rare-earth iron garnets is especially interesting testing group for examining the influence of ions characteristics (mass, radius, electronic state and s. o.) on structural, magnetic, thermodynamic and other macroscopic properties.

Because of applied importance, the magnetic properties of rare-earth iron garnets were thoughtfully investigated and summarized in numerous publications [1-4]. These data were elucidated on the base of Neel's "ferrimagnetic" theory as the result of antiferromagnetic interactions between metallic ions which are distributed over sub-lattices of three type: octahedral (a) - occupied with  $2Fe(III)$ , tetrahedral (d) - with  $3Fe(III)$ , dodecahedral (c) - with rare-earth ions R(III). The magnetic structure of garnets and electronic state of lanthanide ions have specific effect on thermodynamic properties and cause some phase transitions and heat capacity anomalies of cooperative and non-cooperative magnetic origin.

Though our previous works [12-18] and some other publications [5-8] deal with thermodynamic properties of some garnet compositions, the dearth of these important reference data stipulate for their further experimental investigation. An additional persuasive interest to this problem arose because of phase transitions and anomalies of thermodynamic properties, related to the change in the type of magnetic ordering of garnets (ferromagnetic transition, "low-temperature anomaly" [2-4]) and in the electronic structure of rare-earth ions (Schottky anomaly) during heating process.

So, the objective of the present study is to fill the reference data with the results of experimental calorimetric investigation of erbium-iron garnet heat capacity over a wide temperature range (20-1300K), and to represent the relevant thermodynamic properties such as enthalpy, entropy, Gibbs energy, energetic characteristics of magnetic transformations - which are urgent for technological application.

**Experimental**

**Sample Characteristics:** The sample of erbium garnet  $Er_3Fe_5O_{12}$  was prepared from the starting oxides  $Er_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  of high purity (99.9%) via a conventional high temperature ceramic processing routes. After passing two stages of homogenization, briquetting and pre-sintering at 1300K, the final ferrite synthesis process was carried out at 1650K in air atmosphere for about 40 h.

The chemical, X-ray and magnetic analysis give the following characteristics of the sample: Er ion fraction - 28.70% (calculated - 28.53%), the lattice constant (a) of garnet-type unit cell 1.234 nm ([1] -1.2349 nm), Curie temperature  $T_c = 543K$ , magnetic moment at 300K  $M_s = 4.3\mu_B$ .

**Heat capacity measurements:** The heat capacity measurements were carried out in the temperature range 20 - 1300K using the following calorimetric methods:

a) The low-temperature heat capacity was investigated in the interval 20-320K using the cryogenic adiabatic vacuum calorimeter described previously [9]. The calorimeter-vessel assembly provided with tight grind contact between them and combined with two automatically regulated adiabatic shields ensures the minimization of heat losses. The gold-plated copper vessel (an internal volume  $\sim 5\text{ cm}^3$ ) is filled with helium. The uncertainty in heat capacities determination, estimated by benzoic acid heat capacity

\* v\_varazi@yahoo.com

measurements, is about 0.5% between 20-60K, about 0.15- 0.2% in the interval of 60-250K and 0.25-0.3% above 250K up to 320K. The experimental heat capacity results (table 1, figure 1) were fitted with overlap polynomials by using the least squares method, and the relevant thermodynamic functions - enthalpy, entropy, Gibbs energy - were generated, including their values at standard temperature (table 2).

b) In the temperature range 300-900K the heat capacity measurements were carried out by using the Calvet-type differential scanning calorimeter (model DSC-111) with accuracy about 1%. The calorimetric data, fitted with polynomial functions, gives the heat capacity - temperature curve, represented in figure 2.

c) Above the temperature of ferromagnetic-paramagnetic transition (543K) up to 1300K the heat capacity data were estimated from the enthalpy measurements using the high temperature adiabatic drop calorimeter described in [10]. The enthalpy and heat capacity functions were obtained by using the type of equations and the method of high temperature calorimetric data fitting, which was suggested by N.Landia [11]. The accuracy of enthalpy data is ~ 0.25%.

Table 1. Experimental low-temperature heat capacity for erbium iron garnet  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$   $C_p$  (J/K.mol)

T.K	$C_p$	T.K	$C_p$	T. K	$C_p$
11.85	12.81	80.05	138.50	180.97	321.85
12.94	13.80	83.89	147.11	186.23	328.50
13.97	18.51	86.91	152.25	190.80	336.32
14.02	18.55	89.15	157.20	193.45	339.85
15.56	18.59	92.44	162.42	198.50	347.51
17.04	21.05	95.12	167.91	203.60	353.10
18.00	21.94	97.84	173.45	208.16	358.50
19.03	23.30	100.35	178.40	212.78	364.12
20.52	25.67	104.15	188.30	217.32	369.31
22.45	28.85	106.81	199.81	222.35	375.15
24.49	32.22	112.85	206.32	227.05	378.00
26.55	35.75	116.51	213.82	232.24	386.21
28.41	38.89	119.22	218.51	236.40	390.25
30.80	42.99	122.49	224.10	241.55	394.52
34.21	48.98	126.70	233.10	251.05	404.11
36.90	53.69	131.12	240.22	255.72	408.45
39.81	58.82	136.45	250.50	261.80	415.22
42.97	64.39	139.85	257.62	262.10	415.30
46.13	70.11	144.02	266.52	265.11	418.00
49.26	76.12	147.61	269.63	270.52	421.21
52.57	82.50	151.25	276.32	280.10	430.50
55.74	88.51	154.95	283.80	284.95	435.15
59.52	96.55	160.30	293.10	290.15	437.55
62.31	100.21	164.87	300.05	294.61	441.10
65.12	108.32	169.52	307.50	298.95	443.25
68.98	118.05	169.80	307.60	303.05	445.20
73.50	124.62	170.20	307.62		
76.53	129.10	176.75	317.20		

## Results

**Thermodynamic functions:** The heat capacity and standard thermodynamic properties of erbium-iron garnet in the range 20-1300K are given in Table 2 for selected temperatures. They were obtained by combination of low-temperature and high-temperature heat capacity data shown in figures 1 and 2. Extrapolation below our experimental area to 0.K was performed by using the heat capacity data for 0.4-20K given in [4,5] and is represented on Figure 1 by dashed line. The overlap of cryogenic calorimetric values with DSC data in the temperature region 300-330K, as well as overlap of DSC with drop calorimetric results, is well within the precision of their sets (figure 1 and 2).

Table 2. Thermodynamic functions for  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

T.K	$C_p$ (J/K.mol)	$S_f$ (J/K.mol)	$H_f-H_0$ (J/mol)	$-(G_f-H_0)/T$ (J/K.mol)
20	24.82	16.37	225.0	5.12
30	41.63	29.59	556.8	11.03
40	59.11	43.94	1059.8	17.45
50	77.49	59.09	1742.0	24.25
60	97.49	74.97	2616	31.37
80	138.3	108.6	4974	46.43
100	178.7	143.8	8139	62.37
120	220.2	180.1	12135	78.94
140	257.2	211.8	16910	96.01
160	292.3	253.5	22410	113.4
180	321.3	289.6	28555	131.4
200	348.9	324.9	35255	148.6
220	372.3	359.2	42465	166.2
240	393.2	392.5	50120	183.7
260	413.2	424.8	58190	201.0
280	430.4	456.1	66630	218.1
298,15	443.5	485.9	75200	233.7
300	443.6	488.7	76020	235.2
350	474.0	572.8	103750	284.6
400	498.0	624.3	123310	316.0
450	517.7	684.1	148710	353.7
500	534.4	739.6	175030	389.5
543 ( $T_c$ )	547.6	786.2	194750	420.4
600	525.7	838.8	229370	456.5
700	533.0	920.4	282310	517.1
800	539.4	992.0	335940	572.1
900	545.1	1055.9	390170	622.4
1000	550.4	1113.5	441950	668.7
1100	555.4	1166.5	500240	711.5
1200	560.1	1214.8	556020	751.5
1300	564.5	1259.8	612250	788.9

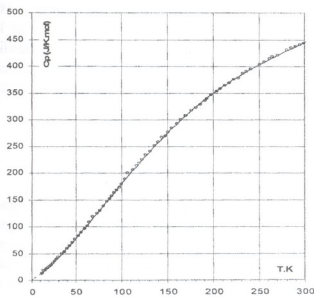


Figure 1. Low-temperature molar heat capacity of  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

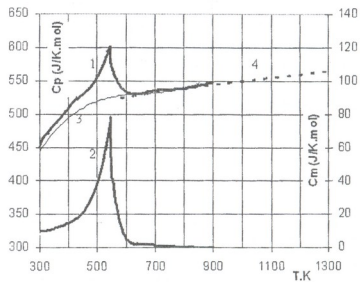


Figure 2. Molar heat capacity  $C_p$  of  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  at high temperatures: 1 - DSC data; 2 - ferromagnetic  $C_m$  heat capacity; 3 - nonmagnetic baseline; 4 - drop calorimeter data



**Heat capacity anomalies:** The erbium garnet is the ferromagnetic insulator and contains the magnetic lanthanide Er(III) ions in the  $^4I_{15/2}$  ground state. The specific magnetic structure affects the thermodynamic properties and causes some excess magnetic contributions. So, the morphology of heat capacity of ErIG could be expressed as the sum of following main components: the regular part of heat capacity  $C_{reg}=C_L + C_d$  ( $C_L$  and  $C_d$  are lattice and dilation contributions), magnetic contributions of cooperative (ferromagnetic)  $-C_m$  and non-cooperative Schottky  $-C_{sh}$  origin:

$$C_p(\text{ErIG}) = C_{reg} + C_m + C_{sh} \quad (1)$$

The excess ferromagnetic heat capacity  $C_m=C_{Fe}+C_R$  is associated with the magnetic exchange interactions between cations distributed over iron and lanthanide sub-lattices (a), (d), (c). Here  $C_{Fe}$  corresponds to iron sub-lattices effects, and  $C_R$  - to lanthanide (c) contribution. So, the total heat capacity is represented as:

$$C_p(\text{ErIG}) = C_{reg} + C_{Fe} + C_R + C_{sh} \quad (2)$$

On the base of examination of magnetization functions  $M_i(T)$  of garnet sub-lattices [1,2], electronic structures of lanthanide ions [1-4] and theoretical evaluations given in [2-4], some reliable assumptions can be stated. (i) - because of very weak exchange interactions between lanthanide ions, the magnetic order in rare-earth sub-lattice -c abruptly diminishes below  $\sim 100 - 150$  K causing s. c. "low temperature heat capacity anomaly" with critical temperature at  $T_1 < 100$ K; (ii) - above  $T_1$  up to ferromagnetic Curie point ( $T_c < 565$ K) only iron (a) and (d) sub-lattices are responsible for total magnetization of RIG; (iii) - within 0-200K the value of  $C_{Fe}$  in eq.2 is expected to be negligible, because the magnetic moments of iron sub-lattices are very weak function of temperature in this region; (iv) - because of isomorphous crystal structure and almost equal volumetric characteristics, the regular part of heat capacity  $C_{reg}$  negligibly vary through the series of rare-earth iron garnets; (v) - neither Schottky  $C_{sh}$ , nor the low-temperature  $C_R$  components are expected for LuIG with diamagnetic Lu(III) ion in  $^6S_{1/2}$  ground state. Therefore, the heat capacity can be represented as:

$$C_p(\text{LuIG}) = C_{reg} + C_{Fe} \quad (3)$$

Our low temperature investigation shows that the experimental heat capacity curve of ErIG (Figure 1) smoothly varies with temperature and neither phase transitions, nor obvious anomalies with sharp peak of singularity are observed. However, the type of magnetic structure of ErIG indicates that in the region  $T < 200$ K both magnetic increments  $-C_R$  and  $C_{sh}$  - should be expected. In order to reveal these excess magnetic contributions and to resolve them from total measured heat capacity  $C_p$  it have been used the method, detail description of which is given in our previous publication [14]. Based on the assumptions (i-v) named above, the resolution of magnetic excess heat capacity  $C_{ex}$  of erbium iron garnet at low temperatures was performed by using the heat capacity of lutetium iron garnet LuIG [14,18] as baseline, because neither  $C_R$  nor  $C_{sh}$  are inherent to this garnet with diamagnetic Lu(III) and besides the difference between the values of  $C_{reg}$  contributions of these two garnets are negligible. Hence, the magnetic excess molar heat capacity of ErIG is estimated as:

$$C_{ex} = C(\text{ErIG}) - C(\text{LuIG}) = C_R + C_{sh} \quad (4)$$

The corresponding curve is illustrating in figure 3 and in table 4.

The obtained excess heat capacity can be clearly associated with the sum of two magnetic contributions:  $C_R$  - the "low-temperature anomaly" which coincides with sharp decreasing of magnetic ordering in lanthanide sub-lattices, and  $C_{sh}$  - Schottky anomaly which is related to the thermal population of electrons on the excited Stark levels. The curve on figure 3 shows a broad peak near 35K where the value of  $C_{ex}$  reaches to  $\sim 23$  J/K.mol. At present we cannot indicate the reliable way of separation these two magnetic contributions  $C_R$  and  $C_{sh}$  from each other and therefore no attempt has been made to estimate the thermodynamic characteristics - the excess enthalpy or entropy - for these two overlapping anomalies. Nevertheless, taking into account that in the same temperature region the magnetization function of erbium sub-lattice decreases most intensively [1,2], and that the value of Schottky contribution is expected to be





smaller than  $C_R$  [2-4], the peak observed at  $T_1=35K$  in any case can be associated with the temperature of the “low-temperature” transition and a large plateau above this temperature - with Schottky contribution.

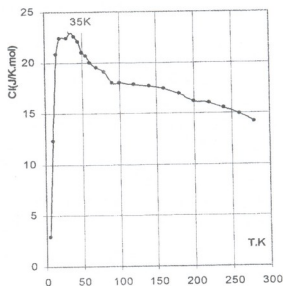


Figure 3. Low-temperature heat capacity anomaly  $C_l = C_R + C_{sh}$

Another anomalous area is observed on DSC curve, which extends in the broad temperature interval from about 250 - 300K up to ~650K with maximum at Curie point  $T_c=543K$ . This lambda-shaped heat capacity curve is associated with second-order ferromagnetic-paramagnetic transition of erbium iron garnet and is illustrated in figure 2, curve 1.

The excess ferromagnetic heat capacity was resolved by using the method, given in our previous work [17]. The baseline curve over transition region has been determined from the dependence of magnetic energy (and hence, the magnetic heat capacity) against magnetic moments of sub-lattices  $M_i$  [1-4] and is shown by curve 3 on figure 2. The excess ferromagnetic heat capacity is plotted against temperature and is enlarged in the lower (2) curve. It is evident that this curve can be divided in two parts - below and above Curie temperature  $T_c=543K$ . The curve below  $T_c$  corresponds to the energy of long-range magnetic exchange interactions, and the “tale” above  $T_c$  - to the energy of short-range magnetic ordering. The values of ferromagnetic contribution of heat capacity are given in table 3, and these data have been used to calculate the values of the integral functions – the ferromagnetic enthalpy and entropy – which are found to be:  $H_m= 7000 (\pm 500)$  J/mol and  $S_m = 14.5 (\pm 1.3)$  J/K.mol. The energetic characteristics of the short magnetic exchange interactions are:  $H_s = 1150 (\pm 15)$  J/mol and  $S_s = 2.3 (\pm 0.3)$  J/K.mol.

Table 3. Low-temperature magnetic heat capacity anomaly for erbium-iron garnet  $C_l = C_R + C_{sh}$  (J/K.mol)

T.K	$C_l$	T.K	$C_l$	T.K	$C_l$	T.K	$C_l$
5	2.90	40	22.6	90	18.0	220	16.0
10	12.37	45	22.1	100	18.0	240	15.5
15	20.85	50	21.0	120	17.8	260	14.9
20	22.4	55	20.7	140	17.7	280	14.2
25	21.4	60	20.0	160	17.4	300	17.0
30	22.4	70	19.5	180	16.9		
35	23.0	80	19.1	200	16.2		

Table 4. Ferromagnetic heat capacity of erbium-iron garnet  $C_m$ (J/K.mol)

T.K	300	350	400	425	450	475	500	525	543 (Tc)	600	650
$C_m$	8.0	10.6	14.8	17.0	23.3	29.7	33.9	53.0	76.0	5.0	2.0

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *S.Krupicka*. Physik der ferrite und der verwandten magnetischen oxides, Academia,Prag,1973, v.1,2.
2. *K.P.Belov, M.A.Belyanchikova, R.Z.Levitin and S.A.Nikitin*. Redkozemel'nie ferro-i antiferromagneti, Nauka, Moskow. 1965, p. 177-293
3. *K.P.Belov*. Ferrites in hard magnetic fields, "Nauka", Moskow. 1972, p. 1-188.
4. *K.P.Belov*. Rare-earth magnetics and their application, "Nauka", Moskow, 1980
5. *A.Henderson, D.Oor, H.Mayer, Y.Remeika*. Phys.Rev. 1969, v.185, №1, p. 1218-1229
6. *A.B.Harris and D.H.Mayer*. Phys.Rev. 1962, v127, №1, p. 101-118
7. *Kesler I.A., Corokin B.B., Tre't'akov I.D.* Russian J.Inorganic Chemistry, 1976, v12, №8, p.1607-1609
8. *S.C.Parada, K.T.Jacob and V.Vanugopal*. Solid State Sciences. 2002, v.4, №10, p. 1245-1255
9. *Gorbunov V.E., Gurevich V.M., Gavrichev K.C.* Adiabatic microcalorimeter with aneroid-type criostate, Russian J. Phys. Chem. 1982, v.56, №1, p. 235-237
10. *N.A.Landia*. Proceedings of Georgian Academy of Sciences. 1985, v.117, №3, p. 529-531
11. *Varazashvili V.S., Tsarakhov M.S., Chachanidze G.D.* J. Inorganic materials (Moscow, Russia), 1990, v.26, №2, p. 602-604
12. *Varazashvili V.S., Pavlenishvili T.A., Tsarakhov M.S., Khutishvili D.I., Chachanidze G.D.* J. Inorganic materials (Moscow, Russia), 1992, v.28, №9, p. 2029-2032
13. *Varazashvili V.S., Tsarakhov M.S., Mirianashvili T.B.* Russian J. Inorganic Chemistry, 1997, v.42, №4, p. 597-599
14. *Mirianashvili T.B., Pavlenishvili T.A., Varazashvili V.S., Tsarakhov M.S., and al.* J. Inorganic Materials, 1993, v.29, №6, p. 876-878.
15. *Mirianashvili T.B., Varazashvili V.S., Gavrichev K.S., Tsarakhov M.S., Tsagareishvili D.S.* J. of Physical Chemistry, 1993, v.67, №8, p 1721-1723
16. *Mirianashvili T.B., Varazashvili V.S., Tsarakhov M.S., Pavlenishvili T.A.* J. Inorganic chemistry (Russian) 1997, v.42, №6, p. 1026-1028
17. *Mirianashvili T.B., Varazashvili V.S., Tsarakhov M.S., and all.* Russian J. Inorganic Chemistry, 1997, v.42, №6, p. 926-929

მეზომისი ფერობრანატის თერმოდინამიკური თვისებები და მანტიური ფაზური  
ბარლაქმენბი

ვერა ვარაზაშვილი, მურმან ცარახოვი, თეიმურაზ ფავლენიშვილი, თამარ მირიანაშვილი,  
თენგიზ მაჩალაძე, მზია ხუნდაძე, ნანა ლუკვა  
რაფიელ ავლაძის არორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი  
რეზიუმე

ერბიუმის ფერობრანატის  $Er_3Fe_5O_{12}$  თბოტევადობა შესწავლილია 20-1300K ინტერვალში კალორიმეტრული მეთოდების გამოყენებით და დადგენილია ძირითადი საცნობარო ხასიათის თერმოდინამიკური ფუნქციები – ენთალპია, ენტროპია, გიბსის ენერგია. გამოვლენილია მანტიური ფაზური გარდაქმნები და ანომალიები: დაბალტემპერატურულ ანომალია მაქსიმუმით 35K-ზე, შოტკის ანომალია და ფერომანტიური გარდაქმნა კიურის ტემპერატურით 543K. მოცემულია ამ გარდაქმნების ენერგეტიკული მახასიათებლები – ენტროპია, ენთალპია.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ФЕРРОГРАНАТА ЭРБИЯ

В.С.Варазашвили, М.С.Царахов, Т.А.Павленишвили, Т.Б.Мирианашвили, Т.Е.Мачаладзе,  
М.Г.Хундадзе, Н.Г.Лежава

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

РЕЗЮМЕ

На основе калориметрического исследования функции теплоемкости феррита-граната эрбия  $Er_3Fe_5O_{12}$  представлены термодинамические функции – теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса – в области 20-1300K. Выявлены фазовые превращения и аномалии, вызванные изменением магнитного состояния: ферромагнитное превращение, «низкотемпературная аномалия» и эффект Шоттки, а также термические параметры превращений: температурные области, магнитная составляющие теплоемкости, энтропии и энтальпии.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $Ba_2(CH_3COO)_2 H_2[(CH_3COO)_3] H_2[(CH_3COO)_3]$ 

Г.В.Цинцадзе, Н.О.Енделадзе\*, А.Д.Чубинидзе\*, А.М.Мамулашвили

*Грузинский технический университет**\*Государственный университет Ак. Церетели, г. Кутаиси*

Кристаллическая структура решена анализом трехмерного распределения функций Патерсона с последующей локализацией неводородных атомов.

Съемки монокристаллов размерами  $(0,30 \times 0,20 \times 0,60)$  мм<sup>3</sup> проводились на автодифрактометре CAD-4-SDP – на  $M_0$  излучении (графитовый монохроматор). Всего зарегистрировано 4784 отражений, из которых для вычисления использовано 3258 единиц. Параметры элементарной ячейки изученного монокристалла  $a=7,408(2)$ ,  $b=12,726(2)$ ,  $c=14,817(5)$  Å;  $\alpha=90,64(2)$ ,  $\beta=102,63(8)$ ,  $\gamma=87,11(7)$  Å;  $V=1363(3)$  Å<sup>3</sup>; Пространственная группа –  $P \bar{1}$ ;  $z=2$ ;  $\rho_{\text{выч}}=1,835(7)$  гр/см<sup>3</sup>,  $R=3,8$ ;  $R_w=4,81$ .

Координатные и тепловые параметры структуры приведены в табл.1, а межатомные расстояния и углы в табл. 2. Следует отметить, что ввиду плохого качества монокристалла и его большого размера (кристаллы меньшего размера разлагались во время съемки), уточнение координатных и тепловых параметров структуры идет очень нестабильно. Это могло сказаться в отдельных случаях на величинах расстояния С-С в ацетатных группах.

На рис.1 приведена проекция структуры  $Ba_2(CH_3COO)_2 H_2[(CH_3COO)_3] H_2[(CH_3COO)_3]$  на плоскость (ouz). Интересным является тот факт, что в этом соединении существуют тримеры двух типов, образующиеся при помощи сильных водородных связей из ацетатных групп и молекул уксусной кислоты, которые распространяются в двух направлениях. Анализ межатомных расстояний С-О в карбоксильных группах (см.табл.2) ясно показывает, что каждый тример образуется из одной депротонированной ацетатной группы и двух молекул уксусной кислоты посредством сильных водородных связей. Соответствующие расстояния O...O в этих тримерах, равные 2,57Å(O82...O12), 2,57Å(O41...O11), 2,63Å(O71...O62) и 2,55Å(O61...O52) хорошо иллюстрируют этот вывод.

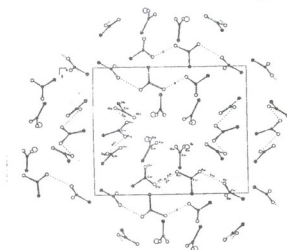


Рис.1. Проекция структуры  $Ba_2(CH_3COO)_2 H_2[(CH_3COO)_3] H_2[(CH_3COO)_3]$  на плоскость (ouz)

В то же время рассмотренные расстояния С-О в карбоксильных группах показывают, что в группировках ацетатных фрагментов Ас4, Ас5, Ас7 и Ас8 они более дифференцированы, чем в других, и эти группы являются молекулами уксусной кислоты.

Заметим, что нами изучены также кристаллические структуры гидроацетатов бария других составов [1, 2] в структурах которых не зафиксирована ацетатная группировка – тример.


 Таблица 1. Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и параметры анизотропных тепловых колебаний ( $\times 10^3$ ) в структуре  $\text{Ba}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 

Атом	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ba(1)	4800,7(7)	4366,6(4)	6512,7(4)	8,40(9)	3,62(3)	2,63(2)	-0,2(1)	3,29(6)	-0
Ba(2)	609,1(7)	3759,4(4)	3949,1(4)	8,64(9)	3,30(3)	2,96(2)	0,4(1)	3,58(7)	-0,18(5)
O(11)	-1103(10)	4150(7)	2117(5)	18(2)	9,8(7)	3,3(3)	8(2)	5,7(11)	1,7(9)
O(12)	3131(11)	5464(8)	2016(5)	21(2)	10,8(7)	4,0(3)	9(2)	11,1(10)	0,8(9)
O(21)	7019(9)	3778(6)	4083(5)	11(1)	5,4(5)	4,7(4)	1(1)	4,4(11)	1,2(8)
O(22)	4512(8)	3786(6)	4648(4)	10(1)	4,2(4)	3,1(3)	-1(1)	4,7(8)	-1,2(6)
O(31)	9061(9)	5937(5)	4143(4)	13(1)	3,9(4)	3,2(3)	-2(1)	5,4(9)	-7(6)
O(32)	11739(9)	5767(5)	3728(5)	10(1)	4,0(4)	5,7(4)	1(1)	8,4(10)	1(8)
O(41)	6863(10)	6197(6)	7368(5)	16(1)	7,6(5)	3,6(3)	-0,3(2)	2,2(11)	-4,5(8)
O(42)	8707(13)	6824(9)	8621(7)	18(2)	13,1(8)	5,0(4)	-0,0(2)	-1,6(13)	-7,6(10)
O(51)	5408(13)	7786(6)	3387(6)	26(2)	4,7(5)	6,3(5)	-0,1(2)	3,9(16)	-0,8(9)
O(52)	6736(13)	9245(7)	3975(7)	24(2)	5,5(5)	7,4(6)	-2(2)	-0,16(19)	-1,3(10)
O(61)	1395(12)	1746(6)	4636(6)	25(2)	3,8(4)	4,6(4)	0(2)	0,5(13)	1,0(8)
O(62)	185(15)	1742(6)	3162(6)	35(2)	4,1(4)	5,0(4)	-0(2)	1,0(17)	-1,1(8)
O(71)	-1177(17)	862(10)	2657(8)	31(2)	12,3(9)	8,1(6)	8(3)	3,8(22)	-4,8(14)
O(72)	500(24)	-122(18)	2494(12)	52(3)	30,7(19)	12,1(9)	46(4)	-18,7(28)	-22,2(19)
O(81)	2951(14)	6327(10)	1763(6)	24(3)	13,1(9)	4,4(4)	9(2)	0,9(14)	2,5(12)
O(82)	4942(17)	6850(11)	966(7)	42(3)	12,8(10)	7,0(5)	1193	14,9(17)	8,0(13)
C(11)	-1990(1)	4913(10)	1707(7)	12(2)	7,4(7)	3,2(4)	-3(2)	3(1)	0,3(11)
C(12)	166(2)	5203(16)	759(7)	39(4)	15,4(18)	5,2(6)	16(5)	20(2)	2,3(20)
C(21)	5840(2)	3295(7)	4387(6)	9(2)	4,1(6)	3,4(4)	-1(2)	5(1)	-0,1(10)
C(22)	5940(2)	2157(9)	4457(11)	25(3)	4,6(8)	1,1(9)	4(3)	18(2)	2,6(17)
C(31)	10300(1)	6286(7)	3758(6)	10(2)	3,8(5)	3,4(4)	-1(2)	5(1)	-0,6(9)
C(32)	9990(2)	7308(10)	3284(10)	23(2)	5,9(8)	9,7(6)	7(3)	20(2)	9,4(14)
C(41)	7080(2)	6677(9)	8107(8)	20(2)	5,6(7)	3,3(5)	1(2)	3(2)	-0,5(12)
C(42)	5560(2)	7190(17)	8449(10)	19(3)	15,8(14)	6,5(7)	5(3)	8(2)	-6,8(17)
C(51)	5670(2)	8709(9)	3323(9)	18(2)	5,2(18)	6,1(6)	-1(3)	6(2)	1,2(13)
C(52)	4820(2)	9343(13)	2502(11)	30(4)	9,0(10)	5,7(7)	-4(4)	2(3)	3,6(17)
C(61)	880(2)	1255(9)	3869(7)	210(2)	3,9(5)	4,8(5)	-0(2)	9(2)	-2,5(11)
C(62)	1150(3)	94(12)	3886(10)	43(4)	6,1(8)	5,9(7)	-1(3)	9(3)	-1,3(15)
C(71)	-1080(2)	116(14)	1261(11)	320(4)	10,9(12)	5,3(7)	6(4)	1(3)	-2,6(7)
C(72)	-2360(3)	-436(19)	483(17)	37(5)	16,7(21)	10,1(12)	8(6)	-1(4)	-9,0(25)
C(81)	3300(2)	6848(12)	1140(8)	35,1(3)	6,9(7)	3,0(6)	8(3)	-2(3)	0,1(14)
C(82)	1860(3)	7552(16)	550(13)	44(5)	9,0(9)	6,9(10)	7(4)	-12(4)	-0,1(20)
H(1)C(12)	-240(2)	581(12)	52(11)	6(3)					
H(2)C(12)	-60(2)	533(10)	76(9)	5(3)					
H(3)C(12)	-210(2)	465(14)	37(12)	8(4)					
H(1)C(22)	500(2)	187(12)	472(10)	5(3)					
H(2)C(22)	590(2)	183(12)	378(11)	6(3)					
H(3)C(22)	710(2)	195(14)	476(11)	7(3)					
H(1)C(32)	1,100(2)	747(9)	301(8)	3,2					
H(2)C(32)	890(2)	733(11)	283(9)	5(3)					
H(3)C(32)	990(2)	788(11)	378(9)	5(3)					
H(1)C(42)	600(2)	747(13)	902(10)	6(3)					
H(2)C(42)	490(2)	766(11)	803(10)	5(3)					
H(3)C(42)	460(2)	670(14)	846(11)	7(4)					
H(1)C(52)	510(2)	1001(12)	255(10)	6(3)					
H(2)C(52)	510(2)	904(10)	199(9)	5(3)					
H(3)C(52)	350(2)	926(9)	237(8)	3(2)					
H(1)C(62)	80(2)	-19(2)	331(10)	6(3)					
H(2)C(62)	24(2)	-7(11)	411(10)	6(3)					
H(3)C(62)	60(2)	-23(10)	427(9)	5(3)					





Таблица 2. Межатомные расстояния в структуре  $Ba_2(CH_3COO)_2H_2(CH_3COO)_3H_2(CH_3COO)_3$

Ba (1)-O(12)	2,736(9)	Ba (2)-O(11)	2,780(10)
-O(21)	2,758(11)		2,710(9)
-O(22)	2,815(8)	-O(22)	2,851(8)
-O(22)	3,042(9)	-O(31)	3,017(10)
O(31)	2,844(8)	-O(31)	2,806(8)
O(32)	2,677(9)	-O(32)	2,746(10)
-O(41)	2,927(10)	-O(41)	2,987(9)
-O(51)	2,754(14)	-O(61)	2,774(11)
-O(81)	2,868(11)	-O(62)	2,801(11)
<Ba-O>	2,823(11)	<Ba(2)-O>	2,833(8)
C (11)-C (12)	1,528(24)	C (41)-C (42)	1,474(27)
C (11)-O (11)	1,250(20)	C (41)-O (41)	1,228(17)
C (11)-O (12)	1,248(19)	C (41)-O (42)	1,290(19)
O (11)-O (12)	2,215(19)	O (41)-O (42)	2,200(14)
C (21)-C (22)	1,453(26)	C (51)-C (52)	1,483(28)
C (21)-O (21)	1,241(15)	C (51)-O (51)	1,202(21)
C (21)-O (22)	1,284(15)	C (51)-O (52)	1,299(20)
O (21)-O (22)	2,198(12)	O (51)-O (52)	2,196(18)
C (31)-C (32)	1,475(24)	C (61)-C (62)	1,488(27)
C (31)-O (31)	1,270(15)	C (61)-O (61)	1,276(18)
C (31)-O (32)	1,255(15)	C (61)-O (62)	1,231(19)
O (31)-O (32)	2,208(12)	O (61)-O (62)	2,172(15)
		O (52)-O (61)	2,550(16)
		O (61)-H*(1)	1,268(19)
		O (51)-H*(1)	1,291(196)
C (71)-C (72)	1,496(39)		
C (71)-O (72)	1,271(28)		
C (71)-O (72)	1,184(29)		
O (71)-O (72)	2,140(28)		
C (81)-C (82)	1,512(32)		
C (81)-O (81)	1,217(23)		
C (81)-O (81)	1,299(25)		
C (81)-O (82)	2,196(25)		
O (62)-O (71)	2,630(19)		
O (12)-O (82)	2,565(21)		
O (11)-O (42)	2,575(17)		

Валентные углы в структуре  $Ba_2(CH_3COO)_2H_2(CH_3COO)_3H_2(CH_3COO)_3$

O(11)-C(11)-O(12)	125(1)	O(41)-C(41)-O(42)	122(1)	O(71)-C(71)-O(72)	121(2)
O(11)-C(11)-C(12)	118(2)	O(41)-C(41)-C(42)	123(2)	O(71)-C(71)-C(72)	117(3)
O(12)-C(11)-C(12)	117(2)	O(42)-C(41)-C(42)	115(2)	O(72)-C(71)-C(72)	122(3)
O(21)-C(21)-O(22)	121(1)	O(51)-C(51)-O(52)	123(1)	O(81)-C(81)-C(82)	121(2)
O(21)-C(21)-C(22)	120(1)	O(51)-C(51)-C(52)	123(2)	O(81)-C(81)-C(82)	123(3)
O(22)-C(21)-C(22)	119(1)	O(52)-C(51)-C(52)	114(2)	O(82)-C(81)-C(82)	117(2)
O(31)-C(31)-O(32)	122(1)	O(61)-C(61)-O(62)	120(1)	O(952)-H*-O(61)	170(1)
O(31)-C(31)-C(32)	119(1)	O(61)-C(61)-C(62)	117(2)		
O(32)-C(31)-C(32)	118(1)	O(62)-C(61)-C(62)	123(1)		

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Циццадзе Г.В., Ендელაძე Н.О., Чубინიძე А.Д.* Структура моногидрата гидроацетата бария -  $Ba_2(OH_2)(CH_3COO)H[(CH_3COO)_2]$  Georgian Engineering news, N2, 2006, стр.230.
2. *Циццадзе Г.В., Ендელაძე Н.О., Чубინიძე А.Д.* Строение пептагидрата гидроацетата бария -  $BaH(CH_3COO)_3 \cdot 5H_2O$ , Georgian Engineering news, N2, 2006, стр.233.

ბარიუმის ჰიდრობაზიტატის  $Ba_2(CH_3COO)_2H_2[(CH_3COO)_3H_2[(CH_3COO)_3]$  კრისტალური  
სტრუქტურა

გივი ცინცაძე, ნაირა ენდელაძე, ალექო ჩუბინიძე, აივენგო მამულაშვილი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

\*კ. წერეთელის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქ. ქუთაისი

## რეზიუმე

შესწავლილია ბარიუმის ჰიდრობაზიტატის -  $Ba_2(CH_3COO)_2H_2[(CH_3COO)_3H_2[(CH_3COO)_3]$  კრისტალური სტრუქტურა - ავტოდიფრაქტომეტრულ კომპლექსზე CAD-4-SDP. სამუშაოს ტექნიკური ნაწილი შესრულებულია ს/გ "ირეა"-ში (ქ. მოსკოვი). კრისტალები ტრიკლინურია პარამეტრებით:  $a=7,408(2)$ ,  $b=12,726(2)$ ,  $c=14,817(5)\text{\AA}$ ;  $\alpha=90,64(2)$ ,  $\beta=102,63(8)$ ,  $\gamma=87,11(7)^\circ$ ;  $\rho_{\text{გამით}}=1,835(7)$  გრ/სმ<sup>3</sup>;  $z=2$ ; სივრცითი ჯგუფი  $P\bar{1}$ ; რეგისტრირებულია 4784 რეფლექსი, რომელთაგან გამოყენებულია - 3258;  $R=3,8$ ;  $R_w=4,8$ .

## CRYSTAL STRUCTURE OF BARIUM HYDROACETATE -

 $Ba_2(CH_3COO)_2H_2[(CH_3COO)_3H_2[(CH_3COO)_3]$ 

Givi Tsintsadze, Naira Endeladze, Aleko Chubinidze, Aivengo Mamulashvili  
Georgian technical University

\*State university Tsereteli A. city Kutaisi

## SUMMARY

Barium hydroacetate -  $Ba_2(CH_3COO)_2H_2[(CH_3COO)_3H_2[(CH_3COO)_3]$ , crystal structure was determined on CAD-4-SDP diffractometer. Technical part of analysis has been carried out in IREA (Moscow). Barium hydroacetate is triclinic crystal with following parameters:  $a=7,408(2)$ ,  $b=12,726(2)$ ,  $c=14,817(5)\text{\AA}$ ;  $\alpha=90,64(2)$ ,  $\beta=102,63(8)$ ,  $\gamma=87,11(7)^\circ$ ;  $\rho_{\text{calc}}=1,835(7)$  g/sm<sup>3</sup>;  $z=2$ ; space group  $P\bar{1}$ ; It is registered 4784 reflexes, used - 3258;  $R=3,8$ ;  $R_w=4,8$ .



## ЦЕОЛИТЫ В ПРОЦЕССАХ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Т.Г.Андроникашвили, Т.Н.Кордзахия, Л.Г.Эприкашвили, И.М.Рубашвили, М.А.Дзаганя  
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

Рассмотрены некоторые аспекты использования в практике обезвоживания органических растворителей и нефтепродуктов как синтетических, так и природных цеолитов. Обзор исследований по использованию цеолитов в процессах жидкофазной осушки различных нефтепродуктов показал целесообразность и перспективность их использования.

Одним из основных назначений цеолитов является осушка жидких сред, причём по ряду показателей они выгодно отличаются от других адсорбентов. Обычно, в практике обезвоживания используются как синтетические, так и природные цеолиты [1,2].

В одной из первых работ, опубликованной в научной прессе бывшего Советского Союза, приведены данные по адсорбционному обезвоживанию ацетона синтетическим цеолитом типа NaA [3]. Эксперимент был выполнен в лабораторных условиях. Ацетон из напорного бака самотёком поступал в адсорбер, заполненный гранулами цеолита NaA и проходил через слой снизу вверх, проскоковая концентрация в первый момент времени соответствовала содержанию воды в ацетоне 0.02-0.03%. Время защитного действия до проскока воды в ацетоне – 0.05%, при линейной скорости потока 0.7 см/мин составило 45-50 часов. Регенерация слоя сорбента вначале осуществлялась продувкой азотом в течение 2 часов без подогрева, а затем нагревом до температуры 300°C. Общее время регенерации составляло 26 часов.

Авторами работы [4] показана возможность использования цеолитов типа KA-3M и Н-морденита производства Горьковской опытной базы ВНИИП (бывший Советский Союз) для глубокой осушки хлорорганических растворителей (дихлорэтана и трихлорэтилена). Опыты проводились на пилотной установке. В адсорбер диаметром 32мм, загружались гранулы цеолита KA, зернением ~ 4мм и гранулы цеолита Н-морденита, зернением ~ 2мм, максимальная высота слоя 1200мм. Опыты проводились до достижения на выходе из адсорбера концентрации влаги равной исходной. Исходная концентрация влаги для трихлорэтилена колебалась в пределах 0.285±0.329 г/л, а для дихлорэтана составляла 1.697 г/л. Адсорбенты предварительно кондиционировались в течение 7-10 циклов регенерации. Регенерация заключалась в сушке остаточных растворителей увлажнённым воздухом при комнатной температуре, с последующим медленным нагреванием до 100-150°C и дальнейшим нагреванием в течение 6 часов при температуре 350°C, в потоке сухого воздуха (точка росы -60±70°) для полного удаления влаги из адсорбента. Следует отметить, что при регенерации Н-морденита, который характеризуется более широкими порами чем цеолит KA, имеет место адсорбция в нём молекул растворителя. Исходя из этого, стадия десорбции этого цеолита требует большего времени и сопровождается выделением хлористого водорода, за счёт каталитического разложения, причём это в большей степени наблюдается в случае дихлорэтана, чем трихлорэтилена. Установлено, что в течение 4000 час. работы оба цеолита выдерживают до 50 циклов регенерации без существенной потери динамической активности. Найдено, что по своим динамическим показателям цеолит KA превосходит Н-морденит. Так, при исходной концентрации влаги в трихлорэтилене 0,326 г/л, динамическая адсорбционная активность в случае KA равна 0,125 г/см<sup>3</sup>, а для Н-морденита 0,06·10<sup>-3</sup> г/см<sup>3</sup>. Время защитного действия при одинаковых размерах адсорбера и скорости и подачи растворителя для цеолита KA приблизительно в 1,5 раза больше, чем для Н-морденита. Оба растворителя на молекулярных ситах KA и Н-мордените могут быть осушены до остаточной влажности 0,001% вес. при скорости 0,56 л/час·см<sup>2</sup>. Устойчивость адсорбционных свойств цеолита KA при большом числе циклов работы позволяет рекомендовать его для осушки хлорорганических растворителей.

В работе [5] показано, что для глубокой осушки индивидуальных углеводородов следует правильно подбирать определённые марки синтетических цеолитов. Так, для осушки изопентана и изопрена возможно применение любой формы цеолитов типа A, при осушке пиперилена нельзя пользоваться цеолитом CaA, а для осушки дивинила и винилацетилена могут быть использованы



только цеолиты типа KA. Такой подбор авторы связывают с возможностью проникновения углеводородов в полости цеолитов в процессе их осушки, что может способствовать их полимеризации и ухудшению динамических показателей адсорбентов, т.е. понижению их осушающей способности и сокращению сроков (длительности) их использования в промышленном масштабе.

Молекулярно-ситовой фактор цеолитов, в основном, определяет эффективность процесса обезвоживания индивидуальных углеводородов. Это подтверждается на примере использования цеолита NaA в процессе глубокой жидкофазной осушки изопрена в динамических условиях при просоковой концентрации воды  $1,0 \cdot 10^{-4}$ % вес. При исходной концентрации воды в изопрене 0,03% вес., динамическая адсорбционная активность цеолита равна 18,5 г/100 г, а при исходной концентрации воды в продукте 0,003% вес. - 14 г/100 г. Таким образом, глубокая осушка изопрена достигается даже при большой скорости осушаемого потока (10-20 л/л\*час).

В работах [6,7] приведены сравнительные данные по использованию природных цеолитов – клиноптилолитсодержащих туфов различных месторождений бывшего Советского Союза и промышленного синтетического цеолита типа NaA в процессе осушки таких органических растворителей, как четырёххлористый углерод, гексан, циклогексан, бензол, пропанол, изопропанол, бутанол. Эксперимент проводился в лабораторных условиях. Жидкость с известной начальной концентрацией влаги, подавалась в адсорбер диаметром 2см, высота слоя адсорбента менялась в пределах 0,5-20см. Расход жидкости поддерживался постоянным и составлял 8 л/мин [6]. В более поздней работе [7] была использована укрупнённая лабораторная установка с диаметром адсорбера 5,1см и высотой слоя цеолита в адсорбере равной 50см. Адсорбент, загруженный в адсорбер, подвергался термической регенерации продувкой сухим воздухом (точка росы  $-70^{\circ}\text{C}$ ) в течении 4 часов. Температура регенерации клиноптилолита была  $200^{\circ}\text{C}$ , а температура регенерации синтетического цеолита NaA без связующего -  $400^{\circ}\text{C}$ . Результаты определения минимально достигаемой в динамическом процессе концентрации воды в различных растворителях при использовании клиноптилолитов различных месторождений бывшего Советского Союза и синтетического цеолита NaA приведены в таблице 1.

Таблица 1. Минимальная концентрация воды в растворителях ( $\text{C} \cdot 10^{-4}$  вес.%) при осушке их клиноптилолитом различных месторождений и цеолитом NaA.

Растворитель	Клиноптилолит /месторождение				NaA без связующего, производства ГОБВНИИИД (б.Советский Союз)
	Дзегви Грузия	Хекордзула Грузия	Ай-Даг Азербайджан	Сокирница Украина	
Четырёххлористый углерод	6	4	6	8	3
Гексан	5	5	6	7	3
Циклогексан	8	10	10	13	4
Бензол	12	12	13	16	8
Пропанол	18	20	20	25	10
Изопропанол	15	20	21	28	12
Бутанол	15	18	19	25	10

Клиноптилолиты практически обеспечивают одинаковую осушку вышеприведённых углеводородов, но в два раза уступают синтетическим цеолитам, и, прежде всего, цеолитам без связующего, по величине предельной ёмкости, причём, в большей степени это касается клиноптилолитсодержащих туфов месторождений Закарпатья (Украина). Вместе с тем, данные опытов [6,7] показывают, что клиноптилолиты могут обеспечить поглощение воды из органических растворителей в области концентрации менее  $1 \cdot 10^{-2}$ % вес и, следовательно, могут быть использованы для процесса глубокой осушки в динамических условиях.

Рядом исследований показана целесообразность использования цеолитов для осушки различных нефтепродуктов.

Работа [8] посвящена исследованиям жидкофазной осушки олефиновых и олефиноароматических углеводородных смесей с содержанием углерода в молекуле от 6 до 10 атомов, предельное содержание воды в смесях составляло 0,1-0,15% вес. Для исследования применялись





синтетические цеолиты типа А и Х как в гранулированном виде, так и мелкодисперсные кристаллические порошки.

Наилучшим осушителем углеводородных смесей оказался цеолит NaA, что обусловлено сочетанием двух факторов: полярностью адсорбируемого вещества и наличием молекулярно-ситового эффекта у этого цеолита.

Исследования проводились в динамических условиях на адсорбционной колонке с внутренним диаметром 18 мм и высотой слоя цеолита 800мм, смесь подавалась в адсорбер снизу вверх. Глубина осушки зависит от скорости подачи жидкости, наиболее эффективная осушка была достигнута, при скоростях потока не более 0,5 литров/час·см<sup>2</sup>. После отработки цеолита осуществлялась отмывка паров углеводородов азотом, воздухом или вакуумированием с дальнейшей дегидратацией адсорбента.

Показано, что после 85 циклов сорбции-десорбции влаги, снижение адсорбционной активности цеолита не наблюдалось, кроме того, не происходит изменение химического состава осушаемой смеси.

Вышеприведённые результаты были подтверждены опытами, проведёнными на пилотной установке (внутренний диаметр адсорбера – 51мм, высота слоя адсорбента – 2000мм).

На основании лабораторных опытов [5] была разработана принципиальная схема промышленной осушки с помощью синтетических цеолитов NaA, так называемой головки стабилизации нефти, представляющей собой смесь C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> алканов, непредельных и ароматических углеводородов, в том числе высококипящих C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, причём в значительном количестве [9].

В блоках осушки были установлены адсорберы диаметром 2,6м, высотой 10м, при высоте слоя цеолита 8м. В адсорберы было загружено по 40м<sup>3</sup> цеолита. Осушаемое сырьё подавалось в адсорбер снизу вверх в жидкой фазе под давлением около 20 атм и температуре не выше 50<sup>0</sup>С, с линейной скоростью 0,5-0,8 10<sup>-2</sup> м/сек.

Регенерацию и первичную активацию цеолита осуществляли в потоке нагретой до 350<sup>0</sup>С этанпропановой фракции с точкой росы –35<sup>0</sup>С. Показателем завершения регенерации служило выравнивание температуры и точки росы газа до и после адсорбера. Производственные испытания, проведённые в течении полугода, показали, что при осушке широких углеводородных фракций, глубина осушки в зависимости от исходной концентрации воды, колеблется в пределах 4-8 10<sup>-3</sup> вес.%, причём динамическая активность цеолита составляет в среднем 6,1-6,8 г/100г, что выше чем активность, принятая в проекте (5 г/100г). Для нормального функционирования современных газоперерабатывающих заводов, большое значение имеет тщательная осушка жидкого сырья. Наличие в жидком сырье растворённой и эмульсионной влаги может приводить к серьёзным нарушениям технологического режима. Российскими учёными показана целесообразность замены в процессах осушки лёгких конденсатов, производимых на газоперерабатывающих заводах, синтетических адсорбентов на клиноптилолитсодержащие туфы [10-12].

Предварительно проведёнными лабораторными опытами показано, что в процессах осушки клиноптилолит имеет больший коэффициент защитного действия слоя, чем активный оксид алюминия А-1 и более высокую адсорбционную ёмкость (4,8 г/100г против 3,5 г/100г для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Кроме того, адсорбируемость молекул воды в значительной степени превосходит адсорбируемость среды. В экспериментах, выполненных на опытной установке, установлена стабильность адсорбционных свойств клиноптилолита при многократном повторении циклов адсорбции и регенерации.

Промышленные испытания по возможности применения клиноптилолитсодержащих туфов для осушки жидких углеводородов были проведены на газоперерабатывающих заводах: Белорусском, Пермском, Гнединцевском, Сургутском (заводы бывшего Советского Союза).

Первые испытания клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзевги (Грузия) в промышленных условиях были проведены в 1979г на Белорусском ГПЗ [10,11]. Осушку жидких углеводородов проводили на двух поочерёдно работающих адсорберах. Диаметр аппарата 1м, высота 4м. Температура адсорбции 28-35<sup>0</sup>С, давление 3,7МПа, время регенерации – 8ч. Поток осушаемых углеводородов подавался в адсорбер снизу вверх. Второй адсорбер подвергался регенерации, которая состояла из следующих этапов: отдувка жидкости из аппарата – 2 часа; термогазовой дегидратации цеолита – 4 часа и охлаждение – 2 часа. Отдувку производили холодным газом с давлением 4 МПа сверху – вниз. Регенерация происходила при температуре 250-280<sup>0</sup>С и

давлении 2,4 Мпа тем же газом, что и отдувка. Влажность жидкого сырья при осушке снижалась с 0,05%мас. до 0,0008%мас. Производительность по осушаемому сырью составляла 15т/час [10].

Осушка жидких углеводородов была внедрена на Гведицеском ГПЗ. Осушка конденсата силикагелем, предусмотренная проектом завода, оказалась не эффективной, из-за разрушения адсорбента капельной влагой, заносимой конденсатом. Поэтому в адсорберы вместо силикагеля были загружены природные цеолиты – клиноптилолитосодержащие туфы месторождения Дзевги (Грузия) с размером частиц 3-6мм и насыпной массой 890 кг/м<sup>3</sup>. Содержание кристаллической фазы цеолита в туфе составляло 85-90%. Перед загрузкой в адсорберы цеолит очищали от пыли, глины и промывали водой. Такая предварительная подготовка обеспечивала осушку конденсата до влагосодержания 0,0008%. Поток конденсата, предназначенный для осушки, подавался в адсорбер снизу вверх. Режим адсорбции: давление 3,0-3,3 МПа, температура – 30-35<sup>0</sup>С, производительность адсорбера по сырью 10-12т/ч.

Второй адсорбер в этот же период времени находился в цикле регенерации, которая осуществлялась потоком сухого газа. Режим регенерации: давление 0,5-0,7МПа, температура на входе в адсорбер 200-220<sup>0</sup>С, на выходе из адсорбера 180-200<sup>0</sup>С. По проекту, максимальное время работы сорбента без замены 12 мес. Испытания показали, что после 3 и 12 мес. эксплуатации сорбента, глубина осушки продукта удовлетворяет требованиям технологии, предусмотренной для ГПЗ. За 12 месяцев работы адсорбционная ёмкость клиноптилолита снизилась с 4,7 до 4,15 г/100г, т.е. на 12%, в то время как активность синтетических цеолитов, в процессе многоциклового работы, снижается за такой же срок на 20-25%. На 19-ый месяц работы динамическая активность клиноптилолита снизилась в значительной степени (до 2,0 г/100г).

На Сургутском ГПЗ клиноптилолит использовался в комбинации со слоем синтетического цеолита. Слой клиноптилолита загружался в адсорбер в количестве 70-74% от общей высоты загрузки, верхняя часть колонки заполнялась синтетическим цеолитом (25-30%). Осушка производилась при давлении 5.6-5.8 МПа и температуре 30-40<sup>0</sup>С. Регенерация осуществлялась термозовым способом при температуре 300<sup>0</sup>С и давлении 5.5 МПа.

Эксплуатация установки показала, что комбинированный слой работает устойчиво и надёжно обеспечивает осушку (до точки росы – 80-85<sup>0</sup>С). В течении одного года эксплуатационная активность комбинированного слоя по воде практически не снизилась [12]. Таким образом, эксперименты, проведённые на газоперерабатывающих заводах бывшего Советского Союза, показали большую перспективность использования клиноптилолитосодержащих туфов для глубокой осушки углеводородных конденсатов.

Клиноптилолитосодержащий туф месторождения Ай-Даг (Азербайджан), также успешно был использован для обезвоживания смесей жидких углеводородов [13]. Так, в производстве сульфанола, в качестве сырья используются n-парафины (C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> с температурой кипения 493-523 К). Содержание влаги в составе сырья отрицательно влияет на ход реакции, так как при хлорировании n-парафинов, при наличии влаги, имеет место образование NaClO<sub>3</sub>, в результате чего происходит сгорание n-парафина, что, в конечном итоге, приводит к потере продукта.

Найдено, что с уменьшением размера частиц клиноптилолита, возрастает адсорбционная способность по отношению к молекулам воды, но одновременно возрастает гидравлическое сопротивление слоя по отношению к жидким углеводородам. Оптимальной фракцией при осушке смеси n-парафинов является зернение клиноптилолита 3-5 мм. Показано, что 10 циклов адсорбции-десорбции жидких углеводородов, практически не влияют на изменение адсорбционной способности цеолита. Вышеуказанный природный цеолит рекомендован к промышленным испытаниям в процессах обезвоживания жидких углеводородов.

В настоящее время во многих производствах в качестве исходного сырья используются ароматические углеводороды, в частности пара-ксилол, на основе которого базируется приготовление высокопрочного полиэфирного волокна типа лавсан. Отбор пара-ксилола осуществляется из смеси его изомеров, при этом содержание в нём влаги не должно превышать 0,001%. Однако, на действующих установках, оно выше на порядок и более -от 0.03 до 0.05%. Поэтому ксилольную фракцию необходимо подвергать глубокой осушке.

Для глубокой осушки обычно используют цеолиты. В работах, проведённых в период 1974-80гг., исследован процесс глубокой осушки ксилольной фракции как с помощью синтетических, так и природных цеолитов [14-16]. Работы были выполнены как в лабораторных, так и в опытно-



промышленных условиях. Жидкофазной осушке подвергалась ксилольная фракция, в состав которой входили: толуол – 1,4%мас; этилбензол – 23,2%мас; мета-ксилол – 51,8%мас; пара-ксилол – 20,2%мас; орто-ксилол – 2,4%мас; вода – 0,2±0,07%мас. Из природных цеолитов использовался клиноптилолитосодержащий туф месторождения Хекордзула (Грузия) зернением 2-3мм и синтетические цеолиты типа NaA, CaA и NaX. Образцы цеолитов подвергались термической активации при температуре 425<sup>0</sup>С в течении 5 часов, сырьё на осушку подавалось со скоростью 15мл/мин. Результаты осушки ксилольной фракции, выполненные в лабораторных условиях, приведены в таблице 2.

Также были проведены исследования по осушке ксилольной фракции в опытно-промышленных условиях на пилотной установке, состоящей из четырёх адсорберов диаметром 5,6см и 16,3см, высотой слоя от 100 до 300см [16]. В качестве осушителя использовался только клиноптилолитосодержащий туф, который отличается лучшей обезвоживающей способностью, чем синтетические цеолиты [14]. Пилотная установка была смонтирована на Новокуйбышевском нефтеперерабатывающем заводе и осушке подвергалась ксилольная фракция непосредственно из промышленного потока.

Как следует из результатов проведённого эксперимента (таблица 3), увеличение высоты слоя адсорбента до 300см в адсорбере диаметром 5,16см, заполненном 4,7кг цеолита, позволило получить 13,5л глубокоосушённого продукта. Динамическая активность до «проскока» по влаге 0,001%мас. равна 0,2%мас. При осушке ксилольной фракции в адсорбере диаметром 16,3см, загруженном 15,6кг клиноптилолита и высоте слоя 100см, получено 108,2л глубокоосушённого продукта. Динамическая активность до «проскока» по влаге 0,001%мас. составила 0,73%мас.

Таблица 2. Результаты осушки ксилольной фракции различными цеолитами

Показатель	Цеолиты			
	NaA	CaA	NaX	Клиноит.
Объём продукта, осушённого до «проскока» (0.02%вес.),мл	700	1000	1800	8200
Динамическая активность цеолита до «проскока» (0.02%вес.) по влаге %вес.	0.84	1.04	1.44	7.12
Объём продукта, осушённого до исчерпания адсорбционных свойств адсорбента, мл	4800	4000	8300	12800
Полная динамическая активность по влаге, %вес.	2.5	2.73	3.9	8.3
Высота слоя цеолита, мм	80	80	100	83
Длина зоны массопередачи, мм	64	58	42	30

Таблица 3. Результаты осушки ксилольной фракции клиноптилолитом в опытно-промышленных условиях

Наименование	Диаметр адсорбера,см			
	5.16		16.3	
Высота слоя, см	100	200	300	100
Вес цеолита, кг	1.56	3.12	4.68	15.6
Линейная скорость потока, рассчитанная на свободное сечение адсорбера, см/мин	4.5	4.5	4.5	4.5
Содержание влаги в сырьё, %масс.	0.07	0.07	0.07	0.04
Минимальная содержание влаги в осушённом продукте, %масс.	0.007	0.004	0.001	0.001
Количество продукта с содержанием влаги 0.001%масс., л	-	-	13.5	108.2
Динамическая активность цеолита до «проскока» по влаге 0.001%масс., %масс.	-	-	0.20	0.73

Установлено, что процесс десорбции компонентов после осушки ксилольной фракции в жидкой фазе включает две стадии. На первой стадии наблюдается удаление углеводородов с поверхности гранул и десорбция их из вторичных пор. Вторая стадия протекает при повышенных температурах (250<sup>0</sup>С и продолжительности 5часов) и соответствует десорбции углеводородов из вторичных пор и удалению влаги из первичных пор клиноптилолита [15]. Предложенная методика обезвоживания позволяет осуществить многоцикловое использование клиноптилолитосодержащих туфов.

Многоцикловые испытания показали, что заметное снижение динамической активности клиноптилолита в процессе осушки ксилольной фракции имеет место в течение первых 4-5циклов



ადსორბიცი-დესორბიცი ს 9,3 до 7,2% масс, а затем динамическая активность стабилизировалась на уровне 77% от начальной. Содержание «кокса» на цеолите после пяти циклов возросло с 0,18 до 0,46% вес. Дальнейшее увеличение циклов работы не вызывает значительного увеличения «коксования» и практически не влияет на величину динамической активности клиноптилолита.

Таким образом, суммируя полученные результаты, можно сделать к заключение о перспективности использования цеолитов, как синтетических, так и природных для обезвоживания жидких сред органического происхождения.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Изд. Химия, Москва, 1984, 592с.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Фелизова Л.Д. Природные цеолиты. Изд. Химия, 1985, 224с.
3. Салюков А.Н., Эндюсюкин П.Н., Мазин В.Н., Широков В.Г. В сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение – Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам, Ленинград, 1964, Изд. Наука, М-Л, 1965, с.308-309.
4. Пестунович Н.А., Бибина В.Д., Казачкова Г.Г. В сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Труды III Всесоюзного совещания по адсорбентам. Ленинград, 1969, Изд. Наука Ленинград, 1971, с.236-239.
5. Виноградова В.С., Кофман Л.С. В сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение – Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам, Ленинград, 1964, Изд. Наука, М-Л, 1965, с.259-268.
6. Павлиашвили В.М., Малкин Л.Ш., Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Известия АН Груз.ССР, сер.хим., 1978, т.4, №2, с.141-146.
7. Цицишвили Г.В., Павлиашвили В.М. Известия АН Груз.ССР, сер.хим., 1981, т.7, №2, с.167-170.
8. Александрова Г.Я., Гольдин Г.С., Шор Г.С. В сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение – Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам, Ленинград, 1964, Изд. Наука, М-Л, 1965, с.310-311.
9. Вернов П.В., Виноградова В.С., Кофман Л.С., Корнилова Н.С., Мангушев Ф.А., Перлин Л.Я. В сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Труды III Всесоюзного совещания по адсорбентам. Ленинград, 1969, Изд. Наука Ленинград, 1971, с.205-209.
10. Плузжников Г.С., Лейшкова Е.Е., Цыбулевский А.М., Горобинская В.И., Брещенко Е.М., Андроникашвили Т.Г., Уротадзе С.Л., Кельцев Н.В. В сб. Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Труды конференции по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси, 1981, Изд. Мецниереба, Тбилиси, 1985, с.316-320.
11. Брещенко Е.М., Плузжников Г.С., Клишник А.В., Саранов Р.Ш., Янгуркин Е.Г. Нефтяное хозяйство, 1985, №12, с.47-50.
12. Слепцов Ю.С., Плузжников Г.С., Брещенко Е.М., Чуракаев А.М., Клишник А.В. В сб. Добыча, переработка и применение природных цеолитов. Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по добыче, переработке и применению природных цеолитов. Гори, 1986, Изд. Сакартвело, 1989, с.177-181.
13. Аннашвиев М.Х., Зульфугаров З.Г., Кулиев Т.И. В сб. Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Труды конференции по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси, 1981, Изд. Мецниереба, 1985, с.300-302.
14. Тюменцева С.И., Фоминичева С.И., Крупеникова Л.Ф., Агьлова К.Г. В сб. Клиноптилолит, Изд. Мецниереба, Тбилиси, 1977, с.220-226.
15. Фоминичев Л.Ф., Крупеникова Л.Ф., Тюменцева С.И., Шабуро И.С. В сб. Природные цеолиты. Труды Советско-Болгарского симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов, 1976, Тбилиси, Изд. Мецниереба, Тбилиси, 1979, с.104-110.
16. Тюменцева С.И. Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. тех. наук, 1980, Уфа, 18с.

**გიეოლოგიური ორბანული გამხსნელებებისა და ნავთობპროდუქტების გაუწყლოების პროცესებში**

თეიმურაზ ანდრონიკაშვილი, თეიმურაზ კორძაჩია, ლუბა ეპრიკაშვილი, იმედა რუბაშვილი, მაია ძვანგია  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
 რეზიუმე

განხილულია ორგანული გამხსნელებისა და ნავთობპროდუქტების გაუწყლოების პროცესებში სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლიტების გამოყენების ზოგიერთი ასპექტი. სხვადასხვა ნავთობპროდუქტების თხევადფაზური გაშრობის პროცესებში ცეოლიტების გამოყენების შესაძლებლობის კვლევებმა აჩვენა მათი გამოყენების მიზანშეწონილობა და პერსპექტიულობა.

**ZEOLITES IN THE PROCESS OF DESICCATION OF ORGANIC SOLVENTS AND OIL-PRODUCTS**

Teimuraz Andronikashvili, Teimuraz Kordzakhia, Luba Eprikashvili, Imeda Rubashvili, Maia Dzaganian

P. G. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

**SUMMARY**

Some aspects of application of desiccation of organic solvents and oil-products with synthetic and natural zeolites have been shown. The results of the investigation of application of the zeolites in the process of liquid-phase desiccation of several oil-products prove expediency and perspectives of their application.





**ДИФFUЗИОННОЕ РАССОГЛАСОВАНИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ: УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПУТИ ПРЕОДОЛЕНИЯ ЕГО НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ НА ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ**

О.И.Даварашвили, Г.Ш.Дарсавелидзе, Л.П. Бычкова, М.И.Енукашвили, М.А.Дзагания \*, А.М.Пашаев\*\*, В.А.Алиев\*\*, В.П.Зломанов\*\*\*

*Тбилисский Государственный Университет им.Ив.Джавахишвили*  
 \* *Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*  
 \*\**Институт физики НАН Азербайджана*  
 \*\*\**Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова*

В работе на примере гетероструктуры типа  $PbSeTe/PbSnSeTe$  показаны пути преодоления негативных последствий рассогласования параметров решетки в слоях гетероструктуры, вызванного диффузией компонентов в процессе эпитаксиального выращивания. Рассмотрены гетероструктуры с активными слоями как доинверсного, так и заинверсного составов. Впервые установлены условия, когда «подтягивание» состава эмиттера к составу активного слоя или легирование слоев позволяет улучшить измеряемые характеристики излучательных приборов.

Данная работа рассматривается как обобщающая результаты наших исследований, опубликованных ранее [1-3]. Речь идет о том, что в процессе эпитаксиального выращивания гетероструктур происходит диффузия компонентов, входящих в состав изначально изопериодных гетерослоев, и это приводит к образованию переходных слоев переменного состава. Вдоль переходных слоев нарушается изопериодность и, как результат, возникают упругие напряжения. Если рассматривать гетероструктуру как излучающую, то есть как пару: эмиттер – активный слой, то рассогласование по периоду кристаллической решетки в эмиттере ухудшает их инжекционные свойства, а в активном слое возрастание упругих напряжений сверх критических приводит к образованию сетки дислокаций, снижению времени жизни носителей и существенному возрастанию, например, пороговых токов в лазерах (не менее, чем в 5-6 раз).

Наиболее отчетливо диффузионные процессы проявляются в полупроводниках IV – VI с большой плотностью нестехиометрических дефектов, обуславливающих высокие значения диффузионных коэффициентов составляющих компонентов. На примере полупроводниковых гетероструктур IV – VI:



нами проанализирован допустимый диапазон значений  $\Delta a/a_0$ , где  $a_0$  - параметр кристаллической решетки изопериодных эмиттера и активного слоя, а  $\Delta a = a - a_0$  характеризует изменение от изопериоды параметра решетки активного слоя по мере удаления от гетерограницы в направлении активного слоя  $d$ . Для эффективной работы излучающих структур указанного типа следует добиваться как можно меньших значений  $\Delta a/a_0$  и связанных с ним упругих напряжений  $\sigma$ . Поскольку относительное рассогласование есть функция  $d$  [1] с максимумом внутри активного слоя ( $d > 0$ ), то в дальнейшем мерой рассогласованности кристаллической решетки в активном слое будет служить величина этого максимума  $(\Delta a/a_0)_{max}$ , а мерой упругих напряжений, соответственно, пропорциональное максимальному рассогласованию значение максимальных упругих напряжений  $\sigma_{max}$  [1].

Основным критерием допустимых значений относительного рассогласования является определяемое экспериментально значение критической относительной деформации  $\epsilon_{cr}$ . Если  $(\Delta a/a_0)_{max} \geq \epsilon_{cr}$ , то максимальные упругие напряжения ( $\sigma_{max}$ ) также превышают критические упругие напряжения ( $\sigma_{cr}$ ) и происходит релаксация упругих напряжений с образованием сетки дислокаций. При этом оборванные связи на дислокациях существенно понижают время жизни носителей. Они образуются скачком, когда  $\sigma_{max}$  достигает значений  $\sigma_{crit}$ . Поэтому, когда относительное

რассогласование ниже уровня критической деформации, уменьшаются потери на безызлучательную рекомбинацию и улучшаются пороговые условия лазерной генерации, а именно, измеряемый пороговый ток снижается и температура лазерной генерации повышается.

Помимо  $\epsilon_{cr}$  и  $\sigma_{cr}$ , аналогом предела упругости в эпитаксиальных слоях может рассматриваться критическая толщина  $h_{cr}$  - выше нее в слоях начинается зарождение и движение дислокаций. Если  $\epsilon_{cr}$  и изменение модуля упругости  $E$  в зависимости от легирования (соответственно, и  $\sigma_{cr}$ ) определяются методом внутреннего трения, то  $h_{cr}$  - по спектрам пропускания в напряженных слоях (изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  зависит от знака разности  $a_{nobl} - a_{soil}$ ).

Как отмечалось, рассогласование связано с диффузией компонентов через гетерограницу в ходе эпитаксиального процесса. При температуре эпитаксии 500 – 600°C и концентрации нестехиометрических дефектов, приближающейся к концентрации носителей заряда, то есть порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , коэффициенты диффузии олова и теллура принимались равными  $10^{14} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $10^{12} \text{ см}^2/\text{с}$  соответственно [4, 5]. Таким образом, в четверном твердом растворе  $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ , играющем роль активного слоя, коэффициент диффузии теллура почти на два порядка превышает коэффициент диффузии олова [1]. Поэтому диффузионные процессы и, в частности, диффузионное рассогласование в основном определяются диффузией теллура. Нами были проанализированы три типа составов активных слоев с разным содержанием теллура  $u_a$  (I - 0,825; II - 0,6; III - 0,28), но близкими значениями ширины запрещенной зоны:  $E_g \approx 0,12 - 0,13 \text{ эВ}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Состав по олову  $x_c$  подбирался согласно изоэнергетической зависимости, которая для температуры жидкого азота имеет вид [6]:

$$E_g(x, y) = 0,17 - 0,95x + 0,134y - 0,09y^2 + 0,182xy \quad (1)$$

Состав изопериодного с активным слоем эмиттера  $PbSe_{1-y}Te_y$  определялся по уравнению изопериоды:

$$a_3 = a_a = 6,126 + 0,334, \quad (2)$$

где  $a_3$  и  $a_a$  – параметры кристаллической решетки активного слоя и эмиттера.

Таким образом, выбранные для рассмотрения гетероструктуры имели составы:

- 1 –  $PbSe_{0,266}Te_{0,734}/Pb_{0,769}Sn_{0,231}Se_{0,175}Te_{0,825}$ ;
- 2 –  $PbSe_{0,483}Te_{0,517}/Pb_{0,786}Sn_{0,214}Se_{0,4}Te_{0,6}$ ;
- 3 –  $PbSe_{0,787}Te_{0,213}/Pb_{0,822}Sn_{0,178}Se_{0,72}Te_{0,28}$ .

Значения максимального относительного рассогласования  $(\Delta a/a_0)_{\max}$  были рассчитаны по алгоритму, описанному в работе [1]. Диффузионное распределение по составу  $(x, y)$  в зависимости от координаты  $d$  вдоль активного слоя (за положительное принималось направление от гетерограницы к эмиттеру) определялось с помощью интеграла вероятности  $\text{erf}\left(\frac{d}{2\sqrt{D_{Sn,Te}t}}\right)$ ,

зависящего от  $d$ , коэффициентов диффузии  $D_{Sn}$ ,  $D_{Te}$  и времени эпитаксии  $t$ . Затем для каждого локального состава  $(x, y)$ , соответствующего значениям  $d$ , взятых с шагом 50 Å, определялся параметр решетки  $a(d)$  в ангстремах.

$$a = 6,126 - (0,01y + 0,123)x + 0,334 \quad (3)$$

$(\Delta a/a_0)_{\max}$  соответствовало максимуму этой зависимости. Результаты расчета представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Максимальные значения относительного рассогласования  $(\Delta a/a_0)_{\max} \cdot 10^{-3}$  в гетероструктурах с активными слоями  $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$  доинверсного состава.

№	Состав эмиттера		Состав активного слоя		$\Delta y = y_a - y_s$	$(\Delta a/a_0)_{\max} \cdot 10^{-3}$
	$x$	$y$	$x$	$y$		
1	0	0,734	0,231	0,825	0,091	1,87
2	0	0,517	0,214	0,600	0,083	1,72
3	0	0,213	0,178	0,280	0,067	1,42

Указанные в таблице 1 значения  $(\Delta a/a_0)_{\max}$  высоки, и уменьшение разницы в содержании теллура между активным слоем и эмиттером на 0,024 снижает максимальное рассогласование на 24%. Мы воспользовались этим выводом для уменьшения диффузионного рассогласования в наших гетероструктурах путем «подтягивания» состава эмиттера к составу активного слоя при одновременном легировании эмиттера кальцием или стронцием. Эти элементы имеют невысокий коэффициент диффузии, глубина их проникновения в активный слой незначительна, но благодаря их введению можно избежать уменьшения ширины запрещенной зоны эмиттеров при изменении их состава.

Представленные в таблице 1 значения относительных рассогласований имеет смысл сравнивать со значением критической относительной деформации  $\epsilon_{cr}$ , рассчитанной для рассматриваемых составов активного слоя по интерполяционной формуле:

$$\epsilon_{cr}(x, y) = \epsilon_{PbSe}(1-x)(1-y) + \epsilon_{SnSe}x(1-y) + \epsilon_{PbTe}(1-x)y + \epsilon_{SnTe}xy \quad (4)$$

Экспериментально определенные значения критических относительных деформаций бинарных соединений приводятся ниже в таблице 2. Здесь же приводятся рассчитанные по интерполяционным формулам критические относительные деформации для твердых растворов, соответствующих рассматриваемым составам активных слоев.

**Таблица 2.** Критические относительные деформации  $\epsilon_{cr} \cdot 10^3$  в бинарных соединениях и в активных слоях рассматриваемых гетероструктур.

Материал	<i>PbSe</i>	<i>SnSe</i>	<i>PbTe</i>	<i>SnTe</i>	<i>Pb<sub>0,769</sub>Sn<sub>0,231</sub>Se<sub>0,175</sub>Te<sub>0,825</sub></i>	<i>Pb<sub>0,786</sub>Sn<sub>0,214</sub>Se<sub>0,4</sub>Te<sub>0,6</sub></i>	<i>Pb<sub>0,822</sub>Sn<sub>0,178</sub>Se<sub>0,72</sub>Te<sub>0,28</sub></i>
$\epsilon_{cr} \cdot 10^3$	2,1	5,3	1,8	5	2,59	2,60	2,59

Сравнивая высокие значения максимального рассогласования из таблицы 1 с рассчитанными по формуле (4) критическими относительными деформациями, можно сделать вывод, что  $(\Delta a/a_0)_{\max} < \epsilon_{cr}$ . Таким образом, хотя под влиянием диффузии изопериодность в активном слое нарушается, но это не приводит к возникновению сетки дислокаций, по крайней мере, при приведенных в таблице 2 значениях  $\epsilon_{cr}$ .

Однако, в более дефектных слоях, или в слоях, где не созданы условия для закрепления дислокаций, значения критических относительных деформаций могут быть существенно ниже ( $< 2 \cdot 10^{-3}$ ) и, в этом случае, для выполнения условия  $(\Delta a/a_0)_{\max} < \epsilon_{cr}$  следует, как указывалось выше, изменить состав эмиттера и тем самым уменьшить значения относительных рассогласований.

«Подтягивание» составов эмиттера и активной области осуществлялось в следующей последовательности:

- максимально сближались составы по теллуру в эмиттере с составом активного слоя непосредственно у гетерограницы, то есть при  $d=0$  (например, у структуры №1 с составом активного слоя по теллуру  $y_a=0,825$  выбиралось такое значение состава по теллуру в глубине эмиттера, чтобы на гетерогранице (при  $d=0$ )  $y_s$  было бы равно 0,82;
- для того, чтобы при этом параметр решетки эмиттера совпадал с параметром решетки активного слоя  $a_0=6,370 \text{ \AA}$ , по уравнению изопериоды рассчитывалось содержание олова при  $d=0$ :  $x_s=0,219$ .
- вычислялись составы эмиттера в глубине:  $x_s=0,206$ ;  $y_s=0,815$ . Аналогично были подобраны составы эмиттеров в структурах №2 и 3.

Такой подход позволяет снизить  $(\Delta a/a_0)_{\max}$  в несколько раз (от 6 до 9). Расчет показывает, что при разности в составах по теллуру между активным слоем и эмиттером  $\Delta y=y_a-y_s$  не превышающей 0,012, максимальное диффузионное рассогласование снижается до значений  $(\Delta a/a_0)_{\max} \approx 0,25 \cdot 10^{-3}$ . Важно, в каждой из трех рассмотренных структур, как изопериодных, так и с измененным составом эмиттера (легированных кальцием и стронцием), оптическое ограничение в лазерах может обеспечиваться разницей в ширине запрещенных зон эмиттера и активного слоя величиной от 17 до 22 мэВ и соответствующим изменением показателей преломления.

В большей мере разница между реальным состоянием упруго напряженного активного слоя в гетероструктуре и предельным состоянием, предшествующим релаксации, проявляется при







Рассмотренный выше алгоритм «подтягивания» состава эмиттера к составу активного слоя применялся и в этих заинверсных структурах, хотя в этом случае возможности снижения диффузионного рассогласования в значительной степени ограничены. В таблице 4 представлены результаты расчета максимальных рассогласований с учетом «подтягивания» составов в заинверсных структурах.

**Таблица 4.** Максимальные значения относительного рассогласования  $(\Delta a/a_0)_{\max} \cdot 10^{-3}$  в гетероструктурах с активными слоями  $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$  заинверсного состава с учетом «подтягивания».

№	Состав эмиттера		Состав активного слоя		$\Delta y = y_a - y_s$	$(\Delta a/a_0)_{\max} \cdot 10^{-3}$
	x	y	x	y		
1	0,205	0,780	0,506	0,900	0,120	2,03
2	0,250	0,600	0,482	0,691	0,091	1,89
3	0,205	0,290	0,427	0,375	0,085	1,80

Как следует из таблицы 4, за счет «подтягивания» достигается снижение  $(\Delta a/a_0)_{\max}$ , в среднем, в 1,8 раз.

Для сравнения были рассчитаны и представлены в таблице 5 соответствующие этим составам значения  $\varepsilon_{cr}$ .

**Таблица 5.** Критические относительные деформации  $\varepsilon_{cr} \cdot 10^3$  в бинарных соединениях и в активных слоях рассматриваемых гетероструктур с учетом «подтягивания».

Материал	$PbSe$	$SnSe$	$PbTe$	$SnTe$	$Pb_{0,494}Sn_{0,506}$ $Se_{0,100}Te_{0,900}$	$Pb_{0,518}Sn_{0,482}$ $Se_{0,309}Te_{0,691}$	$Pb_{0,573}Sn_{0,427}$ $Se_{0,625}Te_{0,375}$
	$\varepsilon_{cr} \cdot 10^3$	2,1	5,3	1,8	5	3,79	3,64

Оказалось, что они вплотную приближаются к максимальным рассогласованиям, полученным без «подтягивания», превышая их приблизительно на 0,0001. Соответствующие значения  $\sigma_{cr}$  превышает  $\sigma_{\max}$  на 14-16 М Па. Так, например, для структуры №2 из таблицы 3  $\sigma_{cr} = 500$  М Па, а  $\sigma_{\max} = 484$  М Па. Эта разница становится недостаточной для уверенного предотвращения релаксации упругих напряжений с образованием дислокационной сетки. Поэтому возникает необходимость в дополнительном легировании активного слоя примесями, приводящем к закреплению дислокаций и увеличению критической деформации  $\varepsilon_{cr}$ . Такими примесями, прежде всего, являются хром и марганец, но предпочтение в излучательных приборах из-за слабого воздействия на эффективность излучения отдается марганцу.

Итак, в работе рассмотрены гетероструктуры типа  $PbSeTe/PbSnSeTe$  с активными слоями как доинверсного, так и заинверсного состава и впервые при диффузионном рассогласовании установлены условия, когда «подтягивание» состава эмиттера к составу активного слоя или легирование слоев позволяет улучшить измеряемые характеристики излучательных приборов. В структурах первого типа негативное влияние диффузионного рассогласования можно понизить и «подтягиванием» и легированием; в структурах второго типа – только легированием.

**БЛАГОДАРНОСТЬ.** Авторы выражают благодарность Научному фонду Грузии за финансирование проекта GNSF-409, в рамках которого проведены эти исследования



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Бычкова Л.П., Гегიაдзе Г.Г., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Кекელიдзе Н.П., Эбрალიдзе М.Т. Напряжения в изопериодных гетероструктурах  $PbSe_{1-y_1}Te_{y_1} - Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y_2}Te_{y_2}$ . FIZIKA, 2001, cild VII, № 2.
2. Бычкова Л.П., Гегიაдзе Г.Г., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Кутелия Э.Р., Мамедов Т.С., Тесер Л.Н. Диффузионное рассогласование в полупроводниковых гетероструктурах. Georgian engineering news, № 2, 2004.
3. Пацаев А.М., Даварашвили О.И., Алиев В.А., Бычкова Л.П., Енукашвили М.И., Зломанов В.П. О критических толщинах в гетероструктурах  $A^{IV}B^{VI}$  при диффузионном рассогласовании. Georgian engineering news, № 4, 2008.
4. Guildi R.L., Walpole J.N. and R.H. Redicer. J. Appl. Phys., v.44, №11, 1973, p.4896.
5. Smith L.M. and Pickhardt V.I. Solid-State Science and Technology, v.125, №12, 1978, p.2042.
6. Даварашвили О.И. Докторская диссертация. Москва, 1993.
7. Даварашвили О.И., Криалашвили И.В., Чиковани Р.И., Шотов А.П. Авторское свидетельство СССР. №1131419, 1984.

დიფუზიური შეუთანხმებლობა ნახევარგამტარულ ჰიბრიდულ-ჰეტეროტრანზისტორებში: წარმოქმნის პირობები და ბაზოსხივიზიებით ხელსაწყოების მათი ნებატივიზიზაცია

ომარ დავარაშვილი, გიორგი დარსაველიძე, ლარისა ბიჩკოვა, მეგი ენუკაშვილი, მაია ძაგანიჯა\*, არიფ ფაშაევი\*\*, ვუგარ ალიევი\*\*, ვლადიმერ ზლომანოვი\*\*\*  
 ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 \*ქეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
 \*\*აზერბაიჯანის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ფიზიკის ინსტიტუტი, ბაქო  
 \*\*\*მ.ვ. ლომონოსოვის სახ. მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 რეზიუმე

ჰეტეროსტრუქტურების  $HpBSeTe/PbSnSeTe$  მაგალითზე ნაშრომში მოყვანილია მესრის პარამეტრების უთანხმოების (რომელიც გამოწვეულია კომპონენტების დიფუზიით ეპიტაქსიის განხორციელებისას) ნეგატიური გავლენის გადალახვის გზები. განხილულია ჰეტეროსტრუქტურები აქტიური ფენებით როგორც წინანერვნილი, ასევე ზეინერვნილი შემადგენლობებით. პირველად დადგენილი პირობები, როდესაც ემიტერის შემადგენლობის მიახლოება აქტიური უბნის შემადგენლობასთან ან ფენების ლეგირება გააუმჯობესებს გამოსხივებითი ხელსაწყოების მასსიათვლებს.

**DIFFUSIONAL MISMATCH IN SEMICONDUCTOR HETEROSTRUCTURES: CONDITIONS OF OCCURRENCE AND WAYS OF OVERCOMING ITS NEGATIVE INFLUENCE ON RADIATIVE DEVICES**

Omar Davarashvili, Giorgi Darsavelidze, Larisa Bychkova, Megi Enukashvili, Maya Dzaganija\*, Arif Pashaev\*\*, Vugar Aliyev\*\*, Vladimir Zlomanov\*\*\*  
 The Javakhishvili Tbilisi State University  
 \*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
 \*\* Institute of Physics, Azerbaijan Nationaly Academy of Sciences  
 \*\*\*M.V. Lomonosov Moscow State University

**SUMMARY**

The ways of overcoming of negative consequences of mismatch of lattice constants in the heterostructure layers, caused by diffusion of components in the process of epitaxial growth, are shown in the letter on an example of heterostructure of type  $PbSeTe/PbSnSeTe$ . Heterostructures with active layers both less than inverse and more than inverse compositions are considered. For the first time conditions, when "pulling up" of composition of the emitter to composition of an active layer or doping of layers allows to improve characteristics of radiative devices, are established.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Со-ФРУКТОЗА-АСКАНГЕЛЬ

И.С.Габелиа, Л.К.Джапаридзе, Э.Ш.Салуквадзе, Л.К.Кашиа, К.Г.Эбралидзе  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

Высокие адсорбционные, ионнообменные и пролонгирующие свойства аскангеля – бентонита Асканского месторождения, Грузия, можно использовать для получения металлотерапевтических соединений, которые предназначены для коррекции содержания жизненноважных микроэлементов в организме человека и регулирования функции желудочно-кишечного тракта [1-3].

Нами был разработан метод получения системы железо – фруктоза – аскангель [1], которую можно использовать при недостатке железа в организме человека. Предложенным методом также была получена система кобальт – фруктоза – аскангель [2], которая может быть пригодна для коррекции кобальта, входящего в состав витамина В<sub>12</sub> и играющего роль катализатора при усвоении железа. Поэтому Fe и Со содержащие соединения Fe-фруктоза-аскангель и Со-фруктоза-аскангель целесообразно внести в организм человека одновременно (суточная потребность железа и кобальта составляет соответственно 20 миллиграмм и 75-100 микрограмм) [4].

Была поставлена задача, предъявляемая каждому препарату, предназначенного для медицинских целей - получения слабоструктурных лекарственных систем с заданными структурно-механическими и реологическими свойствами и с коротким временем распада в организме человека при pH=2 (кислотность желудочного сока).

Структурообразование в суспензиях Со – фруктоза – аскангеля изучалось на приборе Вейлера-Ребиндера [5]. Мерой тиксотропии служила величина относительного упрочнения – коэффициент тиксотропии K<sub>t</sub>. Реологические исследования были выполнены на ротационном вискозиметре «Reotest-2» в диапазоне градиента скорости сдвига 1,5-1310 с<sup>-1</sup> при 20°C. Исследуемые суспензии готовились путём предварительного растирания густой (20-25%) глинистой пасты с последующим разбавлением его до заданной концентрации. В процессе приготовления в суспензии вводили определенное количество комплекса Со-фруктоза в соответствии с установленными нами оптимальными условиями [2]. Для получения 8%-ой суспензии Со – фруктоза – аскангель, 40,64 г пасты аскангеля (с=21,11%) растирали в 56 мл воды и добавляли 3,42 г Со-фруктозы (с=25,67%).

В качестве контрольного образца служила 8%-ая суспензия высокодисперсного аскангеля.

Ввиду того, что Со – фруктоза – аскангель предназначен в качестве лечебного средства при анемии кобальта, исследование структурно-механических свойств суспензий было проведено при pH 4,5 (условия получения системы Со – фруктоза – аскангель) и pH 2,00, близкому к pH желудочного сока, для чего использовался раствор 0,1N HCl.

Таблица 1. Реологические характеристики 8%-ой суспензии высокодисперсного аскангеля и Со – фруктоза – аскангель при pH 4,5 и 2,0

Объект	pH	Коэффициент тиксотропии, K <sub>t</sub>	Пластическая вязкость		Условный предел текучести		Статическая пластичность R <sub>K1/q1</sub> 10 <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>
			Начальная, η, Па.с	Наименьшая, η <sub>н</sub> , Па.с	Статический, R <sub>K1</sub> Па	Динамический, R <sub>K2</sub> Па	
Высокодисперсный аскангель (исходный)	4,50	3,50	500	8,90	0,96	2,60	16,00
	2,00	2,80	1690	3,40	2,40	2,75	15,00
Со-фруктоза-аскангель	4,50	0,40	20,01	0,45	0,30	0,75	1,5
	2,00	1,90	160,0	1,41	2,00	3,75	1,25

Через 24 часа определялись структурообразование и реологические свойства полученных суспензий. Результаты исследования приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2.

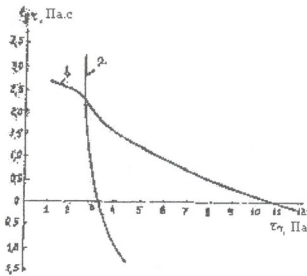


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для 8%-ой суспензии высокодисперсного аскангеля

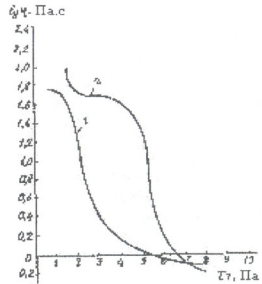


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для 8%-ой суспензии Со – фруктоза – аскангель

1 – pH 4,50; 2 – pH 2,00

Показано, что исследуемая система Со – фруктоза – аскангель обладает способностью к упрочнению структуры во времени, однако она выявлено в меньшей степени, чем в исходном аскангеле. Упрочнение структуры в суспензиях высокодисперсного аскангеля длится ~120 часов, а в суспензиях Со – фруктоза – аскангель заканчивается в течение 24 часов и характеризуется меньшей прочностью (0,40 Па), чем суспензиях исходного аскангеля (3,5 Па).

Суспензии аскангеля очень чувствительны к электролитам. При добавлении 10-20 мл раствора 0,1N HCl к 8%-ой суспензии аскангеля для достижения желаемой (pH=2,00) среды, резко увеличивается структурная (эффективная) вязкость, однако нарушения кинетической устойчивости не наблюдается.

Исследование реологических свойств высокодисперсного аскангеля в зависимости от pH среды показало, что с понижением pH от 4,5 до 2,00 увеличивается структурная (эффективная) вязкость, кроме того – от пластического до хрупкого меняется характер разрушения структуры. При pH 4,50 характерно ступенчатое разрушение, а при pH 2,00 – резкое снижение эффективной вязкости вследствие необратимого разрушения структуры. Кривые зависимости от напряжения сдвига и соответствующие реологические характеристики 8%-ой суспензии Со – фруктоза – аскангель указывают на образование слабые структуры более хрупкого характера. При pH 2,00 разрушение структуры вначале имеет ступенчатый характер, затем происходит резкое падение вязкости до полного разрушения структуры. Эффективная вязкость увеличивается по сравнению с контрольной, характер разрушения структуры – пластический, на что указывают и величины статической пластичности  $R_{K1/\eta_1}$ , которая на порядок больше ( $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ), чем у высокодисперсного аскангеля ( $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ), что свидетельствует о малой прочности данной структуры (таб. 1). По литературных данным, для устойчивых систем статическая пластичность

$$R_{K1/\eta_1} \leq (60-80) \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$$





Таким образом, реологическое исследование показало, что 8%-ая суспензия Со-фруктоза-аскангеля относится к типу молопрочных твёрдообразных структур, характеризующихся условным статическим и динамическим пределами текучести.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что Со-фруктоза-аскангель структурообразующими параметрами (слабоструктурные системы низким показателем вязкости, легко разрушаемые во времени) соответствует требованиям, которые предъявляется соединениям медицинского назначения. Ввиду того, что Со-фруктоза-аскангель в суспензиях образуют малопрочных структур, целесообразно для приёма внутрь его предложить в виде порошка.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Бацანაძე А.Л., Кобахидзе Э.И., Габелиа Ц.С., Гамкрელიძე Г.В., Шиштинავილი М.Э. Способ получения аскангеля. А.с. 955927 (СССР). Бюллет. изобр. 1982, №33
2. Кобахидзе Э.И., Габелиа Ц.С., Куридзе Л.В., Джaparидзе Л.К., Салукваძე Э.Ш., Кашиа Л.Д., Уртаძე С.Л. Получение и свойства новых гидрофильных модификаций (Со, Zn, Cu) обогатенного аскангеля. Изв. НАН Грузии, сер. хим., 2006, т. 32, № 3-4, с. 382-386
3. Gabelia Ts., Batsanadze A., Kobakhidze E., Odilavadze L., Andronikashvili T. Modification of Clay Dispersions with Carbohydrate Complexes. Proceedings of the 5<sup>th</sup> conference on colloid chemistry in memoriam Ervin Wolfram – ballatonfured, 4-7.10.1990, p. 271-273
4. Внутренние болезни. В 10 книгах. Книга 1. Пер. с Англ./Под. ред. Е.Браунвальда, К.Дж.Иссельбахера и др. Москва: «Медицина». 1993, 560 с.
5. Круглицкий Н.Н. Очерки по физико-химической механике. Киев: «Наукова думка», 1988, 220 с.

### Со-ფრუქტოზა-ასკანგელის რეოლოგიური თვისებების კვლევა

ცოლა გაბელია, ლეილა ჯაფარიძე, ეთერ სალუქვაძე, ლილი კაშია, ქეთევან ებრალიძე  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

შესწავლილია მაღალდისპერსული ასკანგელის და Со-ფრუქტოზა-ასკანგელის წყალუსპენზიებში სტრუქტურის წარმოქმნის პროცესები. რეოლოგიური პარამეტრების განსაზღვრის საფუძველზე დადგენილია, რომ  $pH \approx 2$  პირობებში, Со-ფრუქტოზა-ასკანგელი წყალუსპენზიებში, მაღალდისპერსულ ასკანგელთან შედარებით წარმოქმნის ხანმოკლე დაშლის პერიოდის, ერთი რიგით დაბალი სიმტკიცის სტრუქტურებს. აღნიშნული პირობა აკმაყოფილებს სამკურნალოდ გამოიხურული ნაერთებისადმი წაყენებულ მოთხოვნებს.

### INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF Co-FRUCTOSE-ASKANGEL

Tsiala Gabelia, Leila Djaparidze, Eter Salukvadze, Lili Kashia, Ketevan Ebralidze  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

### SUMMARY

Process of structure formation in high dispersed and Co-fructose-askangel suspensions has been studied. By determining of rheological parameters has been established, that Co-fructose-askangel in ( $pH \approx 2$ ) suspensions with short decay period makes one degree lower strength structures, then highdispersed askangel. Presented data corresponds pharmaceutical requirements for medical purpose compounds.

## ИНКРЕМЕНТНЫЙ РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.А.Надирадзе, К.З.Уклеба, И.Б.Бараташвили, Р.С.Размадзе, А.Т.Авалиани  
 Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

Настоящая статья является продолжением цикла работ [1-4], посвященных определению термодинамических характеристик бинарных интерметаллических соединений на основании расчетных методов. В частности, в данной статье нами поставлена задача определения температур плавления ( $T_{пл}$ ) указанных соединений инкрементным методом расчета. На основании анализа справочных данных [5] относительно температур плавления бинарных интерметаллических соединений состава  $A_mB_n$ , нам удалось подобрать следующую форму расчетного уравнения для определения  $T_{пл}$ :

$$T_{пл} = m/n I_A + I_B \quad (1)$$

где  $I_A$  и  $I_B$  – инкременты плавления элементов **A** и **B**, а  $m$  и  $n$  – стехиометрические коэффициенты; таким образом, предложенное нами уравнение является линейным, в котором отношение  $m/n$  – переменное, а  $I_A$  и  $I_B$  – постоянные.

Ввиду того, что невозможно предварительно определить, как – конгруэнтно или инконгруэнтно расплавится данный интерметаллид, мы предполагаем, что при рассчитанной по уравнению (1) температуре исследуемое соединение или расплавится, или разложится по перитектической реакции.

В процессе расчета были рассмотрены данные для более чем 1750 исходных соединений, однако инкременты были определены для металлов, составляющих 1574 интерметаллида. Рассчитанные нами значения инкрементов плавления металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения инкрементов металла в зависимости от номера подгруппы партнера элемента в расчетном уравнении температуры плавления ( $T_{пл} = m/n I_A + I_B$ ) бинарных интерметаллических соединений состава  $A_mB_n$

№	металл	Подгруппы периодической системы и значения инкрементов плавления ( $I_A$ и $I_B$ ) соответствующих элементов												
1	2	I <sup>A</sup>	I <sup>B</sup>	II <sup>A</sup>	II <sup>B</sup>	III <sup>A</sup>	III <sup>B</sup>	IV <sup>A</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>A</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII <sup>B</sup>
1	Li		Au -100		90	Al, Ga 400 In, Tl 50		Si, Ge -50 Sn, Pb 110		400				Pd -700
2	Na		-100		0	In, Tl -360		Sn -100 Pb 35		400				
3	K		Au -350			Ga, In 500				As -30 Sb 200 Bi 40				
4	Rb		Au -100			Ga-Tl 1330		Ge -200		-20				
5	Cs					Ga 1300				20				
6	Be		Au -70 Cu 150	Ca 2240		B -250	Y, Th U, Pu Ce 50		60		10	0		Fe, Co, Ni -80 Ru Pd -20 70
7	Mg		Cu, Ag, Au -210	Ca 2240 Sr 860 Ba 1000	Zn -130	Al, Ga, Tl 160	-20			-20				Ni, Pd -300



Продолжение таблицы 1

I	2	I <sup>A</sup>	I <sup>B</sup>	II <sup>A</sup>	II <sup>B</sup>	III <sup>A</sup>	III <sup>B</sup>	IV <sup>A</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>A</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII <sup>B</sup>
8	Ca		Cu,Ag -100 Au 100	Be, Mg -2520	-100	Al 1500 Ga -170 In 320 Tl 50		300		Sb, Bi -30				Ni 200
9	Sr		Cu,Ag -150 Au -50	Mg 200	Cd -150	Al-Tl -200		Si, Ge -400 Sn, Pb 200		Sb, Bi 100				
10	Ba		Cu, Ag -100	Mg -100	Cd -100	Al, Ga -400 In, Tl -100		Si -300 Ge Pb -100						Pd, Pt -100
11	B			Be 2500		Al 2400	Sc Y 2270 3350 La-Tb, Yb 4800 Dy, Ho 2700 Er Th, U 2160 2600		Zr 2300		V- Ta 3300	Cr- W 2600	Mn 2200	Co -100 Ni 2000
12	Al	Li -20	Cu 660 Au 1200	Mg, Ca 550 Sr, Ba 1350		B -1200	Sc-La, Pr-Er, Th 1650 Yb, U, Pu 640		Ti 1550 Zr, Hf 1900		Nb 1800	Cr- W 960	Mn 1100 Re 1150	Fe 1200 Co 820 Ni 560 Pt 1540
13	Ga	Li, K 530 Rb 330 Cs 200	Cu 600 Au 850	Mg 400 Ca-Ba 1300			Pr Pu 1800 1000		Ti 1300 Zr, Hf 1450	As, Sb -1300	V 1350 Nb 1500		Mn 620	Fe 1200
14	In	Li 650 Na 940 K 530 Rb 330	Au 850	Ca 850 Sr 1150 Ba 1100			La-Pr, Pu 1540 Yb 1200			As, Sb -200			Mn 620	
15	Tl	Li 600 Na 940 Rb 330		Mg 400 Ca 900 Sr 1300 Ba 1100			La-Pr 1540 Nd Gd 1600 1300	Pb -10		Bi 20				
16	Si	Li 1080	Cu 270	Ca 1100 Sr 1800 Ba 1500			Y, Ce 1900 Th, U 1650 Pu 2070		Ti 1400 Zr 2100 Hf 1840		V 1830 Nb 2600 Ta 2390	Cr 1500 Mo 2260 W 2150	Re 2200	Fe 1070

Продолжение таблицы 1

1	2	I <sup>A</sup>	I <sup>B</sup>	II <sup>A</sup>	II <sup>B</sup>	III <sup>A</sup>	III <sup>B</sup>	IV <sup>A</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>A</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII <sup>B</sup>
17	Ge	Li 1220 Rb 1080	Cu 270	Ca 1100 Sr 1800 Ba 1500			Y Ce 1240 1900 La, Pr 1800 Nd Th 2140 2070 U 1750		Zr 2100		Nb 1800	Cr 1100 Mo 1200	Mn 1000	Fe 1070 Co 950 Ru 1700
18	Sn	Li 600 Na 950	Au 480	Ca 800 Sr 900 Ba 1000			Y 1200 La-Nd,Pu 1380 Sm,Eu,Yb 1190		Ti 1610 Zr 1300		Nb 1100		Mn 750	Fe,Pt 1070 Co 510 Pd 650
19	Pb	Li,Na 600	Au 480	Ca 800 Sr 900 Ba 1200		Tl 680	Y,Dy 850 Ce-Nd,U,Pu 1380 La,Sm,Eu,Yb 1190 Gd Lu 1060 360		Ti 1500					Pd 500 Pt 700
20	As	Li 400 K 920	Cu 300	Mg 1600	Zn 950 Cd 500	Ca 1600 In 1400	Eu 1070						Mn 1000	Fe 1400 Co 1670 Ni 1200 Pd 1140
21	Sb	Li,K 600 Na 60 Rb,Cs 840	Cu 300	Mg 1600 Ca 1200 Sr 1100	Zn 770 Cd 500	Ca,In 1000	La Nd,U 1280 1800 Gd,Dy 3500					Cr 520	Mn 1000	Fe 1100 Co,Pd 1000 Rh,Pt 1200
22	Bi	Li 300 Na 60 K-Cs 910		Mg 1200 Ca 1650 Sr 800		Tl 470	Ce Nd 1500 2000 Gd Dy 3500 390 Th 1310						Mn 100	Ni 900 Rh 690 Pd,Pt 870
23	Cu			Be,Ca-Ba 1000 Mg 1260	Cd 100	Al,Ga 240	Sc 1030 Y-Yb Th 1240 1300	Si,Ge 270	Ti 1090 Zr 1300	As,Sb 250				
24	Ag	Na 1100		Mg 1260 Ca-Ba 1000	Zn,Cd 380		Sc,La-Sm 1185 Y,Eu-Yb 1070		Ti 1090 Zr 1380					
25	Au	Li 1000 Na,Rb 1300 K 1150		Be,Ca 1100 Mg 1690 Sr 1300	Zn,Cd -50	Al -200 Ga,In -100	La Ce 1400 1500 Pr,Yb 1330	Sn,Pb 270	Ti 1500					
26	Zn	Li 740	Ag 680 Au 1000	Mg 750 Ca 950			Y,La,Ce-Sm 1140 Gd-Yb 980 Th 1300 U Pu 500 1200		Ti 920 Zr 1100	As 180 Sb 40	Nb 1330	Mn 840		





Продолжение таблицы 1

1	2	I <sup>A</sup>	I <sup>B</sup>	II <sup>A</sup>	II <sup>B</sup>	III <sup>A</sup>	III <sup>B</sup>	IV <sup>A</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>A</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII <sup>B</sup>
27	Cd	Li 740 Na 650	Cu 620 Ag 680 Au 1000	Ca,Sr,Ba 1000			Y,Eu,Yb 870 La,Sm,Gd 1000			As,Sb 170				
28	Sc		Cu 370 Ag 300	Mg 1000		B 530 Al 100								Fe -320
29	Y		Cu -40 Ag 370	Be 1500 Mg 1100	Zn 240 Cd 720	B -1720 Al -200		Si 190 Ge,Pb 800 Sn 600						Fe -1000 Co,Os -500 Ni,Ru Pd -300 -130
30.	La		Cu -400 Ag -20 Au 200	Mg 1100	Zn -50 Cd 240	B -11000 Al -450 In,Tl -200		Ge -210 Sn 150 Pb 390		Sb 210				Co,Ni -200 Ru,Rh -300
31.	Ce		Cu -400 Ag -50 Au 20	Be 1500	Zn -40	B -14000 In -100 Tl -60		Si,Ge -160 Sn 80 Pb 130		Bi 100				Fe -140 Co,Ni -240 Ru,Pd -600 Yr -300
32	Pr		Cu -400 Ag 20 Au 350	Mg 1100	Zn 20	B -12000 Al,Ga -400 In,Tl -130		Ge -30 Sn,Pb 160						Fe -1300 Co -200 Ni -300
33	Nd		Ag 40	Mg 1100	Zn 60	B -12000 Al,Tl -250		Ge -320 Sn,Pb 150		Sb 200 Bi -200			Mn 280	Fe,Co,Rh -150 Ni,Pt -300
34	Sm		Cu -140 Ag -30	Mg 1100	Zn 110 Cd 300	B -12000 Al 200		Sn,Pb 300					Mn -500	Fe,Co -700
35	Eu		Ag -120	Mg 1100	Cd 240	B -11000		Sn,Pb 150		As 200				Ni Pd 1400 -300
36	Gd		Ag 300		Zn,Cd 440	B -12000 Al,Tl -200		Pb 440		Sb,Bi -1100			Mn -370	Fe,Co -600 Ni,Pd -270
37	Tb					B -13000							Mn -440	
38	Dy		Ag 400		Zn 480	B -600 Al -200		Pb 700		Sb -1100 Bi 930			Mn -440	Fe Pd -150 100
39	Ho		Ag 360		Zn 480	Al -250							Mn -300	Fe Co,Pd -110 -300
40	Er		Cu 90 Ag 400		Zn 750	B 1880 Al -250							Mn -530	Fe,Pd -40 Co,Rh,Pt -130 Ni -300



Продолжение таблицы 1

1	2	I <sup>A</sup>	I <sup>B</sup>	II <sup>A</sup>	II <sup>B</sup>	III <sup>A</sup>	III <sup>B</sup>	IV <sup>A</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>A</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII <sup>B</sup>
41	Tm													Fe 120
42	Yb		Cu -340 Ag -70 Au 240	Mg 1100	Zn -30 Cd 200	B -12000 Al In 2000 150		Sn,Pb 180						
43	Lu			Mg 1100				Pb 960						Fe 210
44	Th		Cu -40	Be 1500	Zn 40	B -600 Al -50		Si 520 Ge 0		Bi 380				Fe -980 Co,Ni,Ru,Rd -90 Pd -250 Ir 0
45	U			Be 1500	Zn 6000	B 300 Al 2400		Si 400 Ge Pb -60 180		Sb 200		Re 1450		Fe -80 Co,Ru,Rh,Ir -600 Pd 3000 -2000
46	Pu			Be 1500	Zn 20	Al Ga 220 1000 In -120		Si -220 Sn,Pb 90						Rh -510 Pt 120 Pd 3760
47	Ti		Cu,Ag, Au 170	Be 1500	Zn 420	Al,Ga 200		Si 500 Sn Pb 110 20				Mn 460		Fe,Rh,Pd,Pt -200 Co 200 Ni 110 Os,Ir -290
48	Zr		Cu -60 Ag 40	Be 1400	Zn 300	B 2000 Al -50 Ga 300		Si,Ge 200 Sn 100				Re -400		Fe Co -380 -160 Ni 50
49	Hf			Be 1400		Al Ga 100 300		Si 630				Re -500		Ni Ir 350 -520
50	V			Be 2130		B Ca -800 20		Si 250				Re 30		Os, Ir 30
51	Nb			Be 2130	Zn 80	B -800 Al,Ga 200		Si -100 Ge,Sn 250				Cr -100	Mn -100	Fe,Co 90 Ru,Rh,Pd, Ir,Pt -100
52	Ta			Be 2130		B -600		Si 170				Cr 100		Fe,Co 540 Ni,Ru,Rh,Pd, Ir,Pt 100
53	Cr			Be 2120		B -200 Al 800		Si,Ge 220		Sb 870	Nb 2000 Ta 2200			
54	Mo			Be 2120	Zn 1150	B 100 Al 800		Si 70 Ge 300						Rh-Pt -350
55	W			Be 2120		B 400 Al 1600		Si 300						Fe,Co,Ru, Rh,Os,Ir 950



Продолжение таблицы 1

1	2	I <sup>A</sup>	I <sup>B</sup>	II <sup>A</sup>	II <sup>B</sup>	III <sup>A</sup>	III <sup>B</sup>	IV <sup>A</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>A</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII <sup>B</sup>
56	Mn				Zn -510	B -100 Al, Ga, In 380	Nd Gd-Ho 1330 1400 Er 1530	Ge, Sn 150	Ti 1370	As, Sb 120	Nb 2000			
57	Re					Al 700	U 3930	Si -40	Zr 3000 Hf 3380		V 2370			
58	Fe			Be 1870		Al, Ga 200	Se, Y Ce 2010 1350 Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er 1610 Nd, Tm, Lu, U 1520 Th 1800	Si, Ge, Sn 200	Zr 2100	As, Sb -100	Nb 1900 Ta 1390	W 1160		
59	Co			Be 1870		B 1900 Al 1080	Y, Sm, Gd 1710 La Ce 1400 1480 Pr Nd 1450 1520 Er, U Th 1640 1600	Ge 300 Sn 690	Ti 1500 Zr 1800	As -260 Sb 500	Nb 1600 Ta 1390	W 1160		
60	Ni			Be 1870 Mg 1600 Ca 1300		B -200 Al 1350	Y, Gd, Th 1600 La Ce 1300 1200 Pr, Er Er 1400 1700		Ti 1480 Zr 1460 Hf 1440	As, Bi 20	Ta 1700			
61	Ru			Be 1860			Y La 2330 1900 Ce Th 2000 1600 U 2200	Ge 50			Nb 2300 Ta 2230	W 1160		
62	Rh						La Nd 1900 1670 Er Th 1700 1820 U Pu 2200 2090		Ti 2370	Sb 300 Bi 580	Nb 2300 Ta 2230	Mo 2500 W 1160		
63	Pd	Li 1620		Be 1000 Mg 1600 Ba 1550			Y, Ga, Er 1800 Ce, Ho Eu 2000 1600 Dy Th 1700 1940 U Pu 900 500	Sn, Pb 400	Ti 1800	As -10 Sb, Bi 60	Nb 2300 Ta 2230	Mo 2500		
64	Os						Y 3030		Ti 2700		V 2370	Mo 2500 W 1160		
65	Ir						Ce Th 2800 1770 Ir 2300		Ti 2700 Hf 3240		V 2370 Nb 2300 Ta 2230	Mo 2500 W 1160		
66	Pt			Ba 2100		Al 300	Er U 2060 2650 Pu 1950	Sn, Pb 300	Ti 2310	Sb, Bi 210	Nb 2300 Ta 2230	Mo 2500		

Таблица 2. Результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных по уравнению 1 величин температур плавления ( $T_{пл}$ ) бинарных интерметаллических соединений

№	Интерметаллические соединения	$T_{пл}, K$		$\Delta, T K$ $T_{пл(расч)} - T_{пл(эксп)}$	$\Delta\%$
		Рассчитанные По уравнению 1	Экспериментальные		
1	BaTl	1000	1078	-78	-7,2
2	BaTl <sub>2</sub>	1050	971	+79	+8,1
3	BaTl <sub>3</sub>	1070	875	+195	+22,3
4	BaTl <sub>4</sub>	1075	578	-500	-
5	Ba <sub>2</sub> Tl	900	874	+26	+3,0
6	BaCd	900	862	+38	+4,4
7	BaCd <sub>2</sub>	950	915	+35	+3,8
8	BaCd <sub>11</sub>	990	945	+45	+4,8
9	Ba <sub>2</sub> Cd	800	682	+118	+17,3
10	Ba <sub>7</sub> Cd <sub>9</sub>	980	893	+87	+9,8
11	BaCu	900	843	+57	+6,7
12	BaCu <sub>13</sub>	992	943	+49	+5,2
13	BaAg <sub>2</sub>	950	1070	-120	-11,2
14	BaAg <sub>5</sub>	980	1002	-22	+2,2
15	Ba <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub>	933	1123	-190	-16,0
16	BaPd <sub>2</sub>	1500	1633	-133	-8,2
17	BaPd <sub>5</sub>	1530	1538	-8	-0,5
18	BaPt <sub>2</sub>	2050	2093	-43	-2,1
19	BaPt <sub>5</sub>	2080	2123	-43	-2,0
20	BaMg <sub>2</sub>	950	883	+67	+7,7
21	Ba <sub>2</sub> Mg <sub>17</sub>	988	978	+10	+1,0
22	Ba <sub>6</sub> Mg <sub>23</sub>	974	873	+101	+11,3
23	AlB <sub>2</sub>	1800	1673	+127	+7,6
24	AlB <sub>10</sub>	2280	2323	-43	-1,4
25	AlB <sub>12</sub>	2300	2473	-173	-7,0
26	GaAs	1500	1511	-11	-0,7
27	GaSb	900	985	-85	-8,6
28	InAs	1200	1215	-15	-1,2
29	InSb	800	798	+2	+0,2
30	TlBi <sub>2</sub>	480	484	-4	-0,8
31	Tl <sub>2</sub> Bi	483	487	-4	-0,8
32	Tl <sub>3</sub> Pb <sub>3</sub>	663	652	+11	+1,7
33	Tl <sub>7</sub> Pb	610	607	+3	+0,5
34	ZnAs <sub>2</sub>	1040	1043	-3	-0,3
35	Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	1220	1218	+2	0,2
36	ZnSb	805	819	-14	-1,7
37	Sn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	823	839	-16	-1,9
38	Zn <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	817	837	-20	-2,4
39	Cd <sub>3</sub> As	1010	994	+16	+1,6
40	CdSb	670	729	-59	-8,1
41	Cd <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	755	695	+60	+8,5

Таким образом, получена таблица большого объема, однако ее использование для определения температур плавления интерметаллических соединений – довольно простая операция; для примера определим  $T_{пл}$  следующих интерметаллидов.

$LiAs$  – по таблице 1 находим, что инкремент плавления  $Li$  по отношению элементов  $V^A$  подгруппы  $I_{Li} = 400$ , а инкремент мышьяка по отношению лития  $I_{As} = 400$ , тогда по уравнению (1) получаем  $T_{пл}^{LiAs} = 400 + 400 = 800 K$ ; экспериментальное значение 832 K.





$Mg_2Ga$  – ანალოგიčno находим инкремент магния по отношению элементов III<sup>A</sup> подгруппы  $I_{Mg} = 160$ , а инкремент галлия по отношению магния  $I_{Ga} = 400$ , тогда  $T_{пл}(Mg_2Ga) = 2 \cdot 160 + 400 = 720$  К, экспериментальное значение – 723 К.

$Yb_6$  – аნალოგიчно,  $I_Y = -1720$ , а  $I_B = 3350$ ; температура плавления этого соединения  $T_{пл}(YB_6) = 1/6 (-1720) + 3350 = 3063$  К, экспериментальное значение равно 3053 К.

Как было отмечено выше, по уравнению (1) были рассчитаны  $T_{пл}$  для 1574 интерметаллидов; сравнение полученных результатов с экспериментальными данными (таблица 2) показало, что для 900 соединений, т.е. для 57% от рассмотренных, погрешность колеблется в пределах 0-5%, для 310 соединений, или для 20%, этот показатель составляет 5-10%, а еще для 165 соединений, или для 11%, погрешность находится в пределах 10-15%, для 80 соединений, или для 5%, погрешность составляет 5-20%, для 50 соединений, или 3%, погрешность не превышает 20-25%, и лишь для 68 соединений, или ~ 4%, погрешность превышает допустимые пределы более чем на 30%. В таблице 2 приведены результаты сравнения рассчитанных нами и экспериментальных данных по  $T_{пл}$  для одной части рассмотренных соединений.

Следовательно, предложенное нами уравнение для большинства рассмотренных соединений обеспечивает довольно высокую точность, обеспечивающую надежность получения положительных результатов при термодинамических расчетах.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Цагарейшвили Д.Ш., Гвелესანი Г.Г., Надирадзе К.А., Бараташвили И.Б., Надирадзе А.А. Изв. АН Грузии, сер. Хим., 1999, т.25, №1-2, с.84-03.
2. Цагарейшвили Д.Ш., Надирадзе А.А., Гвелესანი Г.Г., Бараташвили И.Б., Багдаვაдзе Дж.И., Надирадзе К.А. Изв. АН Грузии, сер. Хим., 2000, т.26, №1-2, с.146-154.
3. Tsagareishvili D., Nadiradze K., Baratashvili I., Nadiradze A., Bagdavadze J. Bull. of the Georg. Acad. Sci., 2000, v.162, No 2, p. 278-280.
4. Цагарейшвили Д.Ш., Бараташвили И.Б., Надирадзе Н.А., Надирадзе А.А. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2005, т.31, №1-2, с.108-113.
5. Термические константы веществ (под.ред. В.П.Глушко). Москва: Металлургия, вып.1-10, с.1965-1980.

#### ბინარული ინტერმეტალური ნაერთების დნობის ტემპრატურის განსაზღვრის ინკრემენტული საანბარო მეთოდი

არჩილ ნადირაძე, ქეთევან უკლება, ილია ბარათაშვილი, როლანდ რაზმაძე, ანზორ ავალიანი  
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

შემოთავაზებულია ბინარული ინტერმეტალური ნაერთების დნობის ტემპრატურის საანბარო მეთოდი, რომელიც საშუალებას იძლევა  $T_{დნ}$  განვსაზღვროთ თერმოდინამიკური გათვლებისათვის მისაღები სიზუსტით კერძოდ, ნაერთების 57%-თვის ცდომილება მერყეობს 0-5%-ის ზღვრებში, 20%-თვის - 5-10%-ის ზღვრებში, 11%-თვის - 10-15%-ის ზღვრებში 5%-თვის - 15-20%-ის ზღვრებში, 3%-თვის - 20-25%-ის ზღვრებში და მხოლოდ 4%-თვის სცდება დასაშვებ ზღვარს და 30%-ზე მეტია.

#### INCREMENT CALCULATION METHOD OF MELTING TEMPERATURES OF BINARY INTERMETALLIC COMPOUNDS

Archil Nadiradze, Ketevan Ukleba, Iliia Baratashvili, Roland Razmadze, Anzor Avaliani  
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

#### SUMMARY

An equation for determining the melting temperatures of binary intermetallic compounds is offered. It is shown that this equation enables determine of  $T_m$  with precision acceptable for thermodynamic calculations. In particular, for 57% of compounds deviation ranges are from 0 to 5%, for 20%-between 5-10%, for 11% between 10-15%, for 5% - between 15-20%, for 3% -between 20-25% and only for 4% of compounds this characteristic exceeds the acceptable limit i.e. is more then 30%.

**რნბ-, ვსეპლო-რნბ- და ქვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის გამოყენება ალგებრულ ძიებაში**

მიხეილ გვერდწითელი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ალგებრული ანუ მათემატიკური ქიმა თეორიული ქიმიის ერთ-ერთი უახლესი განხრია, რომელიც მოლეკულების თვისებებს და ქიმიურ გარდაქმნებს შესწავლის უმაღლესი ალგებრის კატეგორიების ჯგუფების, რგოლების, მატრიცების, გრაფების და სხვ. – საშუალებებით [1-5].

ჩვენს მიერ შემუშავებულია ე.წ. რნბ-მატრიცები (აბრევიატურა “რნბ” ნიშნავს: რიგობრივი ნომერი – ბმა [6-9]), რომელიც წარმოადგენს მოლეკულური გრაფების თანხაიარობის მატრიცების მოდიფიცირებულ სახესხვაობას. რნბ-მატრიცების დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ქიმიურ ელემენტთა რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიურ ბმათა ჯვარდობები. ზოგადად, სამატრიცისი XYV მოლეკულის შესაბამის რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე

$$\begin{bmatrix} X_X & \Delta_{XY} & \Delta_{XV} \\ \Delta_{XY} & Y_Y & \Delta_{YV} \\ \Delta_{XV} & \Delta_{YV} & Z_Z \end{bmatrix} \quad \left| \begin{array}{l} \text{სადაც: } X_X, Y_Y, Z_Z, \text{ შესაბამისად } X, Y, \text{ და } V \text{ ქიმიური ელემენტების რიგობრივი} \\ \text{ნომრებია; } \Delta_{XY}, \Delta_{XV} \text{ და } \Delta_{YV} - \text{ ქიმიურ ბმათა ჯვარდობა } X \text{ და } Y, Y \text{ და } V, X \text{ და} \\ V \text{ ატომებს შორის. რადგან რნბ-მატრიცის რანგი მის შესაბამის მოლეკულაში} \\ \text{არსებულ ატომთა რიცხვის ტოლია, ამიტომ გამოთვლები (მატრიცის შესაბამისი} \\ \text{დეტერმინანტის მნიშვნელობა) დიდი მოლეკულებისათვის საკმაოდ შრომატევადია} \\ \text{და არარენტაბელური.} \end{array} \right.$$

შემდგომში ჩვენ ჩატარებთ რნბ-მატრიცის ისეთი მოდერნიზაცია, რომელიც საშუალებას იძლევა აისახოს მოლეკულის სტრუქტურის სპეციფიკა და გამოთვლებიც ნაკლებად შრომატევადი გახდეს. რაც მთავარია, ეს მიდგომა საშუალებას იძლევა მოლეკულა წარმოგაჩინოთ როგორც ჩამნაცვლებლების, ძირითადი სტრუქტურული ფრაგმენტისა და სარეაქციო ცენტრის ერთიანობა, რაც ტრადიციული და ფრიალ ემპირიული მიდგომა ორგანულ ქიმაში. ასეთი მოდერნიზებულ მატრიცებს ფსევდო-რნბ-მატრიცა და ქვაზი-რნბ-მატრიცა ეწოდება.

ფორმალურად, ამ მატრიცას რნბ-მატრიცის სახე გააჩნია, ოღონდ ფსევდო-რნბ-მატრიცის (რნბ) დიაგონალური ელემენტები შეიძლება იყოს როგორც ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომერი, ასევე მოლეკულის ამა თუ იმ სტრუქტურულ ფრაგმენტში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრების ჯამი. რაც შეეხება ქვაზი-რნბ-მატრიცას (რწბ), აქ დიაგონალური ელემენტები მხოლოდ მოლეკულის სტრუქტურულ ფრაგმენტებში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრების ჯამია.

რნბ-, რწბ- და რწბ-მატრიცების გამოყენებით მოლეკულათა შესწავლა ხდება ე.წ. “ტოპოლოგიური ინდექსების” (მოლეკულური დისკრიპტორების) მეთოდის საშუალებით [10-12]. კერძოდ, ტოპოლოგიურ ინდექსებად გამოიყენება:  $lg(\Delta_{რნბ})$ ,  $lg(\Delta_{რწბ})$  და  $lg(\Delta_{რწბ})$ , რომელთა საფუძველზე იგება წრფივი კორელაციური განტოლებები:

$$P = a + lg(\Delta_{რნბ}) + b \quad (1)$$

$$P = a' + lg(\Delta_{რწბ}) + b' \quad (2)$$

$$P = a'' + lg(\Delta_{რწბ}) + b'' \quad (3)$$

სადაც: P – მოლეკულის რომელიმე ფიზიკური-ქიმიური პარამეტრია ( $T_{\text{მდლ}}$ ,  $T_{\text{გამინების}}$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ , MR<sub>D</sub>, ΔG, ΔH, ΔS, v და სხვა). a, b, a', b', a'', b'' – ნამდვილი რიცხვებია. (1) – (3) განტოლებები დგება კომპიუტერულ მეთოდს კვადრატთა მეთოდის გამოყენებით.

განტოლებების (1) – (3) გამოყენებით შეიძლება ჩატარდეს მოლეკულათა მახასიათებელი ფიზიკური-ქიმიური პარამეტრების ინტერპოლაცია და ექსტრა-პოლაცია ქიმიურ ნაერთთა სხვადასხვა კლასში. აღმოჩნდა, რომ ეს ტოპოლოგიური ინდექსები ეფექტურად ფუნქციონირებენ როგორც არაორგანულ, ისე ორგანულ და კოორდინაციულ ნაერთთა შემთხვევაში – ამ დასკვნის გამოტანის საშუალებას იძლევა ამ მეთოდით შესწავლილი შეიქ ათეულზე მეტი ნაერთთა კლასი [13-16].

ამ მეთოდის საზღვრებში ქიმიური რეაქციების დაზუსათებისათვის განიხილება გამოსახლება:

$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_i \quad (4)$$

სადაც: Δ<sub>f</sub> – რეაქციის პროდუქციის შესაბამისი რნბ-მატრიცის (ან ქვაზი-რნბ-, ან ფსევდო-რნბ-მატრიცის) დეტერმინანტის მნიშვნელობა; Δ<sub>i</sub> – საწყისი სისტემის შესაბამისი მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობა;

$\Delta_1$  – დეტერმინანტის მნიშვნელობების ცვლილება ქიმიური გარდაქმნის შედეგად, რადგან  $\Delta_1$ -ს მნიშვნელობა წარმოადგენს ე.წ. მოლეკულის სირთულის [2,4] მახასიათებელს, (5) გამოსახელებების საფუძველზე შეიძლება განესაზღვროთ, თუ რა მიმართულებით იცვლება სისტემის სირთულე [17-26]. აქვე აღვნიშნავთ, რომ ქიმიური რეაქციების სპეციფიკის შესწავლისას ხშირად ვიყენებ ჩვენს მიერ მოდერნიზებულ შენონის ინფორმაციის ენტროპიის მეთოდს.

თითქმის სამი ათეული წლის კვლევის შედეგები გამოქვეყნებულია 200-ზე მეტი სამეცნიერო ნაშრომის სახით როგორც ქართულ, ასევე უცხოურ სამეცნიერო პერიოდიკაში, მოხსენებულია კონფერენციებზე და შეჯამებულია 10 მონოგრაფიაში.

**ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES**

1. Gasteiger J., Engel T. (Editors). Chemical Informatics. Wiley- VCH, 2003.
2. Kuzn P. (Редактор). Химические приложения топологии и теория графов. Москва, Мир, 1987.
3. Яцмирский К.Е. Приложные теории графов в химии. Киев, Наукова Думка, 1973.
4. Rouvray P.R. Chemical Applications of Topology and Graph Theory. Amsterdam, 1983.
5. ლუკაშვილი ვ., ასათიანი ღ. მოლეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიამ. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1998.
6. გვერდსთელი მ. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1983.
7. Gverdsiteli M., Gamziani G., Gverdsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, Tbilisi University Press, 1996.
8. Kobakhidze N.B., Tugushi D.S., Gverdsiteli M.I. The Correlations “Structure-Properties” in Algebraic Chemistry. Tbilisi, Tbilisi University Press, 1997.
9. გამზიანი ვ., გვერდსთელი მ. გრაფები, მატრიცები, დეტერმინანტები და მათი გამოყენება ქიმიამ. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1996.
10. Kupatadze K., Lobzhanidze T., Gverdsiteli M. Algebraic-chemical Investigation of some organic Molecules and their Transformations. Tbilisi, Publishing House “Universal”, 2007.
11. გვერდსთელი მ. ორგანული ქიმიის თეორიული საფუძვლები. თსუ გამომცემლობა, 1989.
12. გამზიანი ვ., კობახიძე ნ., გვერდსთელი მ. ზოგი რამ ტოპოლოგიური ინდექსების შესახებ. თსუ გამომცემლობა, 1995.
13. ჩანავა ვ.ბ., გვერდსთელი მ.ი., ჩანავა ვ.გ. ზოგიერთი არაორგანული და კომპლექსური ნაერთის ალგებრულ-ქიმიური შესწავლა. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1998.
14. ასობაძე ი., გამზიანი ვ., გვერდსთელი მ. მოლეკულათა აღნაგობისა და ბიოლოგიურ აქტიურობას შორის კავშირის თეორიული კვლევა. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1997.
15. Gakhokidze R., Gverdsiteli M., Gakhokidze A. Theoretical Investigation of Krebs’Cycle. Tbilisi: University Press, 2003.
16. წაქაძე ღ., გვერდსთელი მ., ვეფხვაძე თ. ალკალიდების თვისებები და მათი თეორიული ინტერპრეტაცია. თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1998.
17. Khananashvili L.M., Gverdsiteli M.I. and oth. Russian Polymer News, 2000, 5(1), 23.
18. Gverdsiteli I., Gverdsiteli M., Gverdsiteli I. (Jun). Georg. Chem. Journ., 2001,1(1), 56.
19. Gverdsiteli M., Samsonia N. Bull. Georg. Acad. Scie., 2001, 161 (1), 68.
20. Tsaguria E.N., Gakhokidze A.R., Gverdsiteli M.I. Journ. Biolog. Physics and Chemistry, 3 (3/4), 93 (2002).
21. Gverdsiteli M.I., Chachava G.N. Bulletin of TICMI, 2003, 7, 36.
22. Gverdsiteli V., Chachava G., Gverdsiteli M. Bull. Georg. Nat. Acad. Sci., Chem. Series, 174 (3), 434, 2006.
23. Lobzhanidze T., Kupatadze K., Gverdsiteli M. Proc. Georg. Nat. Acad.. Sci., Chem. Series, 33(4), 446, 2007.
24. Lobzhanidze T., Lekishvili G., Gverdsiteli M. Georg. Nat. Acad. Sci., Chem. Series, 33 (4), 448, 2007
25. Kupatadze N., Kvernadze M., Markarashvili E., Gverdsiteli M. Proc. Georg. Nat. Acad. Sci., Chem. Series, 33(4), 450, 2007.
26. Kupatadze N., Kvernadze M., Gverdsiteli M., Markarashvili E., Shvangiradze T. Proc. Georg. Nat. Acad.. Sci., Chem. Series, 34 (2), 168, 2008.

**APPLICATION OF ANB-, PSEUDO-ANB- AND QUASI-ANB-MATRICES METHODS IN ALGEBRAIC CHEMISTRY**

Mikheil Gverdsiteli  
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

**SUMMARY**

ANB-, pseudo-ANB-, and quasi-ANB-matrices fall into the type of modernized contiguity matrices of molecular graphs. Topologic indexes  $lg(\Delta_{ANB})$ ,  $lg(\Delta_{pseudo-ANB})$  and  $lg(\Delta_{quasi-ANB})$  can be effectively used for constructing and investigating the correlation equations “structure-properties”. Within the scope of these methods chemical reactions also can be characterized

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ПНС-, ПСЕВДО-ПНС- И КВАЗИ-ПНС-МАТРИЦ В АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

М.И. Гвердцители

Тбилисский государственный университет им.Ив. Джавახишвили

**РЕЗЮМЕ**

ПНС-, псевдо-ПНС- и квази-ПНС-матрицы относятся к типу модернизированных матриц смежности молекулярных графов. Топологические индексы  $lg(\Delta_{ПНС})$ ,  $lg(\Delta_{псевдо-ПНС})$  и  $lg(\Delta_{квази-ПНС})$  можно использовать для построения и исследования корреляционных уравнений “структура- свойства”. В рамках этого метода можно изучить и химические реакции.



## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ НА ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

Э.А.Ушараули, Н.Т.Хецуриани, К.Г.Годердзিশвили, Т.Н.Шатакишвили  
*Институт физической и органической химии им. Л.Г.Меликишвили*

Главной сферой применения нефтяных битумов является строительство и ремонт дорог и промышленных объектов. Наряду с другими факторами, устойчивость дорожных битумов определяется воздействием солнечного излучения, вызывающего его преждевременное старение. В статье приведены результаты исследования реакции фотохимического окисления высококипящих фракций норийской нефти и выявления эффективных и доступных ингибиторов фотоокисления.

Главным сырьем для получения нефтяных битумов являются высококипящие неуглеводородные компоненты, т.н. нефтяные остатки, основная часть которых состоит из смолисто-асфальтеновых соединений.

Нефтяные битумы, нерастворимые в воде соединения, представляют собой углеводороды и их сера-, кислород- и азотсодержащие производные. В них содержатся смолы, асфальтены и масла. Асфальтены обеспечивают высокую температуру размягчения битумов, смолы усиливают их цементацию и эластичность, масла – разжижающая среда, в которой растворяются смолы и набухают асфальтены.

Нефтяные битумы широко используются в промышленности, реактивной технике, гидроизоляции и др., однако основной сферой их применения являются строительство и ремонт дорог и промышленных объектов. Ограниченные сроки службы битумоминеральных покрытий вызывает необходимость непрерывного улучшения качества битумов, содержание которых в битумоминеральных композициях составляет 6-10% от массы наполнителя.

Среди многочисленных факторов, определяющих долговечность устойчивости дорожных и кровельных покрытий, одним из важнейших является воздействие атмосферных явлений (солнечные лучи, дождь, снег и др.), при которых нефтяные битумы подвергаются сложному химическим превращениям. Фотохимические реакции вызывают преждевременное старение и как следствие – значительное уменьшение периода их службы.

Известно, что нефть и нефтяные продукты являются сложными, многокомпонентными системами, реактивная активность которых, в процессе фотохимического окисления, зависит в основном от свойств и количественных соотношений этих компонентов. Из-за исключительной сложности состава нефтепродуктов, происходящие в них фотоокислительные реакции, изучены недостаточно хорошо и установить их механизм представляет довольно сложную задачу. В связи с этим, целью нашего исследования являлось изучение реакции фотохимического окисления нефтепродуктов и выявление эффективных и доступных ингибиторов фотоокисления.

Дорожные и кровельные битумы интенсивно поглощают излучение солнца в коротковолновой области (290-400нм), квантовая энергия которой составляет 300/400 кДж/моль и соответствует энергии разрыва С-С и С-Н связей. В результате такого поглощения возможно гемолитическое расщепление углеводородов, входящих в нефтепродукты, образование свободных радикалов и развитие цепной реакции вследствие их взаимодействия с кислородом [2,3]. Однако, наряду с радикально-цепной реакцией, фотохимическое окисления нефтепродуктов, в частности нефтяных битумов, может осуществляться с участием молекулярного синглетвозбужденного кислорода  $O_2$ . Следовательно, начальные этапы фотохимического окисления нефтепродуктов могут происходить как по первой, так и по второй схеме, хотя преимущественное развитие фотохимических окислительных реакций в нефтепродуктах, наряду с другими многочисленными факторами, будет зависеть от их вещественного состава и скорости образования свободных радикалов и синглетвозбужденного кислорода  $O_2$ .

Согласно литературным данным фотохимическое окисление высокомолекулярных углеводородов нефти, в ранней его стадии, по радикально-цепному механизму практически исключается, вследствие наличия в них эффективных природных ингибиторов, таких как ароматические и серусодержащие углеводороды и смолисто-асфальтеновые соединения [4,5].





Вместе с тем, участие синглетного кислорода  $^1O_2$  в фотохимическом окислении масляных углеводородов нефти, в начальной стадии однозначно было подтверждено изучением влияния радикальных (ионов) и молекулярных (ароматические амины, металлсодержащие органические соли) ингибиторов на фотохимическое окисление ароматических углеводородов, входящих в нефтяные масла [6]. Исходя из вышесказанного, проводимое исследование предусматривало изучение фотохимического окисления высококипящих фракций нефти с участием различных молекулярных ингибиторов и выявление эффективных фотостабилизаторов.

При выборе объекта исследования учитывали то обстоятельство, что качественные дорожные битумы производятся из малопарафинистых нефтей, с повышенным содержанием ароматических и смолисто-асфальтеновых веществ [7]. В таблице 1 представлены физико-химические показатели грузинских нефтей. Согласно таблице, нефти месторождения Мирзаани, Супса, Телети и Норио низкопарафинистые и характеризуются сравнительно высоким содержанием смолисто-асфальтеновых соединений. Для изучения реакции фотохимического окисления исследовались высококипящие фракции норийской нефти, вследствие содержания в них значительных количеств ароматических углеводородов, что иллюстрируется данными таблицы 2.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика грузинских нефтей

№	Наименование месторождения	Плотность, при 20°C г/м <sup>3</sup>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Температура, С		Парафины		Асфальтены, масс. %	Сера, масс. %
				замерзания	воспыхи	% масс.	Температура плавления, С		
1.	Самгори	837,3	4,65	3	-23	6,9	44,0	6,97	0,17
2.	Ниноцминда	830,3	7,50	-3	6,5	6,1	48,5	7,07	0,30
3.	Тарибани	866,8	4,30	-	-	8,3	-	8,67	0,38
4.	Телети	872,0	10,18	-13	-	0,5	40,0	5,70	0,30
5.	Мирзаани	826,7	20,6	-11	-	2,9	-	10,68	0,26
6.	Супса	886,1	22,0	25	-	3,1	-	14,40	0,42
7.	Норио	887,0	-	-	-	0,8	-	8,60	0,23

Таблица 2. Характеристика высококипящих фракций норийской нефти (скв.31)

№	Температура кипения фракций, °С	Выход фракций, масс. %	Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Групповой состав углеводородов, %	
					ароматические	нафтено-парафиновые
1.	300 – 350	12,0	909,0	1,5070	47,5	52,5
2.	350 – 400	9,7	931,0	1,5223	54,7	45,3
3.	400 – 450	7,0	947,0	1,5315	60,7	39,3
4.	450 – 500	7,0	966,0	1,5370	63,6	36,4
5.	500 – 550	6,7	980,0	1,5512	63,0	32,0

Фотохимическому воздействию подвергались образцы фракций 400-450°C и 450-500°C. Указанные образцы и их ингибированные аналоги в виде тонких слоев наносились на дно чашки Петри и при комнатной температуре в вытяжном шкафу облучались УФ-лучами лампы ПРК-4 с расстояния 20см, в продолжении 100-150 часов. Образующаяся при облучении температура не превышала 40-50°C. Считается, что 24 часовое УФ-облучение соответствует 40 дневному излучению солнца в атмосферных условиях [8].

В качестве ингибиторов фотоокисления применялись гидрохинон и некоторые органические соли никеля и кобальта в различных концентрациях. Наблюдение показало, что в период облучения замечается визуальное изменение пленок: после 20 часового облучения происходит незначительное помутнение, после 60 часов наблюдается выделение продуктов фотолиза и уменьшение веса на 2-4%, что по всей вероятности является результатом испарения легкой части исследуемых фракций.

Химические процессы, происходящие при облучении пленок исходных и ингибированных образцов, исследовались с помощью ИК спектрометрии, до облучения и в период облучения, на

სპექტომეტრე превращения FTIR Фурье. Анализ ИК спектров указывает на появление поглощения в области  $1704,85^{-1}\text{см}$ , характерного для карбонильной ( $\text{C}=\text{O}$ ) группы. Вместе с продолжительностью облучения наблюдается рост упомянутого пика, что указывает на углубление реакции фотохимического окисления. Исследование выявило соединения, довольно эффективно ингибирующие реакции окисления, в виду чего будут обсуждаться лишь результаты изучения фотохимических продуктов, ингибированных этими соединениями: Гидрохинона, БДТФ-Ni (Дитретьбутилдигидроксифенилдитиофосфат никеля), ДТФ-Ni (Дифенилдитиофосфат никеля), БДТФ-Co (Ди - н. бутилдигидроксисбензил-дитиофосфат кобальта).

В таблице 3 приведены результаты изменения оптической плотности в процессе УФ-облучения исходных ингибированных фракций в области поглощения  $1704,85^{-1}\text{см}$ , соответствующей карбонильной группе  $\text{C}=\text{O}$ . Данные таблицы показывают, что при 2% добавке гидрохинона степень ингибирования составляет 34%, а при 3% добавках гидрохинона и органических солей никеля и кобальта, ингибирование достигает 45-48%. Такое положение иллюстрируется графическим изображением, представленным на рис. 1 и ИК спектрами 1 и 2, в которых явно наблюдается рост пика в области  $1704,85^{-1}\text{см}$  вместе с продолжительностью облучения.

Таблица 3. Оптическая плотность исходной и ингибированных фракций

№2	Исследуемые образцы	Оптическая плотность, D					Фотохимическое окисление, %	Степень ингибирования, %
		Длительность УФ – облучения, ч						
		20	40	60	80	100		
1	фр. 450-500 <sup>0</sup> C	0,02	0,04	0,07	0,013	0,27	100	-
2	фр. 450-500 <sup>0</sup> C + гидрохинон 3%	-	0,03	0,05	0,08	0,15	55	45
3	фр.450-500 <sup>0</sup> C + ДТД-Ni 3%	-	0,03	0,04	0,09	0,18	66	34
4	фр. 450-500 <sup>0</sup> C + гидрохинон 2%	-	0,03	0,04	0,07	0,14	52	48
5	фр. 450-500 <sup>0</sup> C + Ni -БДТФ 3%	-	-	0,06	0,08	0,15	55	45
6	фр. 450-500 <sup>0</sup> C+Co- БДТФ 3%	-	-	0,08	0,09	0,15	55	45

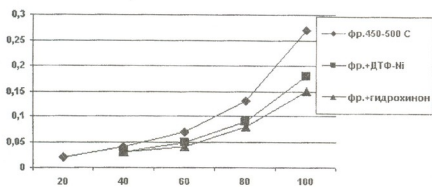


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности от времени окисления.

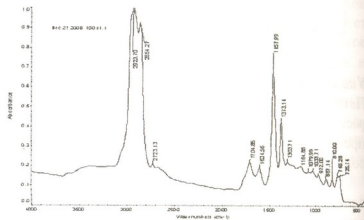
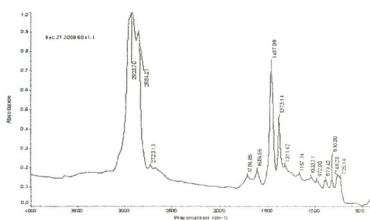


Рисунок 2. ИК - спектры фракции 450-500<sup>0</sup>C ингибированной ДТФ – Ni (№1, 2)



Из данных таблицы 3, рисунок 1 и спектров (1, 2) очевидно, что окисление исходной фракции начинается с 20 часов облучения, тогда как ингибированные фракции начинают окисляться после 40 часов. Сравнение оптических плотностей исходных и ингибированных фракций в процессе облучения показывает, что применение вышеупомянутых молекулярных ингибиторов (3%) задерживает фотохимическое окисление исследуемых фракций на 45-48%.

Принимая во внимание дешевизну и доступность гидрохинона сравнительно с органическими солями металлов, считаем возможным, рекомендовать его в качестве ингибитора фотохимического окисления дорожных битумов, что в свою очередь будет способствовать продлению эксплуатационных сроков их использования.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Справочник, М. Наука, 1974, 351 с.
2. Stevens B., Alger B.E. The Photoperoxidation of Unsaturated Organic Molecules. III Autoperoxidation in Polymer Films - G. Phys. Chem. 1968, 72, №11, pp.3794-3797.
3. Stevens B., Alger B.E. The Photoperoxidation of Unsaturated Organic Molecules. III Autoperoxidation in Polymer Films - G. Phys. Chem. 1968, 72, №10, pp.3468-3474.
4. Попова Е.А., Рубенишвили И.А., Крейн С.Э. Окисляемость и антиокислительное действие углеводородов смазочных масел. Химия и технология топлив и масел. 1968, №12, с.43-47.
5. Михайлов И.А., Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Окисляемость парафиновых и нафтеновых углеводородов трансформаторных масел. Химия и технология топлив и масел. 1967, №6, с.16-21.
6. Эдешашвили И.Л., Купрашвили Б.Г., Бахтуридзе Г.Ш. Участие синглетного кислорода в фотоокислении нефтяных масел. Сообщения АН ГССР, 1979, 95, №3, с.625-628.
7. Самедова Ф.И., Аллахвердиев А.А. Технология получения битумов, Баку - «Эльм» - 2007, с.10-45.
8. Сакагами Нобуцугу, Кобаяси Харудзи. Ухудшение нефтяного асфальта от ультрафиолетовых лучей. журнал «Коре Кагаку Дзасси», 1964, т.67, №10, с.1589-1596. Москва, (1970).

ონპიტორების გავლენის შესწავლა ნავთობური ბიტუმიების ფოტოქიმიური შენეებაზე  
ესმა უშარაული, ნათელა ხეტურიანი, ქეთევან გოდერძიშვილი, თამარ შატაკიშვილი  
პეტრე მელიკიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

ნავთობური ბიტუმების გამოყენების მთავარ სფეროს გზებისა და სამრეწველო ობიექტების შენეება და რემონტი წარმოადგენს. საგზაო ბიტუმების მდგრადობაზე სხვა ფაქტორებთან ერთად მოქმედებს მზის გამოსხივებაც, რაც მათ აღრეულ დაბეღებას იწვევს. შრომაში წარმოდგენილია ნორიოს ნავთობის მაღალმდულარე ფრაქციების ფოტოქიმიური ანგვის რეაქციისა და ევექტური ხელმისაწვდომი ინჰიბიტორების გამოვლენის მიმართულებით წარმოებული კვლევის შედეგები

### STUDY OF INHIBITOR INFLUENCE ON THE PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF ROAD BITUMEN

Esma Usharauli, Natela Khetsuriani, Ketevan Goderdzishvili, Tamar Shatakishvili  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

### SUMMARY

The main sphere of application of oil bitumen application is highway engineering and industrial objectives. Along with other factors, stability of road bitumen is defined by influence of a sunlight causing its untimely deterioration. In this actiche are presented the results investigation of photochemical oxidation of high boiling fractions of Norio oil and revealing of effective and accessible inhibitors for this reaction.

CHEMISTRY OF COORDINATIONAL COMPOUNDS

INVESTIGATION OF THE COORDINATION COMPOUNDS COMPOSED OF SOME BIOMETALS WITH ETHAZOLE AND CITRIC ACID IN SOLUTIONS

Nana Zhorzholiani, Spartak Urotadze, Iamze Beshkenadze, Givi Tsintsadze,  
Aivengo Mamulashvili

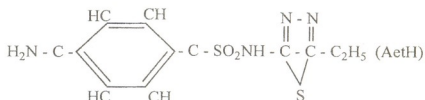
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

The coordination compounds composed of essential bio-metals with citric acid by utilizing various bio-ligands (aminoacids, sulfanilamides, hydrazides) are appealing for many scientists, because of their characteristic chemical properties and structures as well as their potential utilization in medicine and agriculture [1, 2].

The studies [3, 4] demonstrated that citric acid and sulfanilamides have good complex formation properties. Oxyacids representative H<sub>3</sub>Cit molecule contains several functional groups that all participate in a complex formation according to the changes of pH of a solution. The representative of sulfanilamides ethazole which is characterized with animo-iminal tautomery produces compounds in a base as well as an acid environment.

As the previous studies [3, 5] showed, citric acid interacts with sulfanilamides with 1:1 ratio and produces intermolecular compounds. These compounds produce M·H<sub>3</sub>Cit·AH·X<sub>2</sub> complex with a metal in a weak acid environment.

In this direction it was interesting to study synthesis and characteristics of M·H<sub>3</sub>Cit·AetH·Cl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O type compounds where M – Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>Cit·HOOC·CH<sub>2</sub>·C(OH)COOH·CH<sub>2</sub>·COOH and ethazole



Synthesis was conducted in a methanol-acetone solution with the following ratio of components: MCl<sub>2</sub>:AetH:H<sub>3</sub>Cit = 1:1:1.

The individuality of synthesized compounds is studied based on the elemental analysis and the measurement of the melting temperature of the compounds. The results of the elemental analysis of the compounds are shown in table 1.

Table 1. Results of the elemental analysis of the compounds

Compound Name	Obtained, %						Calculated, %						Melting T°C
	M	C	H	N	S	Cl	M	C	H	N	S	Cl	
Co·AetH·H <sub>3</sub> CitCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8,78	29,19	4,01	8,16	8,98	10,17	8,92	29,10	3,97	8,48	9,71	10,74	214
Cu·AetH·H <sub>3</sub> CitCl <sub>2</sub>	9,55	29,96	3,44	8,22	9,69	11,12	10,10	30,55	3,52	8,91	10,20	11,27	198
Zn·AetH·H <sub>3</sub> CitCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	9,72	28,22	4,01	8,21	9,27	10,61	9,80	28,82	3,93	8,40	9,62	10,63	207
Fe·AetH·H <sub>3</sub> CitCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8,17	29,05	4,08	8,11	9,32	10,66	8,48	29,24	3,99	8,52	9,76	10,79	178
Mn·AetH·H <sub>3</sub> CitCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8,25	29,03	4,18	8,44	8,93	10,15	8,37	29,28	3,98	8,53	9,77	10,80	166
Mg·AetH·H <sub>3</sub> CitCl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3,76	29,35	4,32	8,54	9,82	10,68	3,77	29,85	4,38	8,70	9,96	11,01	185

The compounds are easily degraded in water, soluble in acetone, methanol and ethanol, insoluble in benzole and ether.

We studied biometals Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> capability of the complex formation with ethazole and citric acid by pH potentiometer titration method. We determined the steady state constants of the produced compounds. The measurement of the steady state constants assists to locate the intraspheric links



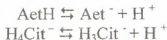


of the complex. It also helps to indicate the presence of correlation between the steady state and the complex formation features of the compounds, according to which we can assess in advance the likelihood of the production of the compound.

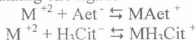
$MCl_2 + H_3Cit + AetH$  system was titrated with  $\sim 0.1N$  KOH. The experiment was conducted in ethanol-water solution because ethazole is water insoluble. The volume was 25 ml,  $t=25^{\circ}C$ .  $CMCl_2 = CAetH = CH_3Cit = 0,005$  mol/l, ionic power was 0.1 mol/l (NaCl).

In the solution which contained similar concentrations of metals and ligands during a base titration there should have been taken place following chemical reactions:

1. Dissociations of ligands:



2. Formation of the complex containing one ligand:



3. Formation of the complex containing verity of ligands:



During the study we did not take into account a possibility of the formation of the complex with variety of ligands in the solution, because  $M(H_2Cit)$  type compound production is less at or below  $pH=5$  [6]. During the formation of a balanced equation according to the concentrations of metals and both ligands we ignore balanced concentrations of a non-dissociated citric acid and protonated ethazole ( $Aet^+$ ) forms, because these forms do not exist in the solution with  $pH \geq 6$ . (Ethazole has weak base characteristics due to  $NH_2$  group at a benzole ring in the molecule and after adding  $NH_2$  proton it transforms to  $NH_3^+$  form).

To measure the steady state constants we used equations from the study [7]. We first measured metals and then ligands equilibrium concentrations:  $[M^{2+}]$ ,  $[Aet^-]$ ,  $[H_3Cit^-]$  respectively and then  $lg\beta$ . We determined in advance the dissociation constants of ethazole and citric acid for our conditions. Their values are well matched with that of literature data:  $pK_1=5,16$  and  $pK_2=2,58$  [8],  $pK_{H_4C_6O_7}=2,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $pK_2=1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_3=3,24 \cdot 10^{-6}$ ,  $pK_4=2,5 \cdot 10^{-12}$  [9].

Also, we determined the steady state constants of the first complex of metals Cu, Co, Zn, Mn, Mg [10], which values are shown in table 2.

Table 2. The values of the steady state constants ( $lg\beta$ ) of the first complex of metals with citric acid and ethazole.

Ligand	M				
	Cu	Co	Zn	Mn	Mg
AetH	6,48	5,16	4,88	4,78	4,05
H <sub>3</sub> Cit	1,90	1,38	1,25	1,15	1,07

On the next stage of the experiment we determined equilibrium concentrations of all "particles" in the solution and then calculated the steady state constants of the complexes with variety of ligands (table 3).

Table 3. The values of the steady state constants of  $MAet \cdot H_2Cit$  type compounds.

M	$lg\beta$
Cu	5,386±0,04
Co	5,290±0,02
Zn	4,212±0,02
Mn	3,980±0,03
Mg	3,946±0,03

As shown in the table 3, logarithms  $lg\beta$  of the values of the steady state constants are in close proximity to each other, which indicates that  $MAet \cdot H_2Cit$  type compounds have similar structure. The difference should be caused by the nature of biometals, which corresponds to the following line up:  $Cu > Co > Zn > Mn > Mg$ .

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Beshkenadze I., Mestiashvili N., Zhorzholiani N., Tskitishvili M., Tsutsunava T.* Copyright P2596. GEP 2001 2596B, 10.06.2000
2. *Tskitishvili M.G., Andreeva E.I., Kostromina T.A.* Copyright N1035854A, A 01 43/54, 13.10.1980
3. *Tsintsadze G., Tskitishvili M., Zhorzholiani N., Zedelashvili E., Beshkenadze I., Metreveli L.* Bull. of the Georgian Acad. of Sciences. 2001, v. 164, N2, p. 294-296
4. *Tsintsadze G., Tskitishvili M., Zhorzholiani N., Metreveli L., Beshkenadze I., Svanidze O.* Proc. Georg. Acad. Sci., Chemistry series, 2002, v. 28, №3-4, p. 205-209
5. *Tsintsadze G., Tskitishvili M., Zhorzholiani N., Zedelashvili E., Beshkenadze I., Metreveli L.* Proc. Georgian Acad. Scie., Chemistry series. 2001, v. 27, N1-2, p. 28-31.
6. *Tsintsadze G., Tskitishvili M., Zhorzholiani N., Beshkenadze I., Mestiashvili N., Churadze M.* Proc. Georgian Acad. Scie., Chemistry series, 2003, v. 29, №1-2, p. 15
7. *Vlasova N.N., Davidenko N.K.* The Journ. of Inorg. Chemistry, 1985, v.30, №7, p. 1738
8. *Tsintsadze G.V., Tskitishvili M.G., Zhorzholiani N.B., Gogorishvili D.A., Beshkenadze I.A., Nadiradze L.G.* Proc. Georgian Acad. Scie., Chemistry series, 2005, v. 31, №1-2, p. 9-13
9. *Lavrova G.V., Tsimmerkali V.A., Scheka I.A.* Ukrain. Journ. Of Chemistry, 1963, v. 29, №6, p.604
10. *Miloserdova N.A., Dobrinina N.A., Nikolaeva L.S., Mezhonova E.A., Evseev A.M., Mozhaev A.P.* Journ. Of Inorg. Chemistry, 1992, v. 37, № 12, p. 2741

**ზოგიერთ ბიოლითონთა ეთაზოლისა და ლიმონის მჟავას შებენილი კოორდინაციული ნაერთების შესწავლა სხნარეში**

ნანა ჟორჯოლიანი, სპარტაკ უროტაძე, იაშე ბეშქენაძე, გივი ცინცაძე, აივანგო მამულაშვილი  
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

## რეზიუმე

pH-პოტენციომეტრული ტიტრის მეთოდით შესწავლილია ბიოლითონთა (Cu, Co, Zn, Mn, Mg) შერეულიკანდებიანი ნაერთების კომპლექსწარმოქმნის უნარი ეთაზოლთან (AetH) და ლიმონის მჟავასთან (H<sub>3</sub>Cit) 50% სპირტუალსხნარეში კომპონენტთა შემდეგი შეფარდებით MCl<sub>2</sub>:H<sub>3</sub>Cit:AetH=1:1:1. განსაზღვრულია წარმოქმნილ ნაერთთა მდგრადობის მუდმივები.

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ БИОМЕТАЛЛОВ С ЭТАЗОЛОМ И ЛИМОННОЙ КОСЛОТОЙ В РАСТВОРАХ**

Н.Б.Жоржоллиани, С.Л.Уротадзе, И.А.Бешкенадзе, Г.В.Цинцадзе, А.Н.Мамулашвили

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

## РЕЗИУМЕ

Образование разнолигандных комплексов биометаллов с этазолом (AetH) и лимонной кислотой (H<sub>3</sub>Cit) в 50% водно-спиртовых растворах при соотношении компонентов MCl<sub>2</sub>:H<sub>3</sub>Cit:AetH=1:1:1, где М – двухвалентные металлы (Cu, Co, Zn, Mn, Mg), изучено pH-потенциометрическим методом. Определены константы устойчивости полученных соединений.

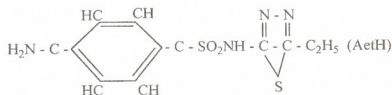
## CHEMISTRY OF COORDINATIONAL COMPOUNDS

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COORDINATION COMPOUNDS COMPOSED OF BIOMETALS WITH ETHAZOLE AND CITRIC ACID

Nana Zhorzholiani, Spartak Urotadze, Iamze Beshkenadze, Givi Tsintsadze, Gulnara Manvelidze  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

Citric acid plays an important role in a metabolic process of an organism, and as a polydentate ligand has a considerable ability of complex formation. sulfanilamides are used as therapeutic agents with multiple purposes [1]. We proposed that citric acid and sulfanilamides concurrence in complex compounds may play a certain role in metabolic process. In addition, this study will facilitate systematic research of synthesis conditions and structure of complex compounds of biologically active metals.

It is known that sulfanilamides and one of their representative ethazole



produce chelatic complexes  $\text{M}(\text{AH})_2\text{X}_2$  in weak acid environment. Where M represents  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{X} - \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  [2, 3]. Also, as described in literature, sulfanilamides with carboxylic acids produce compounds with 1:1 ratio [4, 5]. So it was simply possible to make  $\text{M} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{X}_2$  type compounds. Considering above mentioned, our goal was to make  $\text{M} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{X}_2$  type compounds, where M -  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{X} - \text{NCS}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Synthesis was conducted in methanol-water solution (4:1) with the following stoichiometric ratio of components:  $\text{MX}_2 \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} = 1:1:1$ .

**$\text{M} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$  Synthesis:** 1.2+1.49 g metal nitrates, 1.42 g ethazole and 1.05 g citric acid is dissolved in 50 ml acetone and methanol solution (ratio 2:1). A produced solution is filtered and placed on a water tank. After certain time a fine crystal precipitate is formed from the concentrated solution. (Cu- green, Co- pink, Fe- beige, Mn- milky white, Zn and Mg- white), which is treated with benzole and ether and dried on room temperature.

**$\text{M} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NCS})_2$  Synthesis:** 0.7-1.14 g metal rodanides, 1.42 g ethazoles and 1.05 g citric acid is dissolved in 40-50 ml acetone and methanol solution (ratio 2:1). A produced solution is filtered and evaporated on a water tank. The concentrated solution is placed in a vacuum-exicator ( $\text{CaCl}_2$ ) until is completely dried. Formed precipitate (Cu- light blue, Co- pink, Fe- brown, Zn, Mn and Mg- white) is treated with benzole and ether.

The synthesized compounds individuality is studied based on elemental analysis and the measurement of the melting temperature of the compounds. The results of the elemental analysis of the compounds are shown in table 1. The compounds are easily degraded in water, soluble in ethanol and methanol, insoluble in benzole and ether. The melting temperatures of the complex compounds that are ranging from 100°C to 196°C are measured in closed capillaries.

It has been done thermo-gravimetry study of  $\text{Co} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Cu} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$  compounds under temperature in the range of 20-1000°C using Hungarian derivatography system. The Heating velocity was 5°C per second,  $\text{DTA} = \text{DTG} = 1/10$ .

The thermogravigrams of above mentioned compounds show that they identically degrade. No-water containing compounds start to melt at temperature 100-180°C during the first stage of melting and degrade during the second stage. Here is one endo- and two exoeffects on DTG curve. Citric acid molecule oxidation (Cu compound mass loss is 30.44%, calculated 30.21%, Co compound mass loss is 29.88%, calculated 28.94) occurs on endoeffects in the range of 300-480°C. Ethazole molecule oxidation (Cu compound mass loss is 88.13%, calculated 87.51%, Co compound mass loss is 87.80%, calculated 87.04%) occurs on a large exothermic effect in the range of 400-585°C with the

formation of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  respectively. It degrades to a metal oxide on 660-750°C temperature, which is confirmed by chemical analysis on metals. The other compounds thermolysis occur similarly that is represented schematically as following:

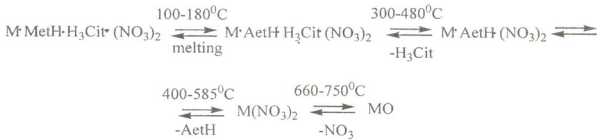


Table 1. The results of the chemical analysis of the coordination compounds

Compound Name	Obtained, %					Calculated, %					Melting T°C
	M	C	H	N	S	M	C	H	N	S	
$\text{Co} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$	8,48	27,57	3,03	11,49	9,16	8,69	28,37	3,27	12,40	9,47	195
$\text{Cu} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$	9,14	27,48	3,15	11,55	8,78	9,32	28,18	3,25	12,32	9,40	178
$\text{Zn} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$	9,17	27,52	3,32	12,01	9,11	9,56	28,10	3,24	12,29	9,38	182
$\text{Fe} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$	7,98	28,21	3,11	12,10	9,17	8,28	28,49	3,28	12,46	9,51	194
$\text{Mn} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$	7,55	28,14	3,28	12,17	9,14	8,16	28,54	3,29	12,45	9,52	132
$\text{Mg} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$	3,92	30,05	3,33	12,63	9,77	3,78	29,89	3,45	13,07	9,98	105
$\text{Co} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NCS})_2$	8,23	31,88	3,42	12,19	18,36	8,80	32,29	3,31	12,55	19,15	156
$\text{Cu} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NCS})_2$	9,12	31,71	3,12	11,92	18,42	9,42	32,07	3,29	12,46	19,02	164
$\text{Zn} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NCS})_2$	9,46	31,35	2,98	11,78	18,34	9,67	31,98	3,28	12,43	18,97	172
$\text{Fe} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NCS})_2$	7,84	32,31	2,82	12,55	19,10	8,38	32,43	3,33	12,61	19,24	148
$\text{Mn} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NCS})_2$	7,78	32,27	3,09	12,32	18,78	8,25	32,48	3,34	12,63	19,27	138
$\text{Mg} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NCS})_2$	3,85	33,65	3,18	13,18	20,18	3,83	34,05	3,49	13,23	20,20	112

To determine the structures of the synthesized compounds we studied their infrared spectra of absorption, for comparison we also obtained the infrared spectra of absorption of free ethazole, citric acid and sodium citrate.

Particular attention was paid to absorption bands of functional groups of the ligands during the study of the spectra, which can participate in coordination bond with metal.

In the spectrum of citric acid  $\text{Na}_3\text{Cit}$  characteristic C=O group valence vibrations ( $1750-1720 \text{ cm}^{-1}$ ) disappear and appear  $\text{COO}^-$  ion characteristic vibrations  $1580 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{as}}$ ) and  $1400-1320 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{s}}$ ) [6]. The location of absorption band, which corresponds to non-dissociated ethanol group OH, in  $\text{Na}_3\text{Cit}$  spectrum is similar to  $\text{H}_3\text{Cit}$  spectrum ( $3450 \text{ cm}^{-1}$ ). Considering the results of roentgenostructural analysis in the study [7], it is proposed that  $\text{Cit}^{3-}$  forms metalocycles and is coordinated by central and one peripheral carboxyl group oxygen and non-deprotonated hydroxyl group oxygen.

There are number of changes in the characteristic bands of citrate ion in the studied compounds –  $\text{M} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NO}_3)_2$  and  $\text{M} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot (\text{NCS})_2$ . All of the spectra demonstrate absorption bands ( $1710-1720 \text{ cm}^{-1}$ ) of non-dissociated carboxyl group as well as absorption bands  $1580 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{as}}$ ) and  $1400-1320 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{s}}$ ) corresponding to  $\text{COO}^-$  ion.

Regarding to the infrared absorption spectrum [8] of ethazole here is observed two sharp bands  $3478 \text{ cm}^{-1}$  and  $3368 \text{ cm}^{-1}$  that belong to the  $\gamma_{\text{as}}$  and  $\gamma_{\text{s}}$  vibrations of  $-\text{NH}_2$  group. Also there are noted wide, strongly intensive bands  $1300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{as}}$ ) and  $1152 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{s}}$ ) of  $\text{SO}_2$  group. The spectra of the synthesized compounds repeat the spectrum of ethazole in the region of  $\text{SO}_2$  group vibration, which obviously indicates that it does not participate in the formation of coordination bond with metal.

The vibration frequencies of citric acid OH group and ethazole  $\text{NH}_2$  group in  $\text{H}_3\text{Cit}$  are located in the same area  $3450 \text{ cm}^{-1}$  (OH) and  $3478 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ) respectively. These bands are remained in the range of  $3420-3470 \text{ cm}^{-1}$  in the synthesized compounds. Since these bands (OH and  $\text{NH}_2$ ) overlap each other, we can assume that this bands belongs to  $\gamma(\text{OH})$ , similarly to OH group of citric acid. Thus, ethanol group does not participate in the formation of coordination bond and corresponding vibration of ethazole  $\text{NH}_2$  group disappears indicating that one of hydrogen atom of carboxyl group of  $\text{H}_3\text{Cit}$  binds ethazole  $\text{NH}_2$

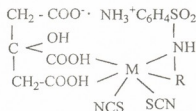




group, which protonates with the production of  $\text{NH}_3^+$  and between them is produced the ionic link ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_3^+$ ) in the same manner as between  $\text{H}_3\text{Cit}$  and neutral molecules of  $\text{MetH}$  (intermolecular bond) [4].

The vibration frequency of  $\gamma(\text{CN})$  is located in  $2075\text{--}2098\text{ cm}^{-1}$  area that indicates the inner-spherical nature of  $\text{NCS}'$  group and its coordination with a metal is accomplished by nitrogen atom.

Thus, the likely structure of the synthesized compounds is following:



### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Kozmanishvili A., Beshkenadze I., Beshkenadze T., Zhorzholiani N., Tskitishvili M., Gogua L., Tavberidze M., Tsiskarishvili R. Georgia State Zootechnical-Veterinary University. The Collection of works. 2004, v. LXIV, p. 144-148
2. Gogorishvili P.V., Tskitishvili M.G. The collection of "Research of some transitional and rare metals complex and simple compounds in chemistry". Published "Metsniereba", Tbilisi. 1978. issue 3, p.5
3. Tsintsadze G.V., Tskitishvili M.G., Zhorzholiani N. B., Gogorishvili D.A., Nadiradze L.G., Gvelesiani I.O., Tsintsadze T.G., Chanturia M.I., Tevzadze M.N., Bebia N.P. Proc. Georg. Acad. of Sci. Chemistry series. 2006, v. 32, №1-2, p. 9-13
4. Tsintsadze G., Tskitishvili M., Zhorzholiani N., Zedelashvili E., beshkenadze I., Metreveli L. Proc. Georg. Acad. Sci., Chemistry series, 2001, v. 27, N1-2, p. 28-31
5. Tsintsadze G., Tskitishvili M., Zhorzholiani N., Zedelashvili E., beshkenadze I., Metreveli L. Bull. of the Georgian Acad. of Sciences, 2001, v.164, N2, p. 294-296
6. Tsimbler S.M., Shevchenko L.L., Grigoreva V.V. The Journal of Spectroscopy. 1969, vol. 11, №3, p. 522
7. Shvelashvili A.E., Mimosnshvili E.B., Belski V.K., Sakvarelidze T.N. et. al. J. Inorg. Chem., 2001, v. 46, N9, p. 1345-1347
8. Zedelashvili E.N., Shvelashvili A.E., Gogorishvili D.A. The Journal of Inorganic Chemistry. 1980, v. 25, №12, p. 3309

### ბიოლითონის ეთაზოლისა და ლიმონის მჟავას შემცველი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა

ნანა ჟორჯოლიანი, სპარტაკ უროტაძე, იაშვე ბემკეძაძე, გივი ცინცაძე, გულნარა მანველიძე  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
 რეზიუმე

სინთეზირებულია ბიოლითონისა შერეულლიგანდებიანი კოორდინაციული ნაერთები საერთო ფორმულით:  $\text{M} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{X}_2$ , სადაც  $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{AetH}$  – ეთაზოლი,  $\text{H}_3\text{Cit}$  – ლიმონის მჟავა,  $\text{X} = \text{NO}_3', \text{NCS}'$ . შესწავლილია მათი ზოგერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები – ლღობის ტემპერატურა, ხსნადობა, თერმული მდგრადობა. განხილულია მიღებული ნაერთების იწ შეთანქმის სპექტრები და მიღებული შედეგების საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება მათი აღნაგობის შესახებ.

### СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАЩИХ ЭТАЗОЛ И ЛИМОННУЮ КИСЛОТУ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИОМЕТАЛЛОВ

Н.Б.Жоржوليани, С.Л.Уротадзе, И.А.Бешкенадзе, Г.В.Цинцадзе, Г.М.Манвелидзе  
 Институт физической и органической химии им. Петра Меликишвили

#### РЕЗЮМЕ

Синтезированы смешаннолигандные комплексные соединения некоторых биометаллов с этазолом ( $\text{AetH}$ ) и лимонной кислотой ( $\text{H}_3\text{Cit}$ ) состава  $\text{M} \cdot \text{AetH} \cdot \text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{X}_2$ , где  $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{X} = \text{NO}_3', \text{NCS}'$ . Изучены некоторые свойства синтезированных соединений, в том числе температура плавления, растворимость, термическая устойчивость. Рассмотрены ИК спектры поглощения данных комплексов и высказаны предположения об их строении.

FORMATION OF Cr(III) COMPLEXES IN THE SYSTEM *Arthrobacter oxydans* - Cr(VI)

Nelly Tsibakhashvili, Tamaz Kalabegishvili, Alexandre Rcheulishvili, Etery Gintury, Medea Janjalia, Dodo Pataraya\*, Manana Gurielidze\*, Olia Rcheulishvili\*\*, Salome Kerkenjia\*\*, David Gvardjaladze\*\*, Anna Abashidze\*\*\*

*Andronikashvili Institute of Physics, Tbilisi 0177, Georgia*

*\*Durmishidze Institute of Biochemistry and Biotechnology, Tbilisi 0159, Georgia*

*\*\*Chavchavadze State University, Tbilisi 0179, Georgia*

*\*\*\*Telavi Iakob Gogebashvili State University, Telavi 73264, Georgia*

### Introduction

Chromium is one of the most common environmental metal contaminants discharged into environments primarily from industries such as leather tanning, metal plating and alloying, and wood preservation. The two typical oxidative states of chromium commonly found in the environment are hexavalent chromium Cr(VI) and trivalent chromium Cr(III), which have widely contrasting toxicity and transport characteristics [1- 2]. Cr(VI) compounds are highly water soluble and toxic species, while most Cr(III) compounds are less water soluble and less harmful. Indigenous bacteria in many chromium-polluted sites are found to play important roles in the environment for transforming the highly soluble and toxic Cr(VI) compounds into less soluble and less toxic Cr(III) compounds [3-4]. Today, a number of these bacteria have been studied and a molecular understanding of this important microbial process has been gained for some of these bacteria. However, so far almost all studies have been focused on the behavior of Cr(VI), and very few laboratory studies have concerned the direct determination of the Cr(III) species in the microbial systems [5- 6]. Until now the generation of Cr(III) complexes via the process of microbial reduction of Cr(VI) has been investigated systematically. However, little is known about the speciation of formed Cr(III) complexes. For example, Cr(III) precipitates of various sizes were detected on the surface of different bacteria and also in the bulk solution [5-7]; but these precipitates have not been identified. According to results from recent studies [8-9], bacterial reduction of Cr(VI) may re-mobilize chromium due to the possibility of forming soluble organo-Cr(III) complexes. Thus, the speciation of Cr(III) and its properties in bacterial systems needs further investigation. Results from our study can hold considerable pragmatic importance, because they provide important data that can be used to predict the long-term stability of reduced chromium in the environment, which is especially important in the development of new biotechnologies to remediate the sites contaminated with Cr(VI).

The work described here is a continuation of our recent studies [10-12], where the nature and the formation of Cr(V) compounds during the reduction of Cr(VI) by Gram-positive bacteria of *Arthrobacter* genera was investigated systematically using ESR spectroscopy. Results from our batch experiments revealed that *A. oxydans* reduced Cr(VI) through the formation of Cr(V) complexes at the surface of bacteria in the presence of oxygen [11]. Numerical simulations of the ESR spectroscopic data provided strong evidence for at least two different diolato-type oxoCr(V) complexes (I,  $g_{iso} = 1.9801$ ; II,  $g_{iso} = 1.9796$ ), involving the bacterial cell wall macromolecules in the Cr(VI)-*A. oxydans* system (10). In the present work, we aimed at studying the decomposition of Cr(V)-diols to Cr(III) complexes by *A. oxydans* exposed to Cr(VI), and at gaining insights into the Cr(III) speciation.

### Methods

#### *Bacterial growth conditions and sample preparation*

All chemicals were ACS-reagent grade and purchased from Sigma (St. Louis, MO, USA).

Bacterial cells were grown aerobically in 250-mL Erlenmayer flasks at 21°C. The cells were grown with a constant shaking in a liquid medium (at a speed of 100 rpm) as described previously (11): 2 g of  $K_2HPO_4$ , 0.01 g of  $FeSO_4$ , 0.2 g of  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 1 g of ammonium citrate, 1 g of glucose, 1 g of yeast extract and 1.0 L of distilled water.

To examine the reaction between Cr(VI) and *A. oxydans*, we conducted two types of experiments using *A. oxydans* cells that were grown to the early stationary phase. In the first type of experiments, we examined the reaction between Cr(VI) and lyophilized *A. oxydans* cells. Here *A. oxydans* cells were first harvested by centrifugation (10,000 rpm, 15 min, 4°C) and then were lyophilized according to the method described in [13]. After lyophilization, a 400 mg/L of Cr(VI) [as  $K_2CrO_4$ ] was added to the lyophilized cells. The generation of Cr(III) from Cr(V) was measured at different time points by ESR spectrometry. The same procedure was used to measure the formation of Cr(V) from Cr(VI)

In the second type of experiments, we examined the reaction between Cr(VI) and live stationary-phase *A. oxydans* cells. Here Cr(VI) was added into the cell culture, which provided a final chromium concentration of 35 or 200 mg/L. Prior to the ESR measurements, these Cr(VI)-treated bacterial cells were harvested at various time points by centrifugation (10,000 rpm, 15 min, 4°C).

#### Electron Spin Resonance (ESR) Measurements

ESR was the key method employed in this study. ESR measurements were carried out on the RE 1306 radio spectrometer (Russia) with 100 kHz modulation at 9.4 GHz. The experiments were performed at ambient temperature (300 K). The typical settings for spectral acquisition are described in detail in (11).

### Results

Upon exposing *A. oxydans* to the chromate solution of different concentrations, an ESR line with a g-factor of 1.980 and a width of 12 G appeared within minutes. This ESR line corresponds to Cr(V)-diols [11], indicating a rapid reduction of Cr(VI)- to Cr(V)-compounds. Results of further behavior of Cr(V) in an *A. oxydans* system with a focus on the time-dependent formation of Cr(III) are presented in Figures 1 to 4.

In the first set of experiments, the lyophilized *A. oxydans* cells were tested and results were summarized in Figures 1-3. In Figure 1 are the Cr(V) ESR spectra registered in these cells at various time points after exposure to 400 mg/L of Cr(VI). Here the Cr(V) ESR line with a superhyperfine splitting (of about 1G) can be detected; which is characteristic of the superfine interaction of nearby hydrogen in the diol-containing molecules Cr(V) complexes (11). According to our previous study (10), this spectral character corresponds to diolato-type oxoCr(V) species. We found that the intensity of Cr(V) ESR signal (shown in Figure 1), which is proportional to the concentration of oxoCr(V)-diols, was relatively stable and often lasted for days. However, our data show that the subsequent reduction of this oxoCr(V) species in the tested bacterial system was a significantly slower process. For instance, the Cr(V) ESR line did not disappear until after two weeks. When the ESR field was expanded (as shown in Figure 2), a broad ESR line with a g-factor of 2.02 and a line width of 650 G was also detected simultaneously with the sharp signal of Cr(V). This broad ESR line corresponds to Cr(III) hydroxide (11). Furthermore, the Cr(III) ESR line detected in our bacterial samples occurs later than the Cr(V) ESR line detected. This implies, that in the our Cr(VI)-*A. oxydans* system, it takes a few days to transform a detectable amount of Cr(V) to Cr(III). The time-course of the relative intensity of Cr(III) ESR signal (Figure 3), which compares the time course of the Cr(III) formation to that of the Cr(V) decomposition, illustrates that the time-course of Cr(III) ESR signal is inversely correlated with the time-course of Cr(V) ESR signal. At each time point, the level of Cr(III) increased as much as the level of Cr(V) decreased.

To quantify this behavior, we performed a kinetic analysis of the Cr(III) formation process. For this purpose the following equation was successfully applied ( $R^2=0.99$ ):

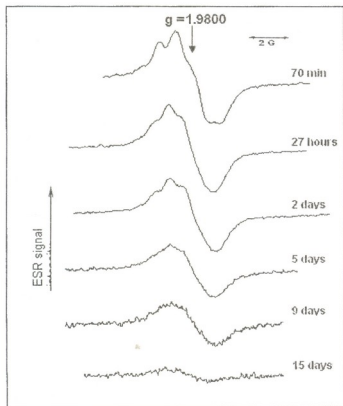
$$I_1 = I_0 - A \exp(-k_f t) \quad (1)$$

Here  $k_f$  is the first-order Cr(III) formation rate constant ( $\text{days}^{-1}$ ),  $I_1$  the Cr(III) ESR signal intensity (arb.units),  $I_0$  the maximum value of Cr(III) ESR signal intensity (arb.units),  $A$  the coefficient of the exponential (arb. units), and  $t$  the time (days). The half-time of Cr(III) formation ( $t_{f0.5}$ ) was calculated from ( $t_{f0.5} = 0.693/k_f$  (days)). From our data, we obtained that,  $k_f = 0.12 \text{ days}^{-1}$  and ( $t_{f0.5} = 5.9$  days). To describe the Cr(V) decomposition process in *A. oxydans*, we used the equation given in ref 11, which had been applied to describe the Cr(V) formation and reduction in the fronds of the duckweed *Spirodela polyrhiza*, and in basalt-inhabiting bacteria:

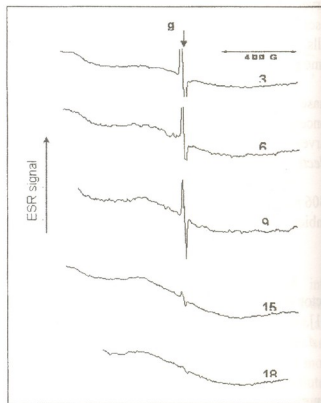
$$I_2 = B \exp(-k_d t) \quad (2)$$

where  $k_d$  is the first-order Cr(V) decomposition rate constant ( $\text{days}^{-1}$ ),  $I_2$  the Cr(V) ESR signal intensity (arb. units),  $B$  the coefficient of the exponential (arb. units), and  $t$  the time (days). From Eqn. (2), we obtained  $k_d = 0.17 \text{ days}^{-1}$  and ( $t_{d0.5} = 4.0$  days). Thus, the kinetic analysis of Cr(III) complexes formation and

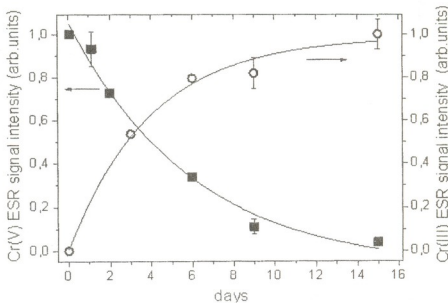
Cr(V)-diols decomposition showed that  $k_f \approx k_d$ . Note that  $k_f$  and  $k_d$  were calculated using the curve fitting (nonlinear Levenberg-Marquardt) method of Eqn. (1) and (2).



**Figure 1.** Cr(V) ESR spectra from solutions of lyophilized *A. oxydans* cells incubated with 400 mg/L of Cr(VI). ESR spectra were taken at 70 min, 27 h, 2 d, 5 d, 9 d, and 15 d after exposure of samples to chromate solution. Spectrometer settings: microwave power = 25 mW; modulation amplitude = 0.2G; time constant = 0.3 s; field set = 3400 G; sweep width = 50 G; scan time = 2 min.



**Figure 2.** Cr(III) and Cr(V) ESR spectra from solutions of lyophilized *A. oxydans* cells exposed to 400 mg/L of Cr(VI). ESR spectra were taken at 3 d, 6 d, 9 d, 15 d, and 18 d after exposure of samples to chromate solution. Spectrometer settings: microwave power = 50 mW; modulation amplitude = 20 G; time constant = 0.3 s; field set = 3400 G; sweep width = 1500 G; scan time = 6 min.

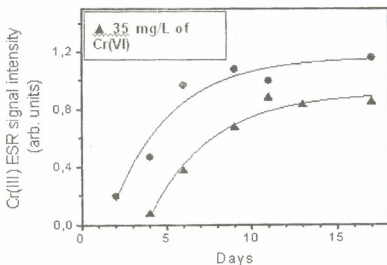


**Figure 3.** Time-course of Cr(V) decomposition and Cr(III) formation in lyophilized *A. oxydans* cells exposed to 400 mg/L of Cr(VI). Spectrometric settings are the same as those given in Figures 1 and 2. The solid lines represent the simulated results based on the kinetic model.





In the second set of experiments, *A. oxydans* cells in a batch culture were exposed to both low (35 mg/L) and high (200 mg/L) concentrations of Cr(VI). We used lower Cr(VI) concentrations in this second set of experiments to ensure that cells remained viable during our study. The Cr(III) ESR signal corresponding to Cr(OH)<sub>3</sub> was detected in bacterial cells again. After a long-term Cr(VI)-bacteria action, a faint signals corresponding to Cr(III) hydroxide were detected in the liquid medium. Other types of Cr(III) complexes were not observed neither in the bacterial cells, nor in the liquid medium. Data shown in figure 4 reveal that the formation of Cr(III) hydroxide in *A. oxydans* is dose-dependent. The Cr(III) ESR signal intensity is higher at higher doses (200 mg/L) at each time-points. However the dynamics of Cr(III) formation at both Cr(VI) doses has a character similar to that observed in Figure 3. We applied Eqn. 1 to estimate the Cr(III) formation constants, and present the estimated kinetic values in Table 1; which shows that the formation of Cr(III) from Cr(VI) takes a few days for all cases.



**Figure 4.** Time-course of Cr(III) formation in *A. oxydan* grown in a liquid medium. The bacterial cells were exposed to 35 or 200 mg/L of Cr(VI) at the stationary phase of growth. Spectrometric settings are the same as those given in Figure 2. The solid lines represent the simulated results based on the kinetic model.

### Discussion

The reduction of Cr(VI) to Cr(III) is an important detoxification pathway of Cr(VI) in ecological systems. Soil itself is able to reduce Cr(VI); but in natural soil, the reduction is extremely slow and can take years (1,2). Many microorganisms, algae and plants can reduce the Cr(VI) contamination in soil to Cr(V) and eventually to Cr(III) (14-16). In algae the reduction of Cr(VI) is a rapid process with the Cr(V) signal reaching the maximal level about 10 minutes after incubation with Cr(VI) (as 2mM sodium dichromate0 (14, 16). In terrestrial plants it took longer than 10 hours for Cr(V) to reach the maximal level (16). The further reduction of Cr(V) by algae proceeds for a few days (14) In some plant tissues, Cr(V) complexes are decomposed to form both Cr(III) hydroxide and Cr(III)-oxalato complexes (15).

This study is a continuation of our investigation of the ability of widespread basalt-inhabiting bacteria *A. oxydans* to form less toxic Cr(III) species from toxic Cr(VI). In our previous work (11) the kinetics of the formation and decomposition of Cr(V) during Cr(VI) reduction by *A. oxydans* had been investigated in detail. It has been established that both formation and decomposition of Cr(V) occurred more quickly when Cr(VI) was added at the exponential phase. More importantly, in comparison with other Gram-positive basalt-inhabiting bacteria, the formation and decomposition of Cr(V) in *A. oxydans* was significantly slower. For comparison, the half-time of Cr(V) decomposition consisted of about 40 min, when 35 mg/L of Cr(VI) was added to other tested bacterial cells at the early stationary phase and the reduction of Cr(VI) proceeded so quickly that we can not estimate the half-time of Cr(V) formation. In *A. oxydans* the half-time of Cr(V) formation was about 10 min. It was suggested that the slow reduction rate in *A. oxydans* may be a result of the special structure of the cell wall of *Arthrobacter* genera. The cell wall of *Arthrobacter* species contains the second bilayer of waxy lipids in the form of mycolic acids in addition to a thicker peptidoglycan layer, polysaccharides, menaquinones, teichoic acids, and proteins (4). Our further investigations confirmed the important role of the cell wall of *A. oxydans* (17).

This current work involves the analysis of microbial reduction of Cr(VI) to Cr(III) with *A. oxydans* using electron spin resonance (ESR). We used a kinetic model to compare Cr(III) formation with Cr(V)

decomposition in cells, and found that the rate of Cr(III) formation was similar to that of Cr(V) decomposition. However, it is not clear whether the cellular uptake of toxic Cr(VI) occurs with reduction localized to the cytoplasm or periplasm; or the reduction occur extracellularly.

We have demonstrated that in the Cr(VI)-contaminated environment, *A. oxydans* is capable of reducing carcinogenic Cr(VI) to relatively nontoxic Cr(III) hydroxide for a few days. Recently we also observed Cr(III)-oxalato complexes during reduction of Cr(VI) by some strains of basalt-inhabiting bacteria belonging to *Arthrobacter genera* (18). However, further corroborative data are needed to establish the transformation pathways of Cr(V)-diol complexes to Cr(III) hydroxide and oxalato ones, which is critical for the realistic evaluation of *Arthrobacter spp.* potential to remediate the environment (19). Additional experiments are underway and will be presented in our next work.

Table 1. Half-time of Cr(III) formation by *A. oxydans* exposed to Cr(VI)

Description of bacterial sample	Cr(VI) concentration [mg/L]	half-time of Cr(III) formation, ( $t_{1/2}$ ) <sub>0.5</sub> [days]	R <sup>2</sup>
Lyophilized cells of <i>A. oxydans</i>	400	5.9 ± 1.6	0.99
<i>A. oxydans</i> cells grown in a liquid medium	200	3.5 ± 1.8	0.95
<i>A. oxydans</i> cells grown in a liquid medium	35	3.7 ± 1.7	0.95

This work was funded by Grant # STCU-GNSF 4330/131 from the Ukrainian Science and Technology Centre (STCU) and Georgian National Science Foundation (GNSF).

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Bartlett R., James B.R. Mobility and bioavailability of chromium in soils. Adv. Environ. Sci. Technol., 1988, v.20, pp. 267-304.
- Fendorf S.E. Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma, 1995, v.67, pp.55-71.
- Chen J.M., Hao O.J. Microbial chromium (VI) reduction. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 1998, v.28, pp. 219-251.
- Nies D.H. Microbial heavy-metal resistance. Appl Microbiol Biotechnol., 1999, v. 51, pp. 730-750.
- Blake R.C., Choate D.M., Bardhan S., Revis N., Barton L.L., Zocco T.G. Chemical transformation of toxic metals by a *Pseudomonas* strain from a toxic waste site. Environ. Toxicol. Chem., 1993, v.12, pp. 1365-1376.
- Holman H.-Y., Perry D., Martin M., Lambie G., McKinney W., Hunter-Cevera J. Real-time characterization of biogeochemical reduction of Cr(VI) on basalt surfaces by SR-FTIR imaging. Geomicrobiology J., 1999, v. 6, pp.307-324.
- Horitsu H., Futo S., Miyazawa Y., Ogai S., Kawai K. Enzymatic reduction of hexavalent chromium by hexavalent chromium tolerant *Pseudomonas ambigua* G-1, Agric. Biol. Chem., 1987, v. 51, pp. 2417-2420.
- Priester J.H., Olson S.G., Webb S.M., Neu M.P., Hersman L.E., Ve Holden P.A. Enhanced copolymer production and chromium stabilization in *Pseudomonas putida* unsaturated biofilms. Appl. Environ. Microbiol. 2006, v.72, pp.1988-1996.
- Puzon G.J., Roberts A.G., Kramer D.M., Xun L. Formation of soluble organo-chromium(III) complexes after chromate reduction in the presence of cellular organics. Environ. Sci. Technol., 2005, v. 39, pp.2811-2817.
- Codd R., Lay P.A., Tsibakhashvili N.Y., Kalabegishvili T.L., Murusidze I.G., Holman H.-Y. Chromium(V) complexes generated in *Arthrobacter oxydans* by simulation analysis of EPR spectra. J. Inorg. Biochem., 2006, v. 100, pp. 1827-1833
- Kalabegishvili T.L., Tsibakhashvili N.Y., Holman H.-Y. Electron spin resonance study of chromium(V) formation and decomposition by basalt-inhabiting bacteria. Environ. Sci. Technol., 2003, v. 37, pp. 4678-4684
- Kalabegishvili T.L., Tsibakhashvili N.Y., Murusidze I.G., Pataraya D.T., Gurielidze M.A., Holman H.-Y. Formation of Cr(V) and Cr(III) in *Arthrobacter oxydans* exposed to high concentrations of Cr(VI). In: Mendez-Vilas A. (ed) Modern Multidisciplinary Applied Microbiology. Wiley-VCH, Weinheim, 2006, pp. 516-520
- Mosulishvili L.M., Kirkesali E.I., Belokobilyky A.I., Khizanishvili A.I., Frontasyeva M.V., Gundorina S.F., Opera C.D. Epithermal neutron activation analysis of blue-green algae *Spirulina platensis* as a matrix for selenium-containing pharmaceuticals. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002, v. 252, pp.15-20



14. Appenroth K.J., Bischoff M., Gabrys H., Stoeckel J., Swartz H.M., Walczak T., Winnefeld K. Kinetics of chromium(V) formation and reduction in fronds of the duckweed *Spirodela polyhriza* – a low frequency EPR study. J. Inorg. Biochem., 2000, v. 78, pp.235-242
15. Howe J.A., Loeppert R.H., Derose V.J., Hunter D.B., Bertsch P.M. Localization and speciation of chromium in subtterranean clover using XRF, XANES, and EPR spectroscopy. Environ. Sci. Technol., 2003, v. 37, pp.4091-4097.
16. Liu K.J., Jiang J., Shi X. Low-frequency EPR study of chromium(V) formation from chromium(VI) in living plants. Biochem. Biophys. Res. Commun. 1995, v. 206, p.829-834.
17. Lin Z., Zhu Y., Kalabegishvili T.L., Tsiabkhashvili N.Y., Holman H.-Y. Effect of chromate action on morphology of basalt-inhabiting bacteria. Mater. Sci. Eng. C 2006, v. 26, pp.610-612.
18. Tsiabkhashvili N.Y., Kalabegishvili T.L., Rcheulishvili A.N., Murusidze I.G., Pataraya D.T., Gurielidze M.A., Holman H.-Y. Detoxification of Cr(VI) by basalt-inhabiting bacteria. In: Gidarakos E., Nikoladis N. (eds) Proceedings of the International Conference – Protection and Restoration of the Environment VIII. Chania, Creete, Greece, 2006. pp. 115-116.
19. Suzuki J., Banfield J.F. Resistance to, and accumulation of, uranium by bacteria from a uranium-contaminated site. Geomicrobiology J., 2004, v.21, pp.113-121.

### Cr(III) კომპლექსების ფორმირება სისტემაში *Arthrobacter oxydans* – Cr(VI)

ნელი წინახაშვილი, თამაზ ცალაბეგიშვილი, ალექსანდრე რჩულიშვილი, ეთერი გინტური, მედეა ჯანაჯალია, დოდო პატარაია\*, მანანა გურიელიძე\*\*, ოლია რჩულიშვილი\*\*, სალომე კერკენჯია\*\*, დავით გვარჯალაძე\*\*, ანა აბაშიძე\*\*\*

ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი, თბილისი 0177, საქართველო

\*ს. დურმიშიძის ბიოქიმიის და ბიოტექნოლოგიის ინსტიტუტი, თბილისი 0159,

\*\*ი. ჭავჭავაძის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, თბილისი 0179, საქართველო

\*\*\*ი. გოგებაშვილის თელავის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, თელავი, საქართველო

### რეზიუმე

ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის მეთოდით შესწავლილია Cr(III) კომპლექსების წარმოქმნის პროცესი, რომელიც მიმდინარეობს სისტემაში - *Arthrobacter oxydans* – Cr(VI). *Arthrobacter oxydans* არის გრამ-დადებითი აერობული ბაქტერია, რომელიც გამოიყოფილია აშშ-ში კოლუმბიის ბაზალტების ქანებიდან. შესწავლილია Cr(VI)-ის სხვადასხვა დოზის შემთხვევაში ბაქტერიის როგორც ლიოფილიზირებული უჯრედებზე, ასევე ბაქტერიის თხევად კულტურაზე. ნაჩვენებია, რომ ყველა შემთხვევაში ბაქტერია რამდენიმე დღეში ანცენტროგულ Cr(VI)-ს გარდაქმნის ნაკლებად ტოქსიკურ Cr(III)-ის ჰიდროქსიდის კომპლექსებად.

### ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cr(III) В СИСТЕМЕ *Arthrobacter oxydans*-Cr(VI)

Н.Цибакхашвили, Т.Калабегшвили, А.Рченлишвили, Э.Гинтури, М.Джанджалия, Д.Патарая\*, М.Гურიелидзе\*\*, О.Рчеулишвили\*\*, С.Керкенджия\*\*, Д.Гварджаладзе\*\*, А.Абашидзе\*\*\*

Институт физики им. Э. Андроникашвили, Тбилиси 0177, Грузия

\*Институт биохимии и биотехнологии им. С. Дурмишидзе, Тбилиси 0159, Грузия

\*\*Государственный университет им. И. Чавчавадзе, Тбилиси 0179, Грузия

\*\*\*Государственный университет им. Я. Гогебашивили, Телави, Грузия

### РЕЗЮМЕ

В данной работе с помощью метода электронного парамагнитного резонанса было изучено формирование комплексов Cr(III), которое протекает в системе *Arthrobacter oxydans*-Cr(VI). *Arthrobacter oxydans*- грам-положительный, аэробный бактериальный штамм, который был выделен в США из Колумбийских базальтов. Нами было изучено воздействие различных доз Cr(VI) как на жидкостную культуру бактерий, так и на лиофилизированные клетки бактерий. Было показано, что во всех случаях трансформация канцерогенного Cr(VI) в менее токсичные комплексы хрома протекает в течение нескольких дней.

## ბენზოლის ოქსიწარმოებაშუღბის საფუძველზე რეზოლის ტიპის შირაშული ოლიგომერების სინთეზი ნალღოზში

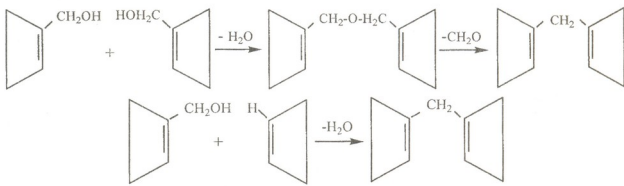
ნაზი გელაშვილი, გივი პაპავა, ეთერ გავაშელიძე, ნორა ღოზტურიშვილი, ნუნუ მისურაძე, მზია რამიშვილი, რუსუღან ცისკარიშვილი  
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

თერმორეაქტიული პოლიმერული მასაღების, ლაქების, წებოების და სხვაღასხვა სახის პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებაღ ერთ-ერთ ძირითაღ კომპონენტს წარმოაღგენს ოქსიბენზოლის საფუძველზე მიღებული ოლიგომერი, რომელიც მიღება ოქსიბენზოლის ურთიერთმოქმეღებით ფორმაღღებღთან. რეაქცია ტრადიციულაღ ტარღება წყალხსნარში ან სპირტში, ტუტე კატალიზატორის თანაობისას [1].

ოქსიბენზოლის საფუძველზე მიღებული პოლიმერის აღგეზის უნარის ასამაღლებლაღ, ჩვენს მიერ სინთეზირებული იყო რეზოლური ტიპის შერეული ოლიგომერები. საწყის მონომერებაღ გამოიყენეთ ოქსი-, 1,3- და 1,4-ღიოქსიბენზოლი. ტექნიკური პროცესის გამარტივების მიზნით, სინთეზისათვის ჩვენს მიერ პირველაღ იყო გამოყენებული პარაფორმი. რეაქცია ტარღებოღა ნალღოზში [2].

ბენზოლის ოქსიწარმოებუღისა და ფორმაღღებღის ურთიერთმოქმეღების შედეგაღ მიღება მეთილოლწარმოებუღები, რომელთა ურთიერთმოქმეღებისას გამოიყოფა წყალი და წარმოიქმნება მეთილენ- და ღიმეთილენთერული ბბები. გასურებისას ღიმეთილენთერული ბბები იშლება, რის შედეგაღაც გამოიყოფა ფორმაღღებღი, ხოლო ოქსიბენზოლის მოლეკულები ერთმანეთს უკავშირღებიან მეთილენური ბბებით. მიღებული ოლიგომერი გამოიყენება პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებაღ.

ოლიგომერის წარმოქმნა სქემატურაღ შეიღლება შემღგნარაღ გამოვსახოთ:



შერეული ოლიგომერის მიღების ღროს ოქსიბენზოლთან ერთაღ გამოიყენება ღიოქსიბენზოლი, რომლის რეაქციისუნარიანობა განსხვავღება ოქსიბენზოლისა-გან. 1 ცხრილში მოცემულია მონაცემები გამოყენებული მონომერების გარღაქმნის სიჩქარის შესახებ, ფორმაღღებღთან მათი ურთიერთმოქმეღებისას. როგორც ცხრილის მონაცემებიღან ჩანს, გარღაქმნის სიჩქარე განსხვავებულია. 1,3- და 1,4-ღიოქსიბენზოლის გარღაქმნის სიჩქარე უფრო მაღალია ოქსიბენზოლისაზე. ამასთან, ტემპერატურის მომატებასთან ერთაღ გარღაქმნის სიჩქარე იზრღება. ვინაიღან შერეული ოლიგომერების მიღების ღროს სარეაქციო არეში ბენზოლის ოქსიწარმოებული და ღიოქსიწარმოებული ერთღროულაღ შეგვაქვს, რეაქციის დასაწყისში ფორმაღღებღი ურთიერთმოქმეღებს უფრო აქტიურ მონომერთან, ხოლო შემღგე, პროცესის მიმღინარეობისას, რეაქციაში შეღის მეორე, ნაკლებ აქტიური კომპონენტი. შედეგაღ, რეაქციის პირველ ეტაპზე, ოლიგომერის მოლეკულები გამღღრებული არიან უფრო აქტიური



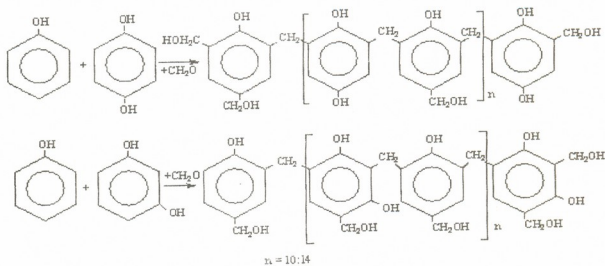
კომონენტით. შედეგად მიიღება ოლიგომერი, მოლეკულაში საწყისი კომონენტების სტატისტიკური განაწილებით.

ცხრილი 1. რეაქციის სინქარე ოქსიბენზოლის, 1,3- და 1,4-დიოქსიბენზოლის ურთიერთმოქმედებისას ფორმალდეჰიდთან ნაღღობში <sup>x)</sup>

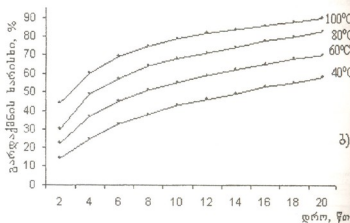
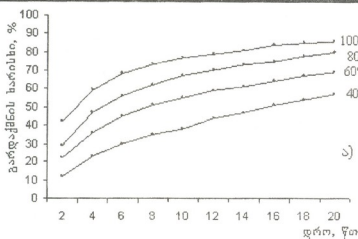
წუთი	სინქარე, გ/წთ											
	40°C			60°C			80°C			100°C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
2	5,3	5,5	8,15	10,73	11,05	11,7	14,42	14,99	15,90	20,60	21,20	21,70
3,5	5,24	5,86	7,02	8,18	9,88	10,40	11,58	12,40	12,80	15,01	15,52	16,17
5	4,84	5,05	6,32	7,17	8,32	8,68	9,83	10,65	10,91	12,37	12,78	13,14
7,5	4,15	4,45	5,12	6,05	6,59	6,96	7,91	8,21	8,64	10,5	10,53	10,93
10	3,81	4,02	4,24	5,24	5,66	5,91	6,56	6,73	7,24	7,64	7,88	8,28
12,5	3,47	3,64	3,87	4,66	4,94	5,14	5,60	5,76	6,13	6,40	6,52	6,76
15	3,24	3,40	3,69	4,13	4,45	4,70	4,96	5,01	5,27	5,51	5,60	5,76
17,5	2,97	3,09	3,38	3,60	4,00	4,16	4,40	4,55	4,66	4,75	4,85	5,17
20	2,77	2,88	3,06	3,22	3,65	3,78	3,99	4,07	4,18	4,18	4,29	4,69

<sup>x)</sup> 1 - ოქსიბენზოლი; 2 - 1,3-დიოქსიბენზოლი; 3 - 1,4-დიოქსიბენზოლი

შერეული ოლიგომერის წარმოქმნა ოქსი- და დიოქსიბენზოლის საწყისი მოლური თანაფარდობისას 0,5 : 0,5 შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახით:



შერეულ ოლიგომერში 1,3- და 1,4-დიოქსიბენზოლის მოლური წილი იცვლებოდა 0,1-დან 0,5-მდე. 1 სურათზე მოცემულია გარდაქმნის ხარისხის ცვლილება ფორმალდეჰიდთან საწყისი მონომერების ნარევის ურთიერთმოქმედებისას. როგორც სურათიდან ჩანს, პროცესის მიმდინარეობისას რეაქციის ხანგრძლივობის და ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება გარდაქმნის ხარისხიც.



**ნახაზი 1.** გარდაქმნის ხარისხის ცვლილება ფორმალდეჰიდთან ურთიერთმოქმედებისას ნალოზში: ა) ოქსიბენზოლისა და 1,3-დიოქსიბენზოლისა; ბ) ოქსიბენზოლისა და 1,4-დიოქსიბენზოლისა. მოლური თანაფარდობა 0,5:0,5 რეზოლები კარგად იხსნებიან სპირტში, აცეტონში და სხვა ორგანულ გამხსნელებში. ისინი გამოყენებული იყო პოლიმერული კომპოზიტების მისაღებად.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Технология пластических масс (под ред. В.В.Коршака). Москва: «Химия», 1985, с.251.
2. ზ.მოლოდინაშვილი, ი.ჩიტრეკაშვილი, გ.პაპავა, მ.გურგენიშვილი, ზ.თაბუკაშვილი, ნ.ხორტენაშვილი, ე.გვაგუაშვილი, მ.ჩხაიძე. 1,3 და 1,4 დიოქსიბენზოლის ურთიერთმოქმედება ფორმალდეჰიდთან ნალოზში. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაგნი, ქიმიის სერია, 2008, ტ.34, №4, გვ. 437-440.

#### PREPARATION OF RESOLTYPE MIXED OLIGOMERS IN MELT ON THE BASE OF OXIDERIVATIVES OF BENZENE

Nazi Gelashvili, Givi Papava, Eter Gavashelidze, Nora Dokhturishvili, Nunu Maisuradze, Mzia Ramishvili, Rusudan Ciskarishvili

*Petre Melikishvili Institute of Physocal and Organic Chemistry*

#### SUMMARY

Resoltype mixed oligomers in melt are obtained on the base of oxo- and dioxidderivatives of benzene and formaldehyde. Paraform was used as aldehyde. Molar content of benzeneddioxidervative in oligomer was changed from 0,1 to 0,5. The influence of temperature and duration of the reaction on the rate of transformation of oxo- and dioxibenzene components was studied.

#### ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ РЕЗОЛЬНОГО ТИПА В РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Н.С.Гелашвили, Г.Ш.Папавა, Э.Ш.Гавашелидзе, Н.С.Дохтуришвили, Н.А.Майсурадзе, М.Г.Рамишвили, Р.П.Цискаришвили

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

#### РЕЗИОМЕ

Получены смешанные олигомеры резольного типа в расплаве на основе окси- и диоксипроизводных бензола и формальдегида. В качестве альдегида был использован параформ. Молярное содержание диоксипроизводного бензола в олигомере менялось от 0,1 до 0,5 мол. Изучено влияние температуры и продолжительности реакции на скорость превращения окси- и диоксибензольных компонентов.



აბრარული ძივის

ნიტრატების შემცველობა ხეხილოვანი კულტურების პროდუქტებში და მათი ღაზინძაშრების ღიაზნოსტიკა

რია ლიაარტელიანი, შორენა ღვალიანი  
საქართველოს სახელმწიფო აგარარული უნივერსიტეტი

XX საუკუნეში მკვეთრად იმატა ანტროპოგენულმა დატვირთვამ გარემოზე, რამაც წარმოქმნა ცივილიზაციისთვის რეალური საფრთხე. აქტიური მრეწველობის, ენერგეტიკის, ტრანსპორტისა და სოფლის მეურნეობის ქიმიზაციის შედეგად გაიზარდა ტექნოგენური ნარჩენების ინტენსივობა გარემოში. არსებული მონაცემების საფუძველზე, მწარმოებლური ძალის შედგოში განვითარების პროცესში, გარემოზე მოქმედი ანტროპოგენური დატვირთვა შეიძლება გაორმაგდეს ყოველ 10-15 წელიწადში. სამრეწველო და სოფლის მეურნეობის საწარმოები ყოველწლიურად აბინძურებენ გარემოს მილიონობით ტოქსიკური ნივთიერებებით (პესტიციდები, პოლიქლორიდოქსიდები და ა.შ.) და ცალკეული ელემენტებით: ვერცხლის წყლით, კადმიუმით, ფტორით, გოგირდით და სხვ. ბოლო 100 წლის მანძილზე საწარმოო ნარჩენებმა მთელს მსოფლიოში შეადგინა 1,5 მლნ ტონაზე მეტი დარიხზანი, 1 მლნ ტ ნიკელი, 200 ათასი ტ კობალტი, 600 ათასი ტ ცინკი, 125 ათასი ტ ვერცხლისწყალი და ა.შ.

მაგალითად, ინგლისში ყოველწლიურად ჰაერში აღწევს 1,5 მლნ ტ ნახშირის მტვერი და 5 მლნ ტ გოგირდოვანი გაზები. აშშ-ში გასული საუკუნის მიწურულს 250 მლნ ავტომობილი ღლეღამეში აბინძურებდა საჰაერო აუზს დაახლოებით 0,5 მლნ ტ ოქსიდით. მიასლოებითი გაანგარიშებით, ატმოსფეროში ბინძური ნივთიერებების საერთო რაოდენობა აღწევს 9 მლნ ტონას.

ყოველწლიურად დეღამიწაზე იწევა 12 მლრდ ტ საწვავი (გაზი, ნავთობი, ნახშირი და მათი გადამშეშავებელი პროდუქტები), რის შედეგადაც 1 კმ<sup>2</sup>-ის ფართობზე იღეეება 360 ტ ტოქსიკური დაძბინძურებელი ნივთიერებები.

სოფლის მეურნეობასა და მეტყევეობაში მავნებლების გასანადგურებლად გამოიყენება შსამქიმიკატები, რომლებიც ზემოქმედებენ არა მხოლოდ მცენარეების მავნებლებზე, არამედ მავნებლების რეალურ მტრებზეც.

მდინარეების დაბინძურება ბოლო 70 წლის მანძილზე გაიზარდა 10-ჯერ, ხოლო ზღვის შეღფი დაიფარა ნავთობის აპკით.

ხელოვნური ქიმიური ნივთიერებების ფართო გამოყენება ყოველგვარი სათანადო კონტროლის გარეშე და ბიოლოგიური ეფექტების გაუთვალისწინებლობა, გაზდა შედეგი უმძიმესი და ზშირ შემთხვევაში გამოუსწორებელი მოვლენებისა:

- აღამაინასათვის მავნე ნივთიერებების დაგროვება ნიადაგში, საკვებ პროდუქტებში, სამკურნალო და საკვებ მცენარეებში;
- ფუნქციონალურად სასარგებლო ნოყიერი ნიადაგების ფართობების, სატყეო მასივების, სახნავი და საძოვარი ტერიტორიების შემცირება;
- ბიოლოგიური ურთიერთდამოკიდებულების დარღვევა ნიადაგის, წყლისა და სხვა ობიექტების ბინადართა შორის;
- უძირფასესი სამრეწველო და სამკურნალო კულტურების, წყალმცენარეების და სხვა ბუნებრივი საკვები და სამკურნეო სუბსტრატების შემცირება და დაღუპვა, პლანეტის იფიათი და ძალზე სასარგებლო არსებების – მწერების, თეეზების, ფრინველების, ცხოველების რაოდენობრივი შემცირება და დაღუპვა;
- აღამაინას აქტივობისა ცხოვრების ხანგრძლივობის შემცირება, პოტენციური გენოფონდის ცვლილება მუტაციის შედეგად;
- ნიადაგის ეროზიის მუდამ მზარდი მასშტაბები, ფლორისა და ფაუნის მრავალფეროვნების შემცირება, აგროლანდშაფტების უნიფიკაცია და გარემოს დაბინძურება პესტიციდებით, ნიტრატებით, მძიმე მეტალებით, რომლებიც გამოიყენება სოფლის მეურნეობის წარმოებაში. ნიადაგის ნაყოფიერების შემცირება გაზდა მიზეზი სოფლის მეურნეობის პროდუქციის წარმოების შემცირებისა, აგრეთვე წარმოებული პროდუქციის ხარისხის გაუარესებისა. ეს პრობლემები აქტიური გაზდა ჯერ კიდეე XX-ის დასაწყისში და განსაკუთრებით გამწვავდა 80-იან წლებში გარემოს

ტოქსიკური ნივთიერებებით დაბინძურების გამო, ასევე ჰაერში, წყალსა და ნიადაგში ახალი, ხშირად ძნელად იდენტიფიცირებადი ნაერთების არსებობის გამო, რომლებსაც მაღალი მიგრაციის უნარი აქვთ.

გარემოს დაბინძურება განსაკუთრებით აქტიური ვახდა მე-20 საუკუნის 80-იანი წლებიდან. გლობალურ გაჭუჭყიანებაში ლომის წილი მრეწველობასა და ტრანსპორტზე მოდის. გარემოს დაბინძურება სასოფლო-სამეურნეო პროცესშიც ხდება. კერძოდ, სასუქების არასწორი გამოყენების დროს. მართალია, სასუქებით გარემოს დაჭუჭყიანება დიდი არ არის, მაგრამ მსოფლიოში მოსახლეობის საკვებ პროდუქტებზე მოთხოვნის დაკმაყოფილება, მხოლოდ ნიადაგის ნაყოფიერების გადიდებითა შესაძლებელი. სასუქების გამოყენება წარმოადგენს ნიადაგის ნაყოფიერების ამძლავების ერთ-ერთ გადაწყვეტ ღონისძიებას.

აქედან გამომდინარე მსოფლიო სასუქების გამოყენება ყოველწლიურად იზრდება. სასუქების არანორმირებული გამოყენების შემთხვევაში კი იზრდება სასუქების წილი გარემოს დაბინძურებაში.

ამერიკის შერთებული შტატების სამეცნიერო-კვლევითი ორგანიზაციების მონაცემებით, აგროტექნიკური ხერხების ხვედრითი წილი მოსავლის შექმნაში მოტანილი გვაქვს 1 ცხრილში.

ცხრილი 1. აგროტექნიკური ხერხების ხვედრითი წილი მოსავლის შექმნაში

აგროტექნიკური ღონისძიებები	მოსავლის შექმნაში აგროტექნიკური ხერხების ხვედრითი წილი %-ით
სასუქების გამოყენება	41
ჰერბიციდები და ქიმიური დაცვის სხვა საშუალებების გამოყენება	15-20
აგროტექნიკის სრულყოფა	15
ჰიბრიდული თესლი	8
ირიგაცია	5
სხვადასხვა ფაქტორები	11-18

ჯანმრთელობის დაცვის საერთაშორისო ორგანიზაციის მონაცემებით დადგენილია, რომ დედამიწაზე 1,5 მილიარდი ადამიანის კვების რაციონი არასრულფასოვანია, ხოლო 500 მლნ კაცი შიმშილობს. საკვებში ვიტამინების ნაკლებობისას ძლიერდება ადამიანის ორგანიზმის მიდრეკილება ქრონიკული დაავადებებისადმი. იზრდება სიკვდილიანობა და ავთვისებიანი დაავადებები, მსოფლიოში ყოველწლიურად 50-70 მილიონამდე კაცი კვდება და სიკვდილიანობის 75% არახელსაყრელ გარემო პირობებსა და არასრულფასოვან კვებას უკავშირდება.

ხილი უხვად შეიცავს კვებისათვის აუცილებელ ისეთ ელემენტებს, როგორცაა: შაქრები, ორგანული მჟავები, მინერალური მარილები, არომატული ნივთიერებები, ვიტამინები და სხვ. ამასთან, ხილს სასიამოვნო გემოც აქვს და ხელს უწყობს ორგანიზმის მიერ საჭმლის უკეთესად მონელებას. ჩვენი ქვეყნის მოსახლეობის სულ უფრო და უფრო მზარდი მოთხოვნილება ხილზე, საკვებით ბუნებრივია.

ადამიანის კვებისათვის საჭირო ელემენტებიდან ხილეულის შედგენილობაში განსაკუთრებით ბევრია შაქრები, რომლებიც ძირითადად წარმოდგენილი არიან ადამიანის ორგანიზმისათვის ყველაზე უფრო ადვილად ასათვისებელი მარტივი შაქრების – გლუკოზისა და ფრუქტოზის სახით. მათი შემცველობა სხვადასხვა ხილეულში სხვადასხვაა და იცვლება ჯიშის თავისებურებისა და გარემო პირობების მიხედვით. მაგალითად, მარწყვში იგი საშუალოდ 8%-მდეა, ატამში – 14%-მდე, ბალში – 15%-მდე, ვაშლში – 14%-მდე, ხოლო ლეღვში 26%-ს აღწევს. ძირითადად ვაშლის და ლიმონის მჟაჭები, რომლებიც, გარდა იმისა, რომ ხელს უწყობენ ორგანიზმის მიერ საჭმლის უკეთ მონელებას, მთელ რიგ შემთხვევებში (ჰიპერტონიული დაავადება, ორგანიზმში ქვების წარმოშობის მიდრეკილება და სხვ.) შესანიშნავად მოქმედებენ როგორც ბუნებრივი სამკურნალო საშუალებანი.

ასევე მნიშვნელოვანია ხილეულში მინერალური მარილების მორიმილავ და არომატულ ნივთიერებათა არსებობაც. ზოგიერთი ხილი მდიდარია ცხიმებითა და ცილებით. მაგალითად, კაკლის ლებანი შეიცავს 73%-მდე მაღალხარისხოვან ზეთსა და 20%-მდე ცილას. მოცვის ნაყოფი შეიცავს 12-77% მთრიმლავ ნივთიერებებს, ორგანულ მჟავას, 6% შაქარს (ფრუქტოზა ლაქტოზა) ვიტამინ C, A-P ვიტამინებს, აქტიურ ნივთიერებებს, ნაყოფს აქვს მაღალი კვებითი ღირებულება. აქვს მომყოფო



მოტივები გემო. მოცვის ნაყოფს იყენებენ მურაბების, ჯემების, კისელის, სიროფების წაყენების, ლქიორების დასამზადებლად, აგრეთვე ღვინის შესაფერადებლად.

ხალხურ მედიცინაში მოცვის ნაყოფის ნახარში და ნაყენი გამოიყენება შარდის ბუშტის ანთების, კუჭ-ნაწლავის დაავადების, გასტრიტების, ენტეროკოლიტების სამკურნალოდ. განსაკუთრებით კარგ შედეგს იძლევა მისი გამოყენება ბავშვებში. მოცვის ახასიათებს ანტისეპტიკური თვისება. მოცვის ნაყოფი აუზღობესებს მხედველობას. ფოთლების ნახარშს იყენებენ დიაბეტის საწყისი ფორმის სამკურნალოდ. უმჯობესია მისი ნარევის გამოყენება თუთის ფოთლებთან ერთად. ფოთლები შეიცავენ გლუკოზიდებს, რომელთაც ინსულინის მსგავსი მოქმედების თვისებები გააჩნიათ. გამოიყენება აგრეთვე წვეის დასაწვეად.

ადამიანის კვებისათვის განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს ახალ ხილში ვიტამინების არსებობას. პროდუქტებში ვიტამინების უქონლობა ან ნაკლებობა ადამიანის ორგანიზმში ხშირად იწვევს სხვადასხვა სახის დაავადებას (სურავანდი, რაქიტი, პოდაგრა, აპათია და სხვ.), ზრდის შეჩერებას, მაღის დაკარგვას, ცენტრალური და პერიფერიული ნერვული სისტემის გადავარებას, სიბერეს, მესხიერების დაკარგვას და სხვ. მთელ რიგ შემთხვევაში ხილი გამოყენებულია როგორც სამკურნალო საშუალება. მაგალითად, ვაშლის პირუე იხმარება კუჭ-ნაწლავის დაავადების დროს როგორც დიეტური საკვები. მსხლისა და ვაშლის ნაყოფი არეგულირებს საკვების მონელებას, ხელს უწყობს ნერვული სისტემის ნორმალურ მოქმედებას. ბალსა და ალუბალს იყენებენ საშარდე ქსელის დაავადების შემთხვევაში.

ადამიანის ორგანიზმისათვის უკეთესია ნედლი ხილის მიღება. გადამუშავებული ხილი სამკურნალო თვისებებს მეტ-ნაკლებად მოკლებულია, რადგან გადამუშავების დროს ვიტამინების ნაწილი და სხვა ზოგიერთი სპარაგებლო ორგანული ნივთიერება, იშლება და ხილიც თავის ღირსებას ნაწილობრივ კარგავს.

ამერიკელმა მეცნიერებმა გაიანგარიშეს, რომ ადამიანის კვების პროცესში ორგანიზმში მოხვედრილი ნიტრატების საერთო რაოდენობიდან 81% მიოდის ბოსტნეულის, 15% ხორცის, 4% ხილისა და მარცვლეული პროდუქტების ხარჯზე.

გფრ-ის კანონმდებლობით აკრძალულია ისეთი რაციონის გამოყენება, რომელშიც ნიტრატების შემცველობის დღე-ღამური ჯამი 250 მგ-ზე მეტია.

ადამიანის კვების პროცესში ორგანიზმში მოხვედრილი ნიტრატების საერთო რაოდენობიდან ხილის ხარჯზე მიოდის 4%. მაგრამ დაბინძურებული ხილის მიღების შემთხვევაში, ხილიდან ადამიანის ორგანიზმში მოხვედრილი ნიტრატები წარმოადგენენ მთელი რიგი დაავადებების აგენტს.

მცენარეში ნიტრატების დაგროვებაზე დიდ გავლენას ახდენს ნიადაგში ჭარბი რაოდენობით ნიტრატების შემცველობა. იგი წარმოიქმნება ერთ მხრივ ნიტრატების შემცველი სასუქების ჭარბი რაოდენობით გამოყენებისას, მეორე მხრივ – ნიადაგში მიმდინარე ნიტრიფიკაციის გაძლიერებით. ნიადაგში ნიტრატების დაგროვება ხდება როგორც ნიადაგის, ასევე სასუქის ამონიუმის ნიტრიფიკაციის შედეგად.

მცენარეში ნიტრატების დაგროვება ძლიერდება მაშინ, როცა დაქვეითებულია ფოტოსინთეზის აქტივობა. ამ შემთხვევაში ნახშირწყლების სინთეზი და ნიტრატების ამონიაკად გარდაქმნა შემცირებულია. მცენარეში ნიტრატების დაგროვება მაშინაც ძლიერდება, როცა ზოგიერთი მიკროელემენტების ნაკლებობის გამო ფერმენტ რედუქტაზას აქტივობა დაქვეითებულია.

XXI-ე საუკუნეში ბიოლოგიურად და ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქციის წარმოებას განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა, რადგან ყოველივე ეს გახლავთ საწინდარი ჯანსაღი მომავალი თაობის აღზრდისა.

მცენარეში, შემდეგ კი ადამიანისა და ცხოველების საკვებში მოხვედრილი ნიტრატები მთელი რიგი დაავადებების აგენტს წარმოადგენენ. სასოფლო-სამეურნეო კულტურები, ორგანიზმში ნიტრატების აკუმულაციის უნარის მიხედვით, არსებითად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან.

მაღალი უნარით ხასიათდებიან ფოთლოვანი ბოსტნეული, ხოლო ციტრუსები ნაყოფში დიდი რაოდენობით ნიტრატებს არ აგროვებენ.

ნიტრატებით დაბინძურებული სასოფლო-სამეურნეო პროდუქტების გამოყენების შემთხვევაში, ადამიანის და ცხოველის ორგანიზმში საკვებთან ერთად მოხვედრილი ნიტრატები, კუჭნაწლავის მიკროორგანიზმთა მეშვეობით ნიტრიტებად აღდგება, რაც ძალზე ტოქსიკურია: ურთიერთმოქმედებენ რა ჰემოგლობინთან, წარმოქმნიან მეტი ჰემოგლობინს, რომელსაც ვერ გადააქვს ჟანგბადი ფილტვებიდან

ქსოვილებში, ე.ი. ჭარბი რაოდენობით დაგროვილი ნიტრატები სისხლს უკარგავენ მის ერთ-ერთ ძირითად ბიოლოგიურ ფუნქციას.

მეტი ჰემოგლობინი განსაკუთრებით საშიშია ბავშვებში. თუ ბავშვის ორგანიზმში მეტიჰემოგლობინი ჰემოგლობინის 20-25%-ია, ვლინდება პერის მკვეთრი უკმარისობის ნიშნები.

ბოლო წლებში შემწნული იქნა გარკვეული დამოკიდებულება ადამიანის ორგანიზმში ნიტრატების ჭარბი რაოდენობით დაგროვებასა და ავთვისებიანი სიმსივნეების განვითარებას შორის.

საკვებში ნიტრატების მაღალი შემცველობა საზიანოა პირუტყვისათვის. ნიტრატების გავლენით მეცხოველეობის პროდუქტიულობა მცირდება, გამრავლების უნარი ქვეითდება. ნიტრატების ძალზე მაღალი შემცველობის საკვების გამოყენება მისი მიღებიდან 1-2 საათში იწვევს პირუტყვის მოწამვლას, ხოლო 10 საათში პირუტყვი იღუპება.

ჩვენ მიერ ჩატარებულ იქნა კვლევა სვანეთის რეგიონის ნიადაგურ-კლიმატურ პირობებში გაერცელებული ხეხილოვანი კულტურების პროდუქტებში ნიტრატების შემცველობაზე. მონაცემები მოტანილი გვაქვს ცხრილში 2.

ანალიზისათვის ნიმუშები აღებულ იქნა სვანეთის რეგიონის სხვადასხვა სოფლებში. თითოეული ხილეულედან საანალიზოდ შერჩეულ იქნა წვრილი, საშუალო და მსხვილი ზომის ხილი, ანალიზი ჩავატარეთ იონოსელექტური მეთოდით.

როგორც ცხრილი 2-ში მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, მესტიის რაიონის მიმდებარე სოფლებში აღებულ ხილის ნიმუშებში ნიტრატების შემცველობა ყველაზე დაბალი აღმოჩნდა. სოფ. მულანში აღებულ ხილის ნიმუშებში ნიტრატების შემცველობა უმნიშვნელოდ მატულობს მესტიის მიმდებარე სოფლებში აღებულ ხილის ნიმუშებში ნიტრატების შემცველობასთან შედარებით. ლაჭალსა და ბერში აღებულ ხილის ნიმუშებში ნიტრატების შემცველობა საგრძნობლად ჭარბობს მესტიის მიმდებარე სოფლებში და მულანში აღებულ ხილის ნიმუშებში ნიტრატების შემცველობას. ლენტეხის რაიონის მიმდებარე სოფლებში აღებულ ხილის ნიმუშებში, ნიტრატების შემცველობა მეტია დანარჩენ ზემოთ აღნიშნულ სოფლებში აღებულ ხილის ნიმუშებში ნიტრატების შემცველობასთან შედარებით. აღსანიშნავია ის გარემოება, რომ დასახელებულ ყველა სოფელში აღებულ ხილის ნიმუშებში ნიტრატების შემცველობა დასაშვებ ზღვრულ მაჩვენებელს 8-9-ჯერ ჩამოუარდება, რაც დადებითი მოვლენაა და სარწმუნოა სვანეთის ნიადაგურ-კლიმატურ პირობებში გაერცელებული ხეხილოვანი კულტურების პროდუქტების ეკოლოგიური სისუფთავე. ცხრილ 2-ში მოტანილი ციფრობრივი მაჩვენებლების მიხედვით შეიმჩნევა ხილის კანში ნიტრატების მეტი რაოდენობა, ვიდრე რბილობში. ასევე, ყველაზე დაბალი შემცველობა ნიტრატებისა აღმოჩნდა მოცვი და პანტა მსხალი. აქედან გამომდინარე, ტყის ნობათიდან პანტა მსხალი, მოცვი, ვაშლი, ქლიავი იძლევა იმის საშუალებას, რომ დამზადეს ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქცია: მაღალი კვებითი ღირებულების ჩირი, მურაბები, ჯემები, წვენები და ა.შ. რომელთა ხელმისაწვდომობა მოსახლეობისათვის ეკოლოგიურად და ეკონომიურადც შესაძლებელი იქნება, ეს პროდუქტები თავიანთ ადგილს დაიკავენ სხვა, ქართული პროდუქტების გვერდით.

იმის გამო, რომ პროდუქტებში ნიტრატების განსაზღვრის საშუალება ყველგან არ არსებობს, საჭიროა ადამიანმა იცოდეს ის ძირითადი განმასხვავებელი სიმპტომები, რითაც დაბინძურებული ხილის/ბუნებრივი განსხვავება ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქტისაგან. პირველი ასეთი განმასხვავებელი ნიშანი არის ის, რომ ნიტრატებით დაბინძურებულ მცენარეების ფოთლებს გააჩნიათ მკვეთრად გამოხატული მუქი მწვანე შეფერილობა, რაც განპირობებულია მასში აზოტის შემცველი პიგმენტის – ქლოროფილის დიდი რაოდენობით წარმოქმნით. ასეთ მცენარეზე განვითარებული ნივთიერების კანი, კანქვეშ მოთავსებული რბილობის ნაწილი და ზოგჯერ რბილობიც, სიმწიფის პერიოდშიც ღია მწვანე შეფერილობის რჩება. ნიტრატებით სუფთა მცენარის ფოთლებს გააჩნიათ ნორმალური მწვანე შეფერილობა.

მეორე განმასხვავებელი ნიშანი არის ნიტრატებით დაბინძურებული პროდუქტების გემური თვისებების დაქვეითება, რაც აიხსნება, ერთი მხრივ, შაქრების შემცველობის შემცირებით, მათი დაჟანგვის გაძლიერებით და დაჟანგვის შედეგად დიდი რაოდენობით ორგანული მჟავების წარმოქმნით.

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, სპეციალისტების ჩარევის გარეშე განხილულია ერთმანეთისაგან გავარჩიოთ ნიტრატებით დაბინძურებული და გარემო ფაქტორების არახელსაყრელი მოქმედების შედეგად გამოწვეული ცვლილებები.

ცხრილი 2. სვანეთის რეგიონის ნიადაგურ კლიმატურ პირობებში გავრცელებულ ხეხილოვანკულტურების პროდუქტებში ნიტრატების შემცველობა

ადგილმდებარეობა და კულტურების დასახელება	NO <sub>3</sub> შემცველობა მგ/კგ ნორმაზე	
	კანში	რბილობში
<b>მესტიის რაიონის მიმდებარე სოფლებში აღებული ხილის ნიმუშები</b>		
ვაშლი	7,8-9,0	6,2-7,4
მსხალი	8,5-10,2	7,0-8,7
ქლიავი	6,4-8,9	5,0-7,0
კომში	8,1-10,5	7,4-8,9
პანტა მსხალი	8,3-9,9	6,8-8,8
მოცვი	—	5,0-5,9
<b>სოფ. მულაზში აღებული ხილის ნიმუშები</b>		
ვაშლი	7,6-9,2	6,9-8,0
მსხალი	9,0-10,8	7,5-8,9
ქლიავი	7,2-8,5	6,2-7,5
პანტა მსხალი	7,6-9,8	6,0-8,5
მოცვი	—	5,5-6,1
<b>სოფ. ლატალში აღებული ხილის ნიმუშები</b>		
ვაშლი	11,2-15,0	9,0-10,9
მსხალი	12,5-16,9	9,0-11,9
ქლიავი	10,5-12,0	8,0-10,2
კომში	9,6-12,9	8,0-9,9
პანტა მსხალი	9,8-14,9	7,9-10,8
მოცვი	—	6,5-7,0
<b>სოფ. ბეჩოში აღებული ხილის ნიმუშები</b>		
ვაშლი	12,9-16,8	8,2-11,9
მსხალი	13,8-17,5	9,0-12,0
ქლიავი	10,9-13,0	8,9-11,9
კომში	9,9-13,1	8,0-11,5
პანტა მსხალი	9,2-14,5	7,1-10,4
მოცვი	—	6,9-7,2
<b>ღენჭების რაიონის მიმდებარე სოფლებში აღებული ხილის ნიმუშები</b>		
ვაშლი	12,7-15,5	8,2-10,5
მსხალი	13,5-16,7	9,5-11,4
ატამი	12,0-14,5	10,7-12,2
ქლიავი	10,5-12,8	8,4-10,8
კომში	9,3-12,3	8,1-10,0
პანტა მსხალი	9,8-14,4	7,4-9,8
მოცვი	—	6,5-6,7
ნივოზი	—	10,9-13,8
ყურძენი შავი ადისა	—	15,2-20,0

ამრიგად ორგანული და მინერალური სასუქების მაქსიმალური ეფექტის მისაღებად, გარემოს დაბინძურების მინიმუმამდე შესამცირებლად და ნიტრატებით ნაკლებად დაბინძურებული, ეკოლოგიურად სუფთა ხეხილოვანი კულტურების პროდუქტებით მოსახლეობის უზრუნველსაყოფად, აუცილებელია მკაცრად იქნეს დაცული ორგანული და მინერალური სასუქების გამოყენების წესები, შეტანის ვადები, ნორმები ყოველი კონკრეტული ნიადაგური და კლიმატური ზონისათვის.



## ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *ო.ზარდალიშვილი, თ.ურუშაძე*. სასუქების გამოყენება და გარემო, თბილისი. 1992. 150 გვ.
2. *ეერისთავი, ადანელია, რ.ალასანია, ლ.არჩიზაძე*. გარემოს გაჭუჭყიანების წყაროები და მათი ლიკვიდაციის ტექნიკური ღონისძიებები, თბილისი, 1985. 222 გვ.
3. *ი.მარშანია*. აგროქიმია, თბილისი, 1989. 719 გვ.
4. *მციცქიშვილი, ვერქომაიშვილი*. აეროზოლური გაჭუჭყიანებისაგან ატმოსფეროს დაცვა. თბილისი. 2006. 304 გვ.
5. ეკოლოგიის პრობლემები ტ. IV. თბილისი. 2006. 294 გვ.
6. *ჯ.ონიანი, ვ.იურიანი, ა.კუდრაიშვილი*. ქსენოფიტოტოქსიკოლოგია, 2002. 283 გვ.
7. მთიანი რეგიონის რადიაციული ეკოლოგია. კრებული, ნაწილი I, თბილისი, 2006. 374 გვ.
8. *ნ.ხომი ზურაშვილი, ვ.ჭიაბაშვილი*, მეზილეობა, თბილისი, 1967. 409 გვ.
9. *Баранников В.Д., Кириллов Н.К.* Экологическая безопасность сельскохозяйственно продукции. Москва, «Колоос», 2006. 351 с.

## THE MAINTENANCE OF NITRATES IN PRODUCTS OF FRUIT CROPS AND DIAGNOSTICS OF THEIR POLLUTION

Riva Liparteliani, Shorena Gvachliani  
Georgian State Agrarian University

## SUMMARY

Considering that fact that recently has been noticed a certain connection between the abundant maintenance of nitrates in human body and the development of malignant tumours, we carried out researches on studying the maintenance of nitrates in products of fruit crops grown in soil climatic conditions of Svaneti. Samples for the analysis were taken in different villages. The lowest maintenance of nitrates was revealed in samples of fruits of taken in villages adjoining to Mestia area. As to the samples of fruit taken in villages Mulahi, Latali and Becho the maintenance of nitrates considerably exceeds the maintenance of nitrates in samples of fruit taken in Mestia area. The maintenance of nitrates in samples of fruit taken in villages of Lentekhi area exceeds the maintenance of nitrates in other villages. Authors make the conclusion, that for the reception of maximum effect of nitric and artificial fertilizers and the minimum environmental pollution – receptions of pollution-free fruit production, it is necessary strictly observe the rules of applying of mineral fertilizers for each concrete zone.

## СОДЕРЖАНИЕ НИТРАТОВ В ПРОДУКТАХ ПЛОДОВЫХ КУЛЬТУР И ДИАГНОСТИКА ИХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Р.Г.Липартелиани, Ш.А.Гвачлиани  
Грузинский государственный аграрный университет

## РЕЗЮМЕ

Учитывая тот факт, что в последнее время была замечена определенная связь между избыточным содержанием нитратов в организме человека и развитием злокачественных опухолей, нами были проведены исследования по изучению содержания нитратов в продуктах плодовых культур выращенных в почвенно-климатических условия Сванети. Образцы для анализа брали в разных селах. Авторы делают заключение, что для получения максимального эффекта азотных и минеральных удобрений и минимального загрязнения окружающей среды – получения экологически чистой фруктовой продукции, необходимо соблюдать правила использования минеральных удобрения для каждой конкретной зоны.



## ПРИМЕНЕНИЕ ЛОМОНТИТА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР

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

*Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили*

Сельскохозяйственные земли катастрофически уменьшаются под воздействием природной и техногенной деградации (эрозии). В мире безвозвратно потеряно 2 миллиарда га, 27% всех пригодных земель для сельского хозяйства [1]; тяжелое положение и в Грузии, где на душу населения приходится 0,14 га пригодных для сельского хозяйства земель, а примерно  $\frac{1}{3}$  земель страны эродирована и загрязнена в разной степени [2]. Поэтому задача повышения урожайности сельскохозяйственных культур за счет интенсивного и рационального использования минеральных удобрений весьма актуальна. Одним из показателей эффективности использования минеральных удобрений является отношение стоимости урожая к стоимости удобрения, что определяет интерес производителей; во многих странах этот показатель остается довольно низким, кроме того, из за несовершенного использования минеральных удобрений почти 50% из них не усваивается растениями и вымывается подземными водами, этим самым загрязняя окружающую среду [3].

Таким образом, создается проблема нейтрализации отрицательных сторон действия минеральных удобрений. Для частичного решения этой проблемы в мире со второй половины XX века начали применять природные минералы – цеолиты. Особое значение придается им как дешевым, вместе с тем по своим свойствам уникальным минералам, обладающим одновременно селективными, ионообменными и адсорбционными свойствами. Во многих странах с целью повышения урожайности сельскохозяйственных культур для обогащения почвы применяют природный цеолит – клиноптилолит.

Использование природных цеолитов в растениеводстве показало, что наиболее эффективное положительное влияние эти минералы оказывают на химические, физико-химические и агрохимические свойства почв с низким плодородием [4-6]. Обогащение почвы природными цеолитами положительно влияет на рост катионообменной емкости этой почвы.

В Грузии представлены следующие типы природных цеолитов – горные породы, содержащие анальцит, клиноптилолит-гейландит, морденит, филлипсит и ломонтит, а также ряд других. Наиболее изученные и применяемые в растениеводстве цеолиты – анальцит, клиноптилолит, морденит и филлипсит; что касается ломонтита, в литературе очень редко встречаются работы по применению ломонтитсодержащих горных пород в растениеводстве.

Целью нашего исследования было выявление возможности применения ломонтитсодержащих пород Грузии, в комбинации с хелатами железа, для выращивания овощных культур (томаты, лук, баклажан, болгарский перец).

Эксперимент проводился в лабораторных условиях на почве из окрестности Тбилиси; были изучены образцы подобранных почв; результаты приведены в таблице 1.

Таб.1. Некоторые физико-химические свойства подобранных почв ( образцы высушенные на воздухе)

Природная влажность, %	Объем капиллярной влажности, %	Удельный вес,	Содержание солей в почвенной вытяжке, %		Условная степень солёности почвы
			органическая часть	неорганическая часть	
3,31	38,0	1,12	0,42	0,11	слабо соленая

Эксперимент проводили по следующей схеме:

1. чистая почва – абсолютный фон
2. почва+семена, обработанные хелатом
3. почва+NPK (с расчетом на 1га 500 кг удобрения) – контрольный
4. почва+цеолит 20% (от массы почвы)
5. почва+цеолит 20% (от массы почвы, обработанный хелатом)

Растения были выращены в специальных горшках. В каждом варианте сеяли по 50 семян. Для обработки семян использовали 5%-ный раствор хелата железа (пропитка проводилась 24 часа). Надо отметить, что хелаты легко ассимилируются растениями, в результате чего повышается их продуктивность; они также выделяются высокоэффективностью против разных заболеваний растений.

Всхожесть семян наблюдалась на 10-ый день; сравнительно быстрое прорастание наблюдалось в пятом варианте (почва+цеолит, обработанный хелатом). Лучшая урожайность помидоров получена в 5-ом варианте (рН=6.0-6.2), по всей видимости, это вызвано как уменьшением кислотности почвы, так и миграцией питательных элементов и мобилизации их в растениях.

Надо отметить, что в тех вариантах где использовали цеолиты, обработанные хелатом, проростки всех представленных культур выделялись от абсолютного и контрольного фона, в этих вариантах наблюдалась более высокая урожайность, чем в контрольных.

В результате проведенного эксперимента можно отметить, что внесение в почву природного цеолита ломонтита, обработанного хелатом железа, положительно влияет на всхожесть и прорастание семян овощных культур, а также повышает урожайность этих культур. По всей вероятности, это вызвано обогащением почвы разными микроэлементами как при помощи цеолита, так и хелатом, который, в свою очередь, мигрирует в растениях, тем самым способствуя повышению урожайности и ряда характеристик растений.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Рассел Р.С., Кук Г.У.* Химия и обеспечение человечества пищей. Москва: «Мир», 1986, с. 11-35.
2. *Урушадзе Т.Ф.* Основные почвы Грузии. Тбилиси: «Мецниереба», 1997.
3. *Андроникашвили Т.Г., Урушадзе Т.Ф.* Применение цеолитосодержащих горных пород в растениеводстве. Агрохимия, 2008, № 12, с. 63-79.
4. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Кардава М.А.* Природные цеолиты в земледелии. Тбилиси: «Мецниереба», 1993, 128 с.
5. *Ming D.W., Allen E.R.* Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation. Natural Zeolites: Occurrence, properties, application. Reviews in mineralogy and geochemistry, 2001, v. 45, p. 621-654.
6. *Лобода Б.П.* Применение цеолитосодержащего минерального сырья в растениеводстве Агрохимия, 2000, № 6, с. 78-91.

#### ლომონტიტის გამოყენება ბოსტნეული კულტურების მოყვანისას

სპარტაკ უროტაძე, თამარ კვერნაძე, ნანა ოსიპოვა, ლეილა ჯაფარიძე,  
ციალა გაბელია, ეთერ სალუკვაძე, ლილი კაშია  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანიული ქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

ლაბორატორიულ პირობებში შესწავლილია ბუნებრივი ცეოლიტის – ლომონტიტის (როგორც სუფთა, ასევე რკინის ხელატიტ დამუშავებული) გავლენა სხვადასხვა ბოსტნეული კულტურების (პომიდორი, ხაზვი, ბადრიჯანი, ბულგარული წიწყა) ზრდა განვითარებაზე. ცდების შედეგად დადგინდა იქნა, რომ რკინის ხელატიტ დამუშავებული ლომონტიტი (20%-ნიადაგის მთლიანი მასის) დადებითად მოქმედებს აღნიშნული კულტურების, როგორც ზრდა-განვითარებაზე, ასევე მათ მოსავლანობაზე

#### APPLICATION OF LAUMONTITE IN VEGETABLE GROWING

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

#### SUMMARY

Effects of natural zeolite-laumontite, both in its natural state and treated by iron chelate as well, on growth of various vegetables (tomatoes, onions, eggplants, and pepper) have been studied in the laboratory conditions. According to results of investigation it has been established that laumontite, treated by iron chelate, have positive effects on growth, development, and yield of the above-said vegetables.



## ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

ОСНОВНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ АТМОСФЕРЫ И ИХ ТОКСИЧЕСКОЕ  
ВЛИЯНИЕ НА ЧЕЛОВЕКА

Э.Г.Леквейшвили, Н.Т.Хецуриანი, Э.Н.Топурия

*Институт физической и органической химии им. Пეტре Меликишвили*

За последнее время резко ухудшилось экологическое состояние окружающей среды в глобальном масштабе, что обусловлено в основном интенсивным развитием производства, большим количеством различных видов транспорта, теплоэлектростанций и т.д. Особенно тяжелое положение наблюдается в этом отношении в больших городах, где содержание токсических веществ в атмосфере выше санитарно допустимых норм [1-3]. Только в выхлопных газах встречается более двухсот токсических веществ, среди которых фиксируются CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, углеводороды, канцерогенные вещества, альдегиды, сажа, оксиды азота и др. [4].

Одной из важнейших задач в настоящее время является защита окружающей среды – атмосферы, воды и почвы от токсических веществ, так как загрязнение увеличивается с каждым годом и человечество находится на грани экологической катастрофы. Загрязнение атмосферы на сегодняшний день происходит такими темпами, что возможно в живых организмах появление генетических мутаций. 10% загрязнителей в атмосфере возникают в результате естественных процессов. Например, при извержении вулканов атмосфера окружающей территории насыщается SO<sub>2</sub> и др. Ядовитые вещества выделяются при гниении растительного покрова, лесных пожарах, пылевых бурях; в то же время следует принять во внимание существование в атмосфере микроорганизмов в виде грибов, микробов, вирусов и бактерий, вызывающих ряд аллергических и инфекционных болезней [5]. 90% загрязнителей атмосферы имеют антропогенное происхождение. Интенсивное развитие производства, техники, транспорта, химизация сельского хозяйства и т.д. способствуют повышению концентрации токсических веществ в атмосфере и уменьшению концентрации кислорода, что создает неблагоприятные условия для существования человека. Существует целый ряд источников загрязнения атмосферы – промышленность, транспорт, отопительная система:

- теплоэлектростанции, которые выделяют в атмосферу SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>;
- металлургические заводы, выделяющие в атмосферу оксиды азота, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, соединения рути, мышьяка и др.;
- химические и цементные заводы;
- производство ядохимикатов и их склады для хранения;
- фармацевтическое производство;
- добыча нефти открытым методом (скважины);
- горная химия;
- ядерная техника;
- текстильная промышленность;
- различные виды транспорта.

По расчетным данным в больших городах от общей массы токсических веществ, выделяющихся в атмосферу, 30% - 70% приходится на автотранспорт [6]. Среди токсических веществ, попадающих в атмосферу в результате работы автомобильного транспорта, ~70% составляет CO, ~19% - углеводороды C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, ~9% - оксиды азота NO<sub>x</sub>. Концентрация указанных веществ зависит от многих факторов: качества топлива, природы добавок, технического состояния автомобиля, скорости движения. Установлено [3,7], что при работе мотора при низких оборотах извержение токсических веществ в атмосферу в несколько раз больше, чем при работе мотора в нормальном режиме. Автомобиль при работе в нормальном режиме на бензине марки «Нормаль», выделяет в среднем 2,7% CO, а при низких скоростях достигает 6,9%. Следует отметить, что при работе автомобиля в медленном режиме и частом включении тормозной системы в выхлопных газах отмечен избыток CO и углеводородов, а при работе в ускоренном режиме наблюдается повышение доли оксидов азота; при образовании транспортных «пробок» концентрация CO достигает 79 мг/м<sup>3</sup> (ПДК<sub>атм</sub> = 5 мг/м<sup>3</sup>) и нахождение человека в этих условиях в течение 24 приводит к значительному изменению его энцефалограммы.

Каждый автомобиль, работающий на высококачественном топливе, извергает в атмосферу продукты полного и неполного горения. В среднем ежегодно каждый легковой автомобиль выделяет в атмосферу 800 кг CO, 40 кг оксидов азота, 200 кг углеводородов и поглощает около 4т кислорода [6,8]. Следует отметить, что при работе транспорта на дизельном топливе выделение CO, NO<sub>x</sub> и C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>





происходит в меньшем количестве, чем в случае транспорта, работающем на бензине. Однако, при применении дизельного топлива в выхлопных газах повышается содержание канцерогенного вещества (бенз[а]пирена), дыма, сажи и т.д., что оказывает весьма отрицательное влияние на окружающую среду [1, 2, 8].

Среди загрязнителей окружающей среды можно выделить две категории: первичные и вторичные загрязнители. К первичным относятся токсические вещества, которые непосредственно выделяются в атмосферу; к вторичным относятся продукты превращения первичных. Например,  $SO_2$ , выделяющийся в атмосферу при извержении вулкана, относится к первичным загрязнителям, но  $SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  относятся к вторичным загрязнителям. Аналогично, в результате химических и фотохимических реакций первичных загрязнителей с компонентами атмосферы образуются вторичные загрязнители [5, 9].

Среди основных загрязнителей атмосферы пирогенного происхождения следует отметить: монооксид углерода  $CO$ , оксид серы (IV)  $SO_2$ , оксиды азота  $NO_x$ , углеводороды, двуокись углерода  $CO_2$ , сажа, альдегиды, соединения фтора и хлора, аэрозоли, фотохимический туман (смог) и др. [9, 10].

1. Монооксид углерода ( $CO$ ) образуется в результате неполного горения углеродсодержащих соединений. Ежегодно в атмосферу выделяется  $\sim 1250$  млн т  $CO$ , который реагирует с различными веществами в атмосфере, способствует повышению температуры на планете и вызывает тепличный эффект.
2. Оксид серы (IV)  $SO_2$  выделяется при применении серусодержащего топлива и переработке сернистых руд, который ежегодно выделяется в атмосферу в количестве  $\sim 170$  млн. т.
3. Оксид серы (VI)  $SO_3$  образуется окислением  $SO_2$  и является источником аэрозоля серной кислоты. Пирометаллургические заводы черной и цветной металлургии и теплоэлектростанции извергают в атмосферу десятки миллионов тонн  $SO_3$ .
4.  $H_2S$  и  $CS_2$  встречаются в атмосфере в свободном виде. Их основным источником являются предприятия по производству искусственного волокна, сахара, коксохимического производства, нефтехимической промышленности. Указанные соединения подвергаются медленному окислению в атмосфере с образованием оксидов серы.
5. Основным источником оксидов азота  $NO_x$  являются предприятия по производству азотных удобрений, азотной кислоты, нитратов, анилиновых красителей, нитросоединений и др. Ежегодно выделяются в атмосферу  $\sim 20$  млн. т. [5, 9, 11, 12].
6. Аэрозоли, которые встречаются в атмосфере в виде дыма, сажи, тумана, пыли. Частицы аэрозолей часто содержат соединения кремния, кальция, углерода, железа, марганца, хрома, селена, мышьяка и других элементов, а также органические соединения, ароматические и алифатические углеводороды.
7. Фотохимический туман (смог), который представляет собой многокомпонентную систему газов и аэрозольных частиц, является одним из загрязнителей окружающей среды. Смог содержит озон, оксиды азота и серы, органические соединения (углеводороды и перекисные соединения). Под действием солнечной радиации в результате фотохимических реакций в атмосфере образуются различные перекисные соединения, которые являются источником радикалов и представляют большую опасность для дыхательной и сердечно – сосудистой систем [9].

Токсические вещества, находящиеся в атмосфере в виде газов или пыли, попадают в организм, в основном, через дыхательные пути и, в первую очередь, воздействуют на них, вызывая серьезные нарушения. На основе многочисленных статистических данных установлена зависимость между загрязнением атмосферы и такими болезнями, как катар верхних дыхательных путей, эмфизема легких, сердечная недостаточность, астма, пневмония, воспаление слизистой оболочки глаз, носа и др. Известны случаи, когда в результате загрязнения воздуха погибли люди. В 1930 г в Бельгии в результате трехдневного сильного загрязнения воздуха погибли 60 человек, а в 1956г в Лондоне по той же причине погибло  $\sim 1000$  человек [1,11].

Рассмотрим некоторые основные токсические вещества, загрязняющие атмосферу.

Оксид углерода (II)  $CO$ . Средняя суточная ПДК= $3\text{мг/м}^3$  (предельно допустимая концентрация), однократная ПДК= $5\text{мг/м}^3$  [12,13]. Как известно,  $CO$  является сильно токсичным и в то же время стабильным веществом. Попадая в организм,  $CO$  легко присоединяется к гемоглобину, образуя карбоксигемоглобин. Если содержание карбоксигемоглобина в крови превышает 0,4%(норма), ухудшается зрение; при содержании в окружающей среде  $CO$  2 – 5%, начинается головная боль и нарушается психомоторная функция головного мозга; при концентрации 5%, появляются изменения со стороны сердца и легких; при повышении концентрации до 10-80% появляются головная боль, головокружение, спазмы, затруднение дыхания, сонливость, что может закончиться летальным исходом.



К счастью, образование карбоксигемоглобина является обратимым процессом при сравнительно низких концентрациях; при выведении пострадавшего из среды оксида углерода (II), начинается выделение его из организма [9,14]. Следует отметить, что токсическое действие СО на человека определяется как концентрацией, так и экспозицией [5]. Повышение концентрации СО и увеличение времени экспозиции усиливает токсическое воздействие на человека. Так, при концентрации СО  $6\text{мг/м}^3$  и времени экспозиции 25мин имеет место понижение зрения; концентрация в  $50\text{--}60\text{мг/м}^3$  при продолжительности воздействия 2ч вызывает понижение слуха; увеличение концентрации  $440\text{--}460\text{мг/м}^3$  и экспозиции 1ч наблюдается головная боль и нарушение координации движения и мышления; концентрация  $880\text{мг/м}^3$  и время экспозиции 2ч приводит к потере сознания и коллапсу, а при концентрации  $1800\text{--}2300\text{мг/м}^3$  при экспозиции 1-1,5ч имеют место нарушения со стороны дыхания и работы сердца и возможен летальный исход; концентрация  $3500\text{мг/м}^3$  при экспозиции 2ч приводит летальному исходу [4].

**Оксид серы (VI)**, особенно при высокой влажности, оказывает сильное токсическое действие на человека. Средняя суточная ПДК= $0,05\text{мг/м}^3$ ; ПДК= $10,0\text{мг/м}^3$  в воздухе рабочей зоны. Действие  $\text{SO}_2$  на организм носит многосторонний и общетоксический характер.  $\text{SO}_2$  вызывает нарушение функции ферментов, тормозит окислительные процессы в головном мозге, печени, мышцах, селезенке. Вызывает нарушения процессов белкового и углеводородного обмена, патологические процессы в эндокринной и костной системах, понижает иммунитет. При неблагоприятных метеорологических условиях (туман, высокая влажность) токсическое действие  $\text{SO}_2$  усиливается, наблюдается сильное раздражение дыхательной системы и спазмы бронхов [9,13]. При концентрациях  $0,04\text{--}0,05\%$  имеют место сильный кашель, отек легких, потеря сознания, летальный исход.

Оксиды азота ( $\text{N}_2\text{O}$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) попадают в окружающую сферу из разных источников: транспорт, топливо, производство  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , бытовые приборы, газовые плиты, сигаретный дым, разряд молнии, извержение вулкана и т.д. Общий характер токсического действия оксидов азота меняется в зависимости от их природы в воздушной смеси.  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$  вызывают отеки бронхов и легких; в крови образуются нитраты и нитриты; последние вызывают понижения давления и образование метгемоглобина, что приводит к кислородной недостаточности. При остром отравлении имеют место сильный кашель, головная боль, общая слабость, температурная лихорадка, цианоз, судороги, что может закончиться летальным исходом. Следует отметить, что образование в организме нитритов и нитратов приводит к их превращению в канцерогенные нитрозосоединения и появляется опасность возникновения онкологических заболеваний [7,9].

Что касается  $\text{N}_2\text{O}$  и NO, первый из них (веселящий газ) вызывает удушье, вследствие вытеснения кислорода из легких, а в смеси с кислородом - наркоз; а второй является кровяным ядом, переводит оксигемоглобин в метгемоглобин и оказывает прямое действие на центральную нервную систему. Для смеси оксидов (нитрогазы) ПДК= $5\text{мг/м}^3$  (в пересчете на  $\text{NO}_2$ ) в воздухе рабочей зоны на производстве. Оксиды азота под действием солнечной радиации взаимодействуют с некоторыми компонентами выхлопных газов автотранспорта, а также с озоном, образуя при этом различные пероксиды, входящие в состав фотохимического тумана (смога). Образование смога особенно характерно для больших городов. Соединения, входящие в состав смога, вызывают сильное раздражение органов дыхания и в то же время способствуют образованию в организме свободных радикалов, что в свою очередь может привести к возникновению опухолей [7,9]. В результате загрязнения окружающей среды большой урон природе наносит «кислотные дожди» [15]. Термин «кислотные дожди» был введен английским химиком А.Смитом свыше 100 лет назад. Однако, пагубные экологические последствия кислотных дождей проявились в последние 20-25 лет. При сжигании любого топлива (уголь, мазут), в составе выделяющихся газов обнаруживаются диоксиды серы и азота, которые и являются источником кислотных дождей. Последние наносят вред зеленому покрову – лесам, сельскохозяйственным культурам, животному миру и здоровью человека. Возникает дополнительное загрязнение питьевых вод – кислоты вытесняют из пород различные токсичные металлы: ртуть, свинец, цинк, кадмий.

Ежегодно происходит загрязнение окружающей среды различными углеводородами – алканами, алкенами, алкинами, нафтенами, ароматами [16]. Источниками указанных загрязнителей являются выхлопные газы автотранспорта, выбросы нефтеперерабатывающих, химических, металлоперерабатывающих заводов, автогенная сварка и т.д. Алканы, алкены, алкины и циклопарафины обладают сильным наркотическим действием, поражая в основном центральную нервную систему, вызывая функциональные расстройства нервной системы. Арены в условиях острого воздействия поражают главным образом центральную нервную систему, вызывая наркотический эффект сонливости, вялости, тремора, состояния наркоза, судороги, кому. Смерть наступает от паралича дыхательного центра и остановки дыхания. В условиях хронической интоксикации бензол и его гомологи оказывают на организм политропное действие, поражая ряд органов и систем. Особое место занимает бензол, обладающий выраженным миелотоксическим эффектом, в силу которого хроническая бензольная

интоксикация весьма опасна. Даже при незначительных концентрациях бензола и длительном контакте с ним, поражаются кровь и кроветворные органы (лейкемия). Гигиенические нормативы в атмосферном воздухе (среднесуточная концентрация): для алканов ПДК=25мг/м<sup>3</sup>; для алкенов ПДК=3мг/м<sup>3</sup>; для бензола ПДК=0,1мг/м<sup>3</sup>; для ацетилен ПДК=0,5мг/л в воздухе рабочей зоны.

Общую опасность представляют полициклические ароматические углеводороды, среди которых следует выделить 3,4-бензпирен, являющийся сильным канцерогеном. 3,4-бензпирен присутствует во всех сферах окружающей среды: в атмосферном воздухе, в воздухе производственных и жилых помещений, в воде открытых водоемов (включая океаны), в растениях и почве. Источниками 3,4-бензпирена являются промышленные предприятия, теплостанции, отопительные системы, транспорт. Он образуется в процессе горения материалов; присутствует в атмосферных аэрозолях – в дымовых газах, копоти, саже, пыли, смоге. 3,4-бензпирен является очень сильным канцерогенным веществом, которое вызывает злокачественные опухоли различной локализации – в легких, коже, мочевом пузыре, кишечно-желудочном тракте. ПДК=0,15мг/м<sup>3</sup> в воздухе рабочей зоны; ПДК=0,001мг/м<sup>3</sup> в атмосферном воздухе.

Неблагоприятное воздействие на человека оказывает свинец [17]. Источниками свинца и его соединений являются продукты, образованные при высокотемпературных технологических процессах, металлургическая промышленность, продукты неполного сгорания угля и бензина и т.д. Для свинца ПДК=0,003мг/м<sup>3</sup> в атмосферном воздухе, для соединений свинца ПДК=0,0003мг/м<sup>3</sup> в атмосферном воздухе. Свинец и его соединения относятся к сильно токсическим веществам. Они поражают центральную и периферическую нервные системы, костный мозг, кровь, кровеносные сосуды; нарушают синтез белков, вызывают изменения в нервной, эндокринной и сердечно-сосудистой системах, желудочно-кишечном тракте; нарушают функцию почек и понижают иммунитет.

С каждым годом в результате хозяйственной деятельности человека в атмосферу поступает огромное количество газообразных соединений серы, в том числе сероводород [18]. Источниками H<sub>2</sub>S являются попутные газы нефтей, природные газы, минеральные (сероводородные) воды, металлургическая промышленность, промышленные стоки, выхлопные газы автотранспорта и т.д. Одноразовая максимальная концентрация H<sub>2</sub>S в атмосферном воздухе ПДК=0,008мг/м<sup>3</sup>. H<sub>2</sub>S вызывает поражение нервной системы, дыхательных путей и глаз, нарушает тканевое дыхание. При высоких концентрациях возможны потеря сознания, судороги, галлюцинации, паралич дыхательного центра с летальным исходом.

Таким образом, загрязнение природы человеком представляет собой одну из самых древних проблем цивилизации. Проявляя преступную беспечность, человек быстро изменял естественную среду обитания. На месте относительно нетронутой среды возникли культурные ландшафты и городские агломерации. Озера, реки – «кровеносные сосуды» суши превращались в стоки нечистот промышленных отходов, все больше и больше загрязняется атмосфера аэрозолями и газами, нередко ядовитыми. В результате быстро скудеет животный мир, беднеют растительные сообщества. При решении задачи снижения загрязнения природной среды главным является создание и внедрение принципиально новых безотходных технологических процессов. Вместе с тем, в условиях зародившегося экологического кризиса, остро стоит вопрос защиты человека от воздействия на него видоизмененной и зараженной среды, т.е. обеспечение экологической безопасности. Экологическая безопасность – это предотвращение значительных экологических катастроф и аварий в глобальном масштабе. Достижение экологической безопасности - это задача всего человечества [19]. Состояние окружающей человека природы – одна из главных мировых проблем современности. Эту проблему ученые рассматривают как необходимую часть научно-технического развития. Необходимо всесторонне учитывать все возможные близкие и отдаленные последствия промышленного, сельскохозяйственного воздействия на природу, разрабатывать систему долгосрочного экологического прогноза и меры по ликвидации последствий загрязнения природной среды (очистка воды, воздуха, почвы). Сохранение и увеличение стабильности биосферы – насущная задача всего современного человечества и ближайших поколений

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Грушко Я.М.* Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л.: «Химия», 1987, 250с.
2. *Кончев К., Васильев М.* Нейтрализация выхлопных газов. Автомобильный транспорт, 1962, №10, с.19-21.

3. Оценка состояния атмосферы Тбилиси и его влияния на здоровье населения. NETCEN (National Environmental Technology Centre). Заключительный отчет по задаче 2. AEA Technology, август 2002, 155с.
4. Будкин А., Булычева З. Фильтр противогаз не заменит. Журнал «За рулем», 1998, №10, с.37-39.
5. Владимиров А.М. Охрана окружающей среды. Санкт-Петербург: «Гидрометиздат», 1991, 148с.
6. Одум Ю. Основы экологии. М.: «Мир», 2002, 253с.
7. Грушков С.П. Экодинамические процессы основных территорий. М.:«Недра», 1982, 480с.
8. Варшавский И.Л., Малов Р.В. Как обезвредить отработавшие газы автомобиля. М.:«Транспорт», 1968, 128с.
9. Болбас М.М. Основы промышленной экологии. М.:«Высшая школа», 1993, 120с.
10. Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.:«Госхимиздат», 1962, 272с.
11. Окружающая среда. Энциклопедический словарь – справочник. т.1 и 2. М.: Прогресс, 1999.
12. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.:«Химия», 1988, 320с.
13. Вредные вещества в промышленности. Справочник, т.III, Л.: «Химия», 1977, 608с.
14. Радзевич Н.И., Пашканти К.В. Охрана и преобразование природы. М.: «Просвещение», 1990, 147с.
15. Хорват А. Кислотный дождь. М.:«Стройиздат», 1990.
16. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Справочник. Л.: «Химия», 1990, 736с.
17. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Справочник. Л.: «Химия», 1988, 512с.
18. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп. Справочник. Л.: «Химия», 1989, 592с.
19. Бретшнайдер Б., Курфюрст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений. Л.: «Химия», 1989, 288с.

ატმოსფეროს ძირითადი დამაბინძურებლები და მათი ტოქსიკური გავლენა ადამიანზე

ერნა ლექვიშვილი, ნატელა ხეტურიანი, ელზა თოფურია  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

განხილულია ატმოსფეროს ძირითადი დამაბინძურებლები – ნახშირბადის, გოგირდის და აზოტის ოქსიდები, ნახშირწყალბადები, გოგირდწყალბადი, გოგირდნახშირბადი, კვამლი, ჭვარტლი და სხვ., რომელთა წყაროებს წარმოადგენენ ტრანსპორტი, თბოელექტროსადგურები, გამათბობელი სისტემები, სამრეწველო წარმოებები. ნაჩვენებია ურთიერთკავშირი ატმოსფეროს დამაბინძურებლებსა და მთელ რიგ მათ მიერ გამოწვეულ დაავადებებს შორის. განხილულია გარემოს დაცვისა და ბიოსფეროს სტაბილურობის შენარჩუნების გზები.

**BASIC CONTAMINANTS OF ATMOSPHERE AND THEIR TOXIC ENFLUENCE ON HUMAN**

Erna Lekveishvili, Natela Khetsuriani, Elza Topuria  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

**SUMMARY**

Basic contaminants of the atmosphere-oxides of carbon, sulfur and nitrogen, hydrocarbons, hydrogen sulfide, carbon disulfide, smoke, soot and ets.have been considered. Transport, thermo electric power stations, heating systems, industrial enterprises represent sources of contamination of the atmosphere. The paper discusses interrelation between the contaminants of the atmosphere and a number of various diseases caused by them. Ways of the environment protection as well as the biosphere stability conservation are presented.



## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМОДИФИКАЦИИ АЛУНИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ОКСИДАМИ СЕРЫ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК В ЦЕМЕНТ

Г.П.Цинцаладзе, Р.Е.Схвитარიдзе\*, Б.Ф.Кешелава\*, Т.В.Шарашенидзе, Г.Ш.Татарашвили\*,  
М.Н.Бурджанадзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
\*Институт строительной механики и сейсмостойкости им. Кириака Завриева*

Исследования возможность наномодифицирования оксидами серы алунитсодержащей породы из Аджарского региона с целью её использования в качестве нанодобавки в цементных композициях. Изучены структурные изменения, имеющие место при наномодификации этих материалов, и установлено в них содержание  $SO_3$ .

Основной задачей современного материаловедения является формирование высококачественных долговечных композиционных материалов, что является основой уменьшения себестоимости и улучшения качества продукции. Одним из наиболее распространённых методов модификации структуры цементных композитов можно считать введение в их состав высокоактивных микродобавок, полученных на базе активных аморфизированных оксидов, входящих в состав микрокремнезена, микроглинозена, метакаолинита, цеолита и т.д. [1, 2].

В цементах количество  $SO_3$  ограничено и составляет 3,5%. В цементах же специального назначения допустимое количество  $SO_3$  в 3-4 раза больше.

На начальном этапе твердения цемента  $SO_3$  реагирует с входящим в состав цемента трехкальциевым алюминатом  $C_3A$  и образуется минерал этtringит  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  [1]. В зависимости от реакционной среды может образовываться ранний, первичный или вторичный этtringит. Ранний этtringит влияет на сроки схватывания цемента, а также на прочность, образование вторичного этtringита (т.н. „цементная бацилла,“) нежелательно, так как с его наличием связаны деструктивные и коррозионные процессы, которые могут иметь место в цементе, бетоне. Поэтому при твердении в реакционной среде должны быть созданы такие условия, при которых  $SO_3$  полностью химически реагировал бы с цементом с образованием раннего этtringита, т.е. чтоб  $SO_3$  полностью использовался бы для повышения механической прочности цемента [2]

Минерал алунит  $(K, Na)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ , который является алюмосиликатом натрия и калия, может быть использован с целью введения в состав цемента оксида серы. Алунит или, как его раньше называли, „квасцовый камень,“ был известен в мире, в том числе и на Кавказе. С древнейших времени из него получали квасцы, которые использовались в лечебных целях. В тридцатые годы XX века спрос на алунит растет. Его используют как комплексную руду, из которой извлекают около 40 различных видов сырья (алюминий, серная кислота и её соли, различные абсорбенты); Также с успехом производят алунитовые шпестцементы [3]

В Грузии алунитовые породы в значительном количестве встречаются в Аджарии [4] Объектом нашего изучения и были алунитсодержащие породы аджарского месторождения. Результаты химического анализа этой породы приведены в таблице 1. Как видно из данных химического анализа, количество оксида серы в исследуемом образце составляет 3,75%.

Таблица 1. Химический состав алунитсодержащей породы аджарского месторождения

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SiO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п.	вл.
73,9	0,7	11,0	1,0	0,7	0,4	0,7	3,75	0,3	0,2	7,5	0

Рентгенодифрактометрический анализ алунитсодержащих пород, который проводили на дифрактометре „Дрон-2,“ при скорости сканирования 1°/мин. показал (рис.1), что в исследуемом образце кроме алунита  $(K, Na)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$  (- 1,747°А; 1,900°А; 2,28°А; 2,966°А; 4,89°А; 5,68°А; в большом количестве содержится кварц  $(SiO_2)$ -1,412°А; 1,54°А; 1,673°А; 1,817°А; 1,980°А; 2,125°А; 2,454°А; 3,348°А; 4,254°А; и каолинит  $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$  - 1,488°А; 2,332°А; 3,58°А; 7,15°А.



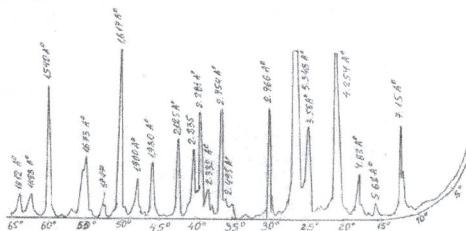


Рис.1. Рентгенодифрактограмма алуниносодержащей породы.

В системе твердая фаза-твердая фаза проводился процесс наномодификации путем спекания алуниносодержащей породы с сульфатом натрия при  $650^{\circ}\text{C}$  в течении двух часов. Химический анализ полученного наноматериала показал, что содержание  $\text{SO}_3$  в образце достигло 35,6%. Затем было проведено исследование алуниита и его нано-форм методом ИК спектроскопии с использованием спектрофотометра UR-2 в средней ИК области. Эксперимент показал (рис.2), что у начальной формы образца имеются как ярковыраженные деформативные внутритетраэдрические ( $480\text{cm}^{-1}$ ), так и межтетраэдрические ( $545, 610$  и  $640\text{cm}^{-1}$ ), а также валентные межтетраэдрические ( $960, 1040\text{cm}^{-1}$ ) и внутритетраэдрические ( $810, 1110\text{cm}^{-1}$ ) полосы колебания.

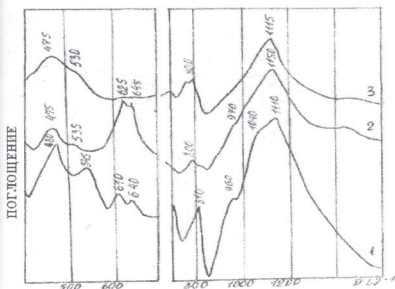


Рис. 2. Спектры в средней ИК-области образцов алуниносодержащей породы: 1 - исходной, 2 - нагретой до  $650^{\circ}\text{C}$  и 3 - после спекания при  $650^{\circ}\text{C}$  с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Исследование образцов алуниита методом ИК спектроскопии показало, что содержание количеств воды в алуниитах меняет ИК спектр. В этом плане особо чувствительны полосы тетраэдров  $\text{SO}_4$  в диапазоне  $1240-1030\text{cm}^{-1}$ , которые имеют три ярко выраженных пика, из них максимальным является средний [5]. В нашем случае, в этой области у алуниносодержащей породы наблюдается полоса сильной интенсивности с максимумом  $1110\text{cm}^{-1}$  и с плечом  $1040$  и  $960\text{cm}^{-1}$ . Следует учесть, что в этой же области наблюдаются деформационные и валентные интенсивные полосы колебания у алюмосиликатов [6], и что наш образец кроме алуниита в большом количестве содержит кварц и полево шпат. Всё это вызывает перекрытие полос в этой области ИК спектра и нарушается характерная для алуниита общая картина ИК спектра.

После нагревания алуниита при  $650^{\circ}\text{C}$  меняется общая картина его ИК спектра, что свидетельствует об изменениях, происходящих в его структуре. Особенно следует отметить уменьшение интенсивности деформационных полос колебания  $610$  и  $640\text{cm}^{-1}$ .

Иная картина наблюдается на ИК спектре образца алуниносодержащей породы, которая наномодифицирована спеканием с сульфатом натрия (рис.2, (3)). Здесь существенно увеличилась интенсивность полос  $625$  и  $645\text{cm}^{-1}$ .

Известно, что свободные ионы  $\text{SO}_4$  причисляются к Td точечной группе высокой симметрии. Соответственно из четырех основных частот ИК спектра активными частотами являются только  $\nu_3$  и  $\nu_4$  частоты. Для ионов  $\text{SO}_4$   $\nu_3$  частоты наблюдаются в интервале  $1050-1140\text{cm}^{-1}$ , а  $\nu_4$  частоты между  $570-$

645 $\text{cm}^{-1}$ . В зависимости от строения тетраэдрических кристаллов сульфатов соответствующие им колебания вступают на две или трёхугольные полосы частот [5] В нашем случае увеличение ионов  $\text{SO}_4$  в образце вызвало усиление интенсивности двуголовых дуплетных полос колебания 624 и 645 $\text{cm}^{-1}$ . Полученные результаты подкрепляются результатами химического анализа: в первом случае, когда содержание  $\text{SO}_3$  в образце сократилось до минимума, соответственно до минимума уменьшилась интенсивность полос и, наоборот, при увеличении количества  $\text{SO}_3$  в образце интенсивность полос резко возросла.

На всех трех образцах была изучена адсорбция водяных паров при  $P/P_s=0,4$ , 250 $^{\circ}\text{C}$ , время эксперимента 110-120 часов. Получено, что адсорбция водяных паров минимальна как у исходных, а, в особенности, у наномодифицированных форм.

Таким образом, мы имеем нанодобавки с различным содержанием  $\text{SO}_3$ , которые при необходимости используются для структурной модификации цемента.

Проект осуществлен при финансовой поддержке Грузинского Национального научного фонда (грант №GNSF/ST07/7-253). Любые научные положения, содержащиеся в публикации, принадлежат авторам и могут не отражать мнение Грузинского Национального научного фонда.

### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Химия цемента. Пер.с англ.-М: Мир 1996-560с.
2. Крутиков В.А., Дидик А.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И., Бондарь А.Ю. Композиционный материал с наномодифицированием//Сб.ст. Международной научной конференции „Bausie“ Германия, Веймар 2003г.
3. Схвитаридзе Р.Е. Исследование возможности получения алунитового цемента с активными минеральными добавками. Ж.-Технология силикатных материалов. №8 стр. (17-21) 1985г.
4. გურამ ხიშერიძე, ტარიელ ტუსკია. აჭარის გეოლოგიური აგებულება და სასარგებლო წიაღისეული. „აფიონი“-ბათუმი 2005წ. 111გვ.
5. Плюстина И.И. Инфракрасные спектры минералов. Изд. Московского унив. 1977г. 175стр.
6. Цицишвили Г.В. Цицикадзе Г.П. Чарквиани М.К. Влияние термообработки на ИК спектры некоторых синтетических природных цеолитов в области частот колебания каркаса. ДАН 1983. т.273 №6. с.1434-1439.

ალუმინოქსიდის მინერალიზაციის პროცესის რეგულირების მიზნით ადჯარის რეგიონის მინერალიზაციის პროცესში სუფიტების დამატების მიზნით

გიორგი წინწკალაძე, რაჯდენ სხვითარძე\*, ბელა კეშელავა\*, თინათინ შარაშენიძე, გიორგი თათარაშვილი\*, მანანა ბურჯანაძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
\*კირიაკ ჯავრიევის სტრუქტურული მექანიკის და სეისმოლოგიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

შესწავლილია აჭარის ადგილობრივი რეგიონის ალუმინოქსიდის მინერალიზაციის პროცესში სუფიტების დამატების მიზნით. დადგინდა ალუმინოქსიდის მინერალიზაციის პროცესში სუფიტების დამატების მიზნით. დადგინდა ალუმინოქსიდის მინერალიზაციის პროცესში სუფიტების დამატების მიზნით.

### INVESTIGATION OF NANO-MODIFICATION OF ALUNITE-CONTAINING ROCK OF SULFUR OXIDE WITH PURPOSE OF THEIR USE AS ADDITION IN CEMENT

Giorgi Tsintskaladze, Rajden Skhvitardze\*, Bela Keshelava\*, Tinatin Sharashenidze, Giorgi Tatarashvili\*, Manana Burjanadze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
\*Kiriak Zavrjev Structural Mechanics and Earthquake Engineering Institute

### SUMMARY

Possibility of nano-modification of sulfur oxide of alunite-containing rock from Adjara Region has been investigated with the purpose of their application as addition in cement. The structural changes having place at modification of these materials are examined, and the containment of  $\text{SO}_3$  has been established.



## К ПРОЦЕССУ СОРТИРОВКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ

Н.А.Гегия, Г.Н.Звиададзе

*Кавказский институт минерального сырья им. А. Твалчелидзе*

Порошки синтетических алмазов - наиболее используемые материалы при изготовлении специальных инструментов для нужд различных областей промышленности. Диапазон спроса на них обуславливает широкий спектр предложений производителей алмазов.

Требуемый уровень твердости и других свойств, обеспечивающих нужное качество продукта, определяется формой частиц, дисперсностью получаемых порошков и достигается, в основном, при их синтезе.

Существенное различие размеров, форм и удельной поверхности зерен синтезированного порошкового продукта приводит к необходимости обязательного включения в технологию производства синтетических алмазных порошков звена сортировки. Механическая сортировка зерен размером до 125 микрон осуществляется на вибрационных столах, а для выделения более мелких твердых частиц алмазного порошка в пенный продукт, применяется метод реагентной флотации. Низкая селективность последнего метода обусловила постановку задачи по разработке более эффективных методов селекции синтетических алмазных порошков [1].

Ранее, одним из авторов настоящей статьи совместно с коллегами из ИПКОН АН СССР был использован метод безреагентной электролитической флотационной сортировки синтетических алмазных порошков и разработан способ их разделения на фракции различной твердости [5]. В настоящей статье дополнительно излагаются некоторые аспекты анализируемого процесса.

Алмазы, в том числе и синтетические, относят к эталонно твердым, или, как иногда определяют - прочным материалам.

В связи с тем, что эти свойства (твердость и прочность), как правило, используются для характеристики алмазов, считаем нужным уточнить взаимосвязь между ними. Строго формально, прочность и твердость различных твердых материалов - природных и рукотворных - понятия не идентичные. Вещество может быть твердым и одновременно, как алмаз, хрупким. Прочность твердых тел в моно- и поликристаллическом, а также в порошковом виде характеризует сопротивляемость к необратимым изменениям формы при растяжении, сжатии или изгибе, т.е. стойкость к разрушению. Твердость тел характеризует его сопротивляемость необратимому изменению формы при вдавливании поверхности, т.е. сопротивляемость к проникновению другого тела через поверхность данного тела.

Таким образом, твердость и прочность характеризуют сопротивляемость к изменению форм тел при приложении внешнего воздействия ко всему объему (прочность) и при приложении внешнего воздействия на поверхность (твердость).

Строго говоря, испытывая твердое тело на прочность или твердость, мы преследуем цель определить величину сопротивляемости тела либо к полному разрушению, либо к изменению первоначальной формы.

И прочность и твердость тел обусловлены силами взаимодействия их молекул, атомов, ионов. Силы эти зависят от их взаиморасположения, природы химической связи, валентности элементов, координационного числа и структуры кристаллической решетки, т.е. прочностные и твердостные свойства тел обусловлены одними и теми же силами, эти свойства связаны между собой и, в некотором приближении, их можно считать равноценными по оказанию сопротивляемости, проявлению стойкости к разрушению или значительному изменению первоначальной формы по всему объему (прочность) или поверхности тела (твердость). Вместе с тем, силы взаимодействия между молекулами, атомами и ионами на поверхности тел менее уравновешенны, чем в глубине структуры и при характеристике изменения их первоначальной формы, следует различать свойства стойкости вещества на поверхности (твердость) от стойкости вещества по всему объему. Вообще, чем сильнее химические силы, тем тверже материал. Так, ковалентность связи между атомами (как в алмазах) обуславливает их большую твердость. Большинство материалов с кристаллической решеткой из положительных ионов и коллективизированных электронов, проявляет склонность к

пластической деформации, что ограничивает их хрупкость в нормальных условиях. Такими ресурсами не обладают неметаллы и образованные с их участием большинство неорганических соединений и минералы, включая алмазы, проявляющие свойства хрупкости при наличии чрезвычайной твердости.

Подытоживая, считаем более оправданным стойкость алмазов характеризовать их твердостью. Неуравновешенность химических связей и различие энергий частиц в глубине объема и на поверхности тел приводят к проявлению особых свойств на межфазных границах раздела. Это проявляется в процессах адсорбции, смачивания, формирования электрических слоев приграничных областей соприкасающихся фаз, возникновении электрических полей определенной напряженности в условиях движений этих фаз.

Анализ флотаций практически целиком основан на моделировании межфазных поверхностных процессов и использовании их физико-химических закономерностей.

Флотация, как явление всплытия твердого тела в той или иной жидкости при участии газовой фазы, непосредственно осуществляется именно взаимодействием поверхностей твердой, жидкой и газовой фаз, приводящего к прилипанию газового пузырька к поверхности твердого тела.

В процессе реагентной флотации условия прилипания газового пузырька к поверхности твердого тела, создается путем внесения в жидкую фазу веществ, обуславливающих гидрофобизацию частиц твердого тела, находящихся в жидкой, обычно водной фазе. Реагентный вариант флотационного процесса, составляющий основу большинства современных технологий селекции поликомпонентных и разнодисперсных систем, имеет ряд существенных недостатков, таких как загрязнение системы реагентами, а для ряда систем ограниченность подбора реагентов, обеспечивающих нужную селекцию ингредиентов системы.

Одним из перспективных направлений разработки эффективной технологии селекции представляется безреагентная электрофлотация, которую в литературе именуют электролитической флотацией.

Строго говоря, любой флотационный процесс проходящий в гетерогенной системе, представленной соприкасающимися фазами, обусловлен характером взаимодействия и динамикой взаимного движения фаз. Он непосредственно связан с электрическими явлениями на границах раздела фаз, формирующих механизм электродных и электрокинетических процессов на поверхности их раздела, а точнее в промежуточном межфазовом пространстве.

На границе раздела фаз, при любых состояниях образующих их веществ, наблюдается скачок электрического потенциала, определяемый перераспределением электрических зарядов в указанном межфазном пространстве и характеризующий двойной электрический слой. Вместе с тем, сложность строения двойного электрического слоя у поверхности твердой фазы, точнее в межфазном пространстве, а именно наличие в нем диффузной части с возможностью перемещения, находящейся в ней жидкой фазы, увлекающей собой заряды, включает в себя основу формирования специфических электрических явлений в пределах структуры двойного электрического слоя.

Для понимания механизма флотационного процесса чрезвычайно важно то обстоятельство, что при перемещении соприкасающихся фаз друг относительно друга, возникает скачок электрокинетического (дзета) потенциала, по своей природе и величине отличный от скачка потенциала в двойном электрическом слое в пространстве соприкасающихся, но неподвижных фаз.

Известно, что на любой твердой поверхности при соприкосании с жидкостью происходит адсорбция ионов, представленных в жидкой фазе вещества или дипольных молекул растворителя, что приводит к образованию двойного электрического слоя, целиком расположенного в жидкой фазе. Связь адсорбированных ионов и дипольных молекул на некотором расстоянии от твердой поверхности настолько слаба, что слой жидкости может перемещаться, увлекая за собой заряды оставшейся части диффузного слоя с определенным потенциалом или наоборот, эта часть двойного слоя может перемещаться в электрическом поле, увлекая за собой молекулы жидкости. На использовании этих явлений основано формирование и измерение дзета потенциала.

Измерения проводились на порошках синтетических алмазов разных марок с твердостью 20-40 ньютонов. Размеры зерен 180-80 микрон. В качестве электролита использовался раствор хлористого натрия.

При перемещении частиц алмазных порошков и электролита, фазы заряжаются зарядами противоположных знаков, причем, знак заряда зависит от величины диэлектрических постоянных веществ, представляющих фаз и от присутствия в жидкой фазе вещества, придающего ей свойства



электролита. Как правило, при увеличении концентрации электролита из-за уменьшения диффузной части двойного слоя происходит уменьшение величины электрокинетического потенциала и приближение его величины к скачку потенциала между неподвижной и движущейся частями жидкой фазы.

На рисунке 1 представлена зависимость зета потенциала от концентрации электролита. Кривые указывают на снижение величины электрокинетического потенциала при увеличении концентрации электролита.

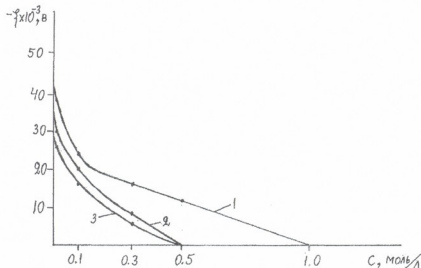


Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации электролита  
1 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
2 - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
3 - NaCl

Электрокинетический потенциал синтетических алмазов имеет отрицательный знак, что подтверждает известное правило о заряженности твердой фазы, имеющий меньшее значение диэлектрической постоянной, по сравнению с водой, заряжающейся положительно и, что присутствие в жидкой фазе электролитобразующего хлористого натрия не нарушает указанное правило.

На рисунке 2 представлена зависимость электрокинетического потенциала от размера частиц синтетического алмаза, показывающего, что с укрупнением зерен величина электрокинетического потенциала уменьшается. По мере укрупнения частиц их поверхностная энергия уменьшается, затрудняется адсорбция ионов, приводящая к появлению зарядов и формированию структуры диффузной части, определяющей величину электрокинетического потенциала.

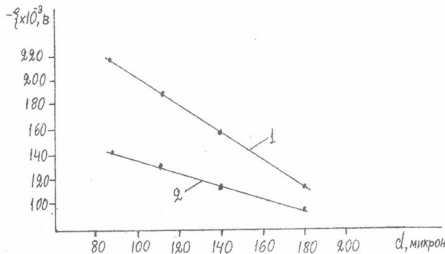


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала от размера частиц синтетических алмазов  
1 - марка AC-32  
2 - марка AC-50

Приведенные данные подтверждают прямую зависимость электрокинетического потенциала от состава электролита и размера частиц алмазного порошка. С другой стороны, электрокинетический потенциал, обусловленный движением соприкасающихся фаз, в случае электролитической флотации алмазных порошков относительным движением частиц алмазов (твердая фаза), электролита (жидкая фаза) и электролизом полученных газовых пузырьков, осуществляющих движение фаз, влияет на поверхностные межфазные свойства возникновением электрокапиллярных явлений, обуславливающих взаимосвязь: твердая частица – жидкость, твердая

частица – газовый пузырек, жидкость – газовый пузырек, обеспечивая преимущественный выбор партнера в флотокомплексе, создавая условия для прилипания газового пузырька к поверхности твердой частицы.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Глембоцкий В.А., Мамаков А.А., Авакумов М.И. (1969) Об интенсификации извлечения мелких алмазов электролитической флотации. ЭОМ, №6, ИПФ АН МССР. Кишинев, с. 50-54.
2. Авакумов М.И. (1971). Изучение флотации мелких алмазов с применением электрического тока. Автореферат. М., 18 с.
3. Мамаков А.А. (1975). Современное состояние и перспективы применения электролитической флотации веществ. Изд. "Штиинце". Кишинев, с. 99-108.
4. Алексеев В.С. (1962)-Влияние рН среды на состояние поверхности алмазов при извлечении физико-химическими методами обогащения. Цветные металлы. № 6, с.76-78.
5. Лавриненко А.А., Гегия Н.А., Корнилов Ю.П., Ноздрачев В.И., Юдина Т.В. (1986). О взаимосвязи электрохимических потенциалов с флотируемостью синтетических алмазных порошков. В сб.: «Методы повышения эффективности переработки минерального сырья». ИПКОН АН СССР. М., с. 52-57.
6. А.С.№ 1474962 Лавриненко А.А., Гегия Н.А., Гольман А.М., Корнилов Ю.П., Ноздрачев В.И., Юдина Т.В. (1988). Способ разделения синтетических монокристаллических алмазных порошков на фракции различной прочности.

შრამბანტო ელექტროფლოტაციის პირობებში სინთეზური ალმასების დახარისხების პროცესისთვის

ნესტან გეგია, გივი ჯვიადაძე

სსიპ კავკასიის ათვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

განხილულია ელექტროლიტური ფლოტაციით სინთეზური ალმასების დახარისხებასთან დაკავშირებული ზოგიერთი საკითხი. მყარი სხეულების, ალმასების ჩათვლით, სიმტკიცისა და სიმაგრის განმსაზღვრელი პროცესების ანალიზის საფუძველზე დასაბუთებულია მედეგობის სიმაგრით ალმასების დახარისხების საჭიროება. მყარი (ალმასი) და თხევადი ფაზის (ელექტროლიტი) ფაზათაშორისი ორმაგი ელექტრული შრის აღნაგობის სირთულისა და მისი დიფუზიური ნაწილის ძვრადობისგან გამომდინარე, საზღვასწორი ელექტროლიტური ფლოტაციის პროცესის ანალიზისათვის ელექტროკინეტიკური პოტენციალის განსაზღვრის მიზანშეწონილობა. განსაზღვრის შედეგები ადასტურებენ ელექტროკინეტიკური პოტენციალის სიდიდის უშუალო დამოკიდებულებას ელექტროლიტის კონცენტრაციასა და სინთეზური ალმასის ზომებთან.

### ABOUT CLASSIFICATION OF SYNTHETIC DIAMOND UNDER CONDITIONS OF NON-REAGENT ELECTROFLOTATION

Nestan Gegia, Givi Zviadadze

Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources

### SUMMARY

Some questions on classification of synthetic diamonds with electric flotation have been considered. On the ground of analyses of the processes, defining the hardness and the strength of solid bodies, it has been established, that the resistance of diamonds must be characterized by their hardness. Proceed from the complex structure of the electronic double layer in interphase of solid phase (diamond) and liquid phase (electrolyte) and mobility of the diffusion layer, the advisability of the electrokinetic's potential determination for analysis of electrolytic flotation is accentuated. Dates of determinations have showed the straight dependence of the electrokinetic's potential on electrolyte concentrations and size of particles of synthetic diamond powder.



## ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ОСТАТКА НОРИЙСКОЙ НЕФТИ В КАЧЕСТВЕ ДОРОЖНОГО БИТУМА

Л.Ф.Топуридзе, Г.Ш.Хитири, Т.И.Габунია, Т.Н.Шатакишвили  
*Институт физической и органической химии им П.Г. Меликишвили*

Исследованием физико-химических свойств и группового углеводородного состава высококипящего остатка норийской нефти показано, что он является благоприятным сырьем для производства дорожных битумов.

Производство качественных дорожных битумов и покрытий является одной из важнейших практических задач современной нефтепереработки. Высокомолекулярные нефтяные остатки (нефтяные битумы) имеют огромную сферу применения и следовательно, потребность к этим продуктам очень большая. Их интенсивно применяют в промышленности, в реактивной технике, ядерной энергетике, как средство защиты от радиоактивных излучений, в производстве кровельных материалов, гидроизоляционных сооружений, в электротехнической, химической, нефтехимической, в гидрометаллургической промышленности, в сельском хозяйстве и т.д., но основной сферой их применения является все-таки строительство и реконструкция важнейших автомагистралей и промышленных (строительных) объектов [1].

Самым дорогим и дефицитным материалом при строительстве дорог по сей день является дорожный битум. Свойства нефтяных битумов зависят как от химического состава перерабатываемой нефти, так и от технологии их производства [2].

Углубление процесса переработки нефти с целью повышения выхода ценных товарных нефтепродуктов является важнейшей задачей нефтепереработки. Основным резервом для решения этой задачи применяется тяжелая или высококипящая часть нефти, составляющая 25-30% от поступившей в переработку сырой нефти и получившая название тяжелые нефтяные остатки.

Изучение нефтей Грузии с точки зрения выбора путей их целесообразной переработки имеет важное значение. Исходя из вышесказанного, для производства дорожных битумов объектом исследования была выбрана нефть месторождения Норно, сквфжина 31 со следующими физико-химическими показателями: плотность при 20°C 887кг/м<sup>3</sup>, вязкость при 50°C – 1,55 сСт, вспышка в закрытом тигле 25°C, содержание смол 32%, парафинов 0,8%, содержание серы 0,23[3].

Потенциальное содержание фракций и остатка >500°C определялось перегонкой в аппарате АРН-2 при атмосферном давлении до 200°C, а выше 200°C – в вакууме. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Потенциальное содержание фракций норийской нефти

Интервал температуры перегонки, °C	Выход, вес. %
60-95	0.4
95-122	1.0
122-150	4.80
150-200	11.50
200-250	15.0
250-300	10.0
300-350	12.0
350-400	9.7
400-450	7.0
450-500	7.10
остаток >500°C	21.5

Изучением свойств остатка норийской нефти >500°C было показано, что он является почти твердой массой с плотностью свыше 1000кг/м<sup>3</sup> при 20°C, с температурой вспышки в открытом тигле 150°C, с условной вязкостью, не текучей при 100°C.

Качество битумов определяется их реологическими свойствами, т.е. сочетанием твердости (глубины проникновения иглы), вязкости, растяжимости, температуры размягчения. Лучшими считаются битумы, имеющие большую растяжимость, которая характеризует эластичность битума [4].

Для исследуемого образца температура размягчения (по К и Ш) составляет 50°C, глубина проникновения иглы при 25°C - 70мм, растяжимость при 15°C - 55см.

Для более глубокого изучения свойств остатка с целью установления пригодности норийской нефти для производства дорожных битумов был исследован групповой углеводородный состав методом адсорбционной хроматографии на силикагеле [5].

Сначала проводили деасфальтизацию исследуемого образца. После деасфальтизации осуществляли адсорбционно-хроматографическое разделение в стеклянной колонке на силикагеле марки АСК. Адсорбционный метод определения группового углеводородного состава позволяет установить содержание нафтенопарафиновых, четырех групп ароматических углеводородов и смолистых веществ. Десорбцию адсорбированных углеводородов проводили жидкостями, обладающими различной диэлектрической постоянной, для чего использовали дробные растворители, состоящие из бензола и петролейного эфира. Затем десорбировали бензолом и смесью спирто-бензола=1:1. Отобранные фракции отгоняли в токе инертного газа и по показателям преломления определяли группы углеводородов и смолистые вещества. Результаты приведены в таблице 2. Как видно из данных таблицы, основными компонентами являются нафтен-парафиновые углеводороды и смолистые вещества. Моноароматические соединения практически отсутствуют, что абсолютно логично. Ароматические углеводороды II, III и IV групп содержатся соответственно 7,7; 8,5 и 11,1%.

Таблица 2. Групповой углеводородный состав остатка норийской нефти выше 500°C

Деасфальтированный остаток >500°C									
Нафтен-парафиновые углеводороды		I гр.аром. углеводородов	II гр.аром. углеводородов	III гр.аром. углеводородов	IV гр.аром. углеводородов	Смолы, вес %			
выход, вес. %	$n_D^{20}$	–	выход, вес. %	$n_D^{20}$	выход, вес. %	$n_D^{20}$	выход, вес. %	$n_D^{20}$	–
34,2	1,4900	–	7,7	1,5429	8,5	1,5640	11,1	1,5945 59,45	38,5

Таким образом, исследованием группового углеводородного состава и реологических свойств (температура размягчения, пенетрация, дуктильность) высококипящего остатка норийской нефти можно заключить, что он является благоприятным сырьем для производства высококачественных дорожных битумов.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.И. Самедова, А.А. Алахвердиев Технология получения битумов, Баку «ЭЛМ», 2007, 160с.
2. Нефтебитуминозные породы Казахстана, Проблемы и перспективы, изд-во, «Наука», Казахской ССР, Алма-Ата, 1985, 376с.
3. К познанию природы флуоресцирующих компонентов нефти, Л.Д. Меликадзе, Т.А. Элиава, Э.А. Ушараули, изд-во Академии наук, Груз ССР, Тбилиси, 1958, 79с.
4. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение, справочник под редакцией В.М. Школьников, Москва, изд-во «Химия», 1978, 472с.
5. Методы анализа, исследований и испытаний нефти и нефтепродуктов, Москва, 1984, 289с.

#### ნორიოს ნაშთობის მაღალმოლეკულური ნარჩენის ბამოქმენების კარსამქტივის საბაზო ბიტუმების მისაღებად

ლეილა თოფურიძე, გურამ ხიტირი, თინათინ გაბუნია, თამარ შატაკიშვილი  
კეტრე შელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

ნორიოს ნაშთობის მაღალმოლეკულური ნარჩენის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებისა და ჯგუფური შედგენილობის შესწავლის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ იგი წარმოადგენს ხელსაყრელ ნედლეულს საგზაო ბიტუმების მისაღებად.

#### PROSPECTS OF NORIO OIL RESIDUE UTILIZATION FOR PRODUCTION OF ROAD BITUMEN

Leila Topuridze, Guram Khitiri, Tinatin Gabunia, Tamar Shatakishvili  
LEPL Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

#### SUMMARY

Investigation of physical and chemical properties as well as of the high boiling hydrocarbon type content of Norio oil residue showed that it is acceptable raw material for production of road bitumen.

\* Выход асфальтенов 23%





## ამიაკის წარმოების წომიერთი დეზაქტივირებული კატალიზატორის უტილიზაცია

დავით გოგოლაძე, ნინო ქავთარაძე, თამარ ქორქია, ქეთევან სარაჯიშვილი,  
თეიმურაზ გოგოლაძე, როინ ჭვედა  
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

მსხვილმასშტაბიანი ქიმიური წარმოებები ძირითადად კატალიზატორების გამოყენებაზეა დაფუძნებული. კატალიზური პროცესები უდიდეს როლს ასრულებენ ნავთობქიმიასა და ნავთობგადამამუშავებელ პროცესებში, ნახშირწყალბადების შემდგომ კატალიზურ გარდაქმნაში. ძირითადი ორგანული სინთეზები ასევე კატალიზურ რეაქციებზეა დაფუძნებული.

ჩვეულებრივ კატალიზატორი მრავალჯერადად მონაწილეობს რეაგენტებთან შუალედურ ქიმიურ ურთიერთქმედებაში, მაგრამ აღადგენს თავის ქიმიურ შემადგენლობას კატალიზური ციკლის (კატალიზის) დასრულებისას. კატალიზატორების ექსპლუატაციის ხანგრძლივობა ზოგიერთ პროცესებში რამდენიმე წელიწადს შეადგენს, ხოლო ზოგჯერ კი მათი მოქმედების ხანგრძლივობა მხოლოდ რამდენიმე წუთია. კატალიზატორების სტრუქტურა და შემადგენლობა თანდათანობით იცვლება თანამდევ ქიმიური რეაქციების, მექანიკური ან ტემპერატურული ზემოქმედების შედეგად, რაც მათ დეზაქტივაციას იწვევს. მთელ რივ ქიმიურ წარმოებებში დიდი რაოდენობით ექსპლუატაცია გავლილი დეზაქტივირებული კატალიზატორების ნარჩენებია დაგროვილი, რომლებიც პრაქტიკულად პერიოდული სისტემის თითქმის ყველა ელემენტს შეიცავენ. ამჟამად მიმდინარებს ფართო მასშტაბის სამუშაოები ფერადი ლითონების შემცველი კატალიზატორების კომპლექსური გადამამუშავების ოპტიმალური სქემების რეალიზაციისათვის [1-10].

საქართველოში კატალიზატორები ძირითადად ამიაკის წარმოებაში გამოიყენება (ქ. რუსთავი). ამიაკის წარმოება რამდენიმე ტექნოლოგიურ სტადიას მოიცავს, რომელთა უმრავლესობა კატალიზურია. აქ წლების მანძილზე დაგროვილია ექსპლუატაციავალიდი კატალიზატორები. პერსპექტიულად მიგაჩნია ზოგიერთი ამ ნარჩენის გადამამუშავება და ხელსაყრელი პროდუქციის მიღება. კერძოდ კი ცინკის შემცველი კატალიზატორის ГИАП-10-ისა და ნიკელის შემცველი კატალიზატორის НКМ-1-ის უტილიზაცია და შესაბამისად, ცინკისა და ნიკელის სულფატების მიღება, რომლებზედაც დიდი მოთხოვნა როგორც შიდა, ასევე გარე ბაზარზე. ცინკის სულფატი გამოიყენება სოფლის მეურნეობაში მიკროსასუქად, მეცხოველეობაში – საკვების დანამატად, ასევე ფუნგიციდების მისაღებად, ვისკოზის წარმოებაში, სამთო-მოპოვებით მრეწველობაში, მანქანათმშენებლობასა და ხელსაწყოთმშენებლობაში, კოროზიის საწინააღმდეგო დანაფარების მისაღებად და ანტისეპტიკურ საშუალებად. ნიკელის სულფატი გამოიყენება სხვადასხვა ნაკეთობათა ნიკელირებისათვის, გალვანოტექნიკაში, აკუმულატორებისა და კატალიზატორების წარმოებაში, ფუნგიციდური პრეპარატების დასამზადებლად და სხვ. [10-13].

ამიაკის წარმოებაში საწყის ეტაპზე ხდება ბუნებრივი გაზის გოგირდშემცველი ნაერთებისაგან გაწმენდა. გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირებისას წარმოქმნილი გოგირდწყალბადის შთანთქმა ხორციელდება ცინკის ოქსიდის შემცველი შთანთქმელით ГИАП-10-ით, იგი კარგად შთანთქავს როგორც გოგირდწყალბადს, ასევე გოგირდორგანულ ნაერთებსაც. ГИАП-10 94%-მდე ცინკის ოქსიდს (ZnO) შეიცავს, ასევე 1%-მდე ვაფიფტს (C). გოგირდწყალბადის შთანთქმის შედეგად ცინკის ოქსიდს გარდაქმნება სულფიდად (ZnS). ბუნებრივი გაზის გაწმენდა ჩვეულებრივ 400-500°C-ზე ხდება. ამ ტემპერატურაზე ცინკის ოქსიდი, ისევე როგორც გოგირდნაერთების შთანთქმის შედეგად წარმოქმნილი ცინკის სულფიდი არ განიცდის თერმულ დისოციაციას. ГИАП-10 400°C-მდე სტაბილური შთანთქმელია. ГИАП-10 5X5 მმ ზომის გრანულებს წარმოადგენს, მისი ფორიანობა 50%-მდეა, ნაყარი წონა დაბალივით 1.5კგ/ლ, ხოლო გოგირდტევადობა კი 24-28%-ს შეადგენს. 500°C-ზე მაღალ წონადატარებელ მისი აქტივობა იკლებს, რაც ZnO-ს სტრუქტურის შეცვლასთანა დაკავშირებული. ტემპერატურაზე მისი აქტივობა იკლებს, რაც ZnO-ს სტრუქტურის შეცვლასთანა დაკავშირებული. გარდა ამისა, მცირდება დისპერსულობა, ფორიანობა და გოგირდნაერთების შთანთქმის უნარი. ГИАП-10-ის მდგრადობა სხვა შთანთქმელებთან შედარებით მცირეა, ამიტომ მასთან განსაკუთრებით

ფრთხილი მოპყრობა აუცილებელია და შენახვის, ტრანსპორტირებისა და ჩატვირთვისას სავალდებულო ინსტრუქციით გათვალისწინებული მოთხოვნების შესრულება. არსებობს ГИАП-10-ის მოდიფიცირებული ფორმა, რომელიც შეიცავს სპილენძის (II) ოქსიდს (5%). აქედან გამომდინარე, ГИАП-10-ის ექსპლუატაციავალდებული დეზაქტივირებული ნარჩენების გადამუშავება შესაძლებელია რამდენიმე ტექნოლოგიური სქემით. ოპტიმალურია შემდეგი ორი მეთოდი: I. წინასწარ გამოშვარი და დაქუცმაცებული შთანთქმელის ურთიერთქმედება გოგირდმჟავას ხსნართან (15-30%) და ცინკის სულფატის გამოკრისტალდება დედანსაინად. II. გამოშვარ შთანთქმელში არსებული სპილენძის ოქსიდის აღდგენა მეტალამდე მასში არსებული ნახშირბადით (ასევე შესაძლებელია  $CO+H_2$ ,  $CO_2+H_2$ -ის გამოყენება) 400-600°C-ზე, შემდეგ მყარი მასის გოგირდმჟავის ხსნართან (15-30%) დამუშავება ინერტულ არეში (მეტალური სპილენძის გახსნის აცილების მიზნით). სარეაქციო ნარევის გაფილტვრისა და ფილტრატის აორთქლების შემდეგ გამოკრისტალდება  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ .

დეზაქტივირებული ГИАП-10-ის გადამუშავების რეალიზაცია ზემოთ განხილული ორივე მეთოდით შემდეგ ძირითად ოპერაციებს მოითხოვს: 1. დეზაქტივირებული ექსპლუატაციავალდებული შთანთქმელის გამოწვა; 2. დეზაქტივირებული კატალიზატორის დაფქვა; 3. მიღებული ფხვნილის აღდგენა; 4. ფხვნილის დამუშავება გოგირდმჟავის ხსნართან; 5. გაფილტვრა; 6. ფილტრატის აორთქლება; 7. კრისტალიზაცია; 8. გამოყოფილი მარილის ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) გაფილტვრა და 9. კრისტალების გაშრობა.

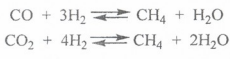
ამ გზით მიღებული ცინკის სულფატის გამოყენება ძირითადად შესაძლებელია მიკროელემენტად სოფლის მეურნეობაში, ასევე ტექნიკური მიზნებისათვის.

მიღებულ ცინკის სულფატში სპილენძის შემცველობა 0.001-0.005% ფარგლებში მერყეობს. მისი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები სრულად შეესაბამება ყოფილი სსრკ-ს სახელმწიფო სტანდარტს (4174-77, ცხრილი 1). შედგენილია ცინკის სულფატის მიღების ტექნოლოგიური რეგლამენტი. ჩატარებული კალკულაციით ამ ტექნოლოგიის რეალიზაციის შემთხვევაში მოგება 1 ტონა პროდუქტზე 2000 ლარს შეადგენს.

ცხრილი 1. ცინკის სულფატის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

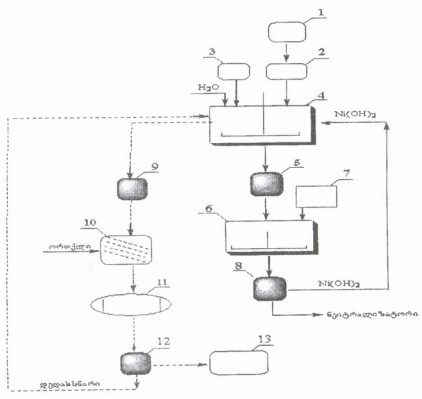
№	მონაცემთა სახელწოდება	ნორმა
1	ცინკის სულფატის ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) მასური წილი (%), არა ნაკლებ	98
2	წყალში უხსნადი ნაერთების მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.01
3	ამონიუმის მარილების ( $NH_4^+$ ) მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.02
4	ნიტრატების ( $NO_3^-$ ) მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.005
5	ქლორიდების ( $Cl^-$ ) მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.005
6	რკინის (Fe) მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.001
7	ნატრიუმისა და კალციუმის ( $Na+Ca$ ) მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.06
8	სპილენძის (Cu) მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.005
9	As-ის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.0003
10	Pb-ის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.005
11	პრეპარატის 5%-იანი ხსნარის pH	4.4-6.0
12	F-ის მასური წილი (%), არა უმეტეს	არანორმირებული
13	Ni-ის მასური წილი (%), არა უმეტეს	არანორმირებული
14	Cd-ის მასური წილი (%), არა უმეტეს	არანორმირებული
15	Zn-ის მასური წილი (%), არა უმეტეს	არანორმირებული
16	Mn-ის მასური წილი (%), არა უმეტეს	არანორმირებული

ამაიკის წარმოებაში გამოიყენება წყალბადი, რომელიც მიიღება მეთანის დაბალტემპერატურული კონვერსიით. წყალბადი მცირე რაოდენობით  $CO$ -სა და  $CO_2$ -ს შეიცავს, რომლებიც ამაიკის სინთეზის პროცესის კატალიზატორს წამლავენ და ამიტომ მათი მოშორება აზოტ-წყალბადის ნარევიდან აუცილებელია. ეს ხორციელდება კატალიზური ჰიდრირების მეთოდით, რის შედეგადაც მეთანი მიიღება და შესაბამისად, ამ პროცესს მეთანიერება ეწოდება. ეს რეაქცია 400°C-ზე დაბლა პრაქტიკულად შეუქცევადია, ამიტომ  $CO$  და  $CO_2$  მთლიანად შორდებიან წყალბად-აზოტის ნარევის.



კატალიზატორის გარეშე ეს რეაქცია არ მიმდინარეობს. მეთანირების ყველაზე გავრცელებული კატალიზატორია ალუმინის (III) ჟანგით სტაბილიზირებული ნიკელის კატალიზატორი HKM-1, რომელიც შეიცავს 32-40% ნიკელს (NiO-ზე გადაანგარიშებით), ასევე 5%-მდე გრაფიტს [14-16]. კატალიზატორი იწარმოება ოქსიდური ფორმით ტაბლეტების სახით, რომელთა ზომაა 5X5 მმ, ფორიანობა 50%-მდეა, ნაყარი სიმკვრივე შეადგენს “ 0.9-1.3კგ/ლ. ექსპლუატაციის წინ HKM-1-ს წყალბადით აღადგენენ, რის შედეგადაც NiO მეტალურ ნიკელად გარდაიქმნება. კატალიზატორის მუშაობის საგარანტიო ვადა 4-5 წელს შეადგენს.

ექსპლუატაციაგავლილი დეზაქტივირებული HKM-1 ჰაერზე ნაწილობრივ იჟანგება, ამიტომ იგი მეტალურ ნიკელსა და ნიკელის (II) ოქსიდს შეიცავს. ორივე ეს კომპონენტი ადვილად ურთიერთქმედებს გოგირდმჟავის ხსნართან და აქედან გამოდინარე, შემუშავებულია ექსპლუატაციაგავლილი კატალიზატორის უტილიზაციის შემდეგი სახის ტექნოლოგიური სქემა (ნახაზი 1): დეზაქტივირებული კატალიზატორი ბუნკერიდან (1) დოზირებული რაოდენობით გადაიტანება ბურთულებიანი წისქვილში (2). დაფუკვლი კატალიზატორი დოზირებული რაოდენობით მიეწოდება ემალირებულ რეაქტორს (4), რომელიც აღჭურვილია ლუხისებური მომრევეთ. რეაქტორში, მუდმივი მორვეის პირობებში შეაქვთ გოგირდმჟავას ხსნარი (15-20%) რეზერვუარიდან (3). რეაქციის დასრულების შემდეგ (სარეაქციო ნარევის ანალიზის მიხედვით) მიღებული სარეაქციო ხსნარი იფილტრება მექანიკური მინარევების მოშორების მიზნით (ფილტრი-5). ფილტრატი გადაიტანება რეაქტორში (6), სადაც ემატება კაუსტიკური სოდა Ni(OH)<sub>2</sub>-ის დასალექად. შემდეგ სარეაქციო ნარევი იფილტრება (8). Ni(OH)<sub>2</sub>-ს რეცხავენ წყლით, აბრუნებენ რეაქტორში (4) და ამუშავებენ გოგირდმჟავას ხსნარით, შემდეგ ფილტრავენ (9). ფილტრატი გადაიტანება ამპოროტქლებელში (10). ხსნარის დაკონცენტრირების (50°C) შემდეგ კრისტალიზატორში (11) გამოკრისტალდება NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, რომელიც იფილტრება (12) და შრება საშრობში (13). დედახსნარის რამდენჯერმე დაკონცენტრირებით NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O-ის დამატებითი რაოდენობა გამოიყოფა.

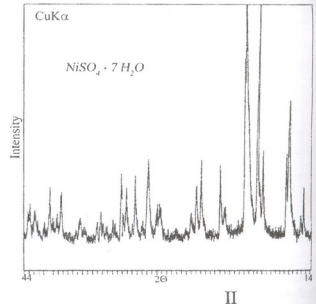
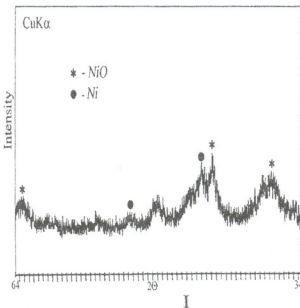


ნახ. 1. დეზაქტივირებული კატალიზატორის (HKM-1) გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა. 1-დეზაქტივირებული კატალიზატორის ბუნკერი, 2-ბურთულებიანი წისქვილი, 3-გოგირდმჟავას რეზერვუარი, 4-რეაქტორი, 5,8,9,12-ფილტრი, 6-Ni(OH)<sub>2</sub>-ის დასალექი რეაქტორი, 7-კაუსტიკური სოდის ხსნარის რეზერვუარი, 10-ამპოროტქლებელი, 11-კრისტალიზატორი, 13-საშრობი

მიღებული ნიკელის სულფატის ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები სრულად შეესაბამება ყოფილი სსრკ-ს სახელმწიფო სტანდარტს (4465-74, ცხრილი 2). ნედლეულად გამოყენებული ნიკელის შემცველი კატალიზატორის (HMK-1) ნიმუშისა და მიღებული ნიკელის სულფატის  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  დიფრაქტოგრამები მოცემულია ნახ.2. შედგენილია ნიკელის სულფატის მიღების ტექნოლოგიური რეგლამენტი. ჩატარებული კალკულაციით ამ ტექნოლოგიის რეალიზაციის შემთხვევაში მოგება საშუალოდ 3500 ლარს შეადგენს 1 ტონა პროდუქტზე.

ცხრილი 2. ნიკელის სულფატის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

№	მანასიათებლების სახელწოდება	ნორმა		
		ქიმიურად სუფთა	ანალიზისათვის სუფთა	სუფთა
1	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -ის მასური წილი (%), არა უმეტეს	98	98	97
2	წყალში უხსნადი ნივთიერებების მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.005	0.005	0.02
3	ქლორიდების მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.001	0.002	0.01
4	აზოტის საერთო მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.001	0.005	0.01
5	კალიუმის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.0005	არანორმირებულ	
6	ნატრიუმის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.002	არანორმირებული	
7	კალციუმის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.005	არანორმირებული	
8	მაგნიუმის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.002	არანორმირებული	
9	რკინის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.0005	0.0005	0.003
10	კობალტის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.001	0.001	0.1
11	ცინკის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.002	0.002	0.01
12	სპილენძის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.001	0.001	0.002
13	ტყვიის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.001	0.001	0.001
14	კადმიუმის მასური წილი (%), არა უმეტეს	0.001	0.002	არანორმირებული
15	5% ხსნარის pH	4 - 6	4 - 6	არანორმირებული



ნახ. 2. ექსპლუატაცია გავლილი HMK-1-ისა (I) და მიღებული ნიკელის სულფატის  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (II) დიფრაქტოგრამები



## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *H.M. Эмануэл*. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. 1985, 408с
2. *В.Т. Яворский, Я.А. Капмон, З.О. Знак, О.И. Кунтий*. Вopr. химии и хим. технологии. 2003, № 4, с.169-172
3. *M. Seapan, G.F.Diffendall*. USA Patent and Trademark Office Granted, 2006, patno: US 20060070918
4. *G.F.Diffendall, M. Seapan*. USA Patent and Trademark Office Granted, 2006, patno: WO 06039429
5. *M. Marafi, A.Stanislaus*. Applied Catalysis B, Environmental, 2007, 71(3), pp.199-206
6. *W.Li, J.Peng, L.Zhang, Z.Zhang, L. Li, S.Zhang, S.Guo*. Hydrometallurgy, 2008, 92 (1), pp.79-85
7. *M.Marafi, A.Stanislaus*. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52 (6), pp.859-873  
*И.П.Мухлѐнов, Е.И.Добкина, В.Е.Дерюжжина, В.Е.Сороко*. Технология катализаторов. Ленинград: «Химия», 1979, 327с.
8. *M. Marafi, A.Stanislaus*. Applied Catalysis B, Environmental, 2007, 71 (3), pp.199-206
9. *O.Rodriguez, S.C.Silvério, P.Madeira, J. A. Teixeira, E.Macedo*. Industrial Engineering and Chemistry Research. 2007, 46(24), pp.8199-8204
10. *L.Hnedkovsky, R.H. Wood, V.N.Balashov*. J. phys. chem., B, 2005, 109 (18), pp.9034-9046
11. Методы исследования катализаторов. Под ред. Дж.Томасса, Р.Лемберга. М.: «Мир», 1983, 304с.
12. Технология вторичных цветных металлов. Под ред. И.Ф.Худякова. М.: «Металлургия», 1981, 275с.
13. *N. Kobayashi, S. Takahashi*. Patent Abstracts of Japan, 2005, panto: JP 2005238131
14. *S. Krompiec, J.Mrowiec-Bialon, K. Skutil, A.Dukowicz, L. Pajak, A.B. Jarzebski*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 315 (3), pp.297-303
15. *Ohsakik Kozo, Konoki Keizo*. USA Patent and Trademark Office Granted Patent. patno: US 3684442

## UTILIZATION OF SOME DEACTIVATED CATALYSTS OF AMMONIA PRODUCTION

David Gogoladze, Nino Kavtaradze, Tamar Korkia, Ketevan Sarajishvili, Teimuraz Gogoladze, Roin Chedia  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

## SUMMARY

The goal of the present work is obtaining economically profitable and perspective products zinc sulfate and nickel sulfate from accessible industrial wastes - some deactivated catalysts of ammonia production. To obtain zinc sulfate it was used already exploited deactivated absorber of sulphurous compounds ГИАП-10. It contains 94% of ZnO, and modified absorber contains 5% of CuO. To obtain nickel sulfate it was used already exploited deactivated catalyst НКМ-1, which contains 32-40% Ni (converting on NiO). The technological schemes of utilization of ГИАП-10 and НКМ-1 are worked out. Accordingly zinc sulfate ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) and nickel sulfate ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) are obtained. This products are much in demand in home market and in foreign markets as well. Obtained in such way zinc sulfate and nickel sulfate are recommended in agriculture and for technical purposes.

## УТИЛИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

Д.Д.Гоголадзе, Н.А.Кавтарадзе, Т.В.Коркия, К.Г.Сараджшвили, Т.Д.Гоголадзе, Р.В.Чедия  
*Институт Физической и Органической Химии им. П.Меликишвили*

## РЕЗЮМЕ

Целью данной работы является получение из доступных промышленных отходов - некоторых дезактивированных катализаторов производства аммиака, перспективной и экономически выгодной продукции - сульфата цинка ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) и никеля ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Сульфат цинка получен из дезактивированного поглотителя сернистых соединений ГИАП-10, который в основном содержит ZnO (94%), а модифицированная форма до 5% CuO. Сульфат никеля получен из пройденного эксплуатацию катализатора НКМ-1, который состоит из 32-40% никеля (на пересчет NiO). Разработаны технологические схемы утилизации ГИАП-10 и НКМ-1, соответственно получены сульфат цинка ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) и сульфат никеля ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Эти соединения пользуются большим спросом как на внутреннем, так и на внешнем рынке. Полученный таким образом сульфат цинка и сульфат никеля рекомендованы для использования в сельском хозяйстве, и также для технических целей.

**მაღნეშლის სამთო-ბამამიდირეპეპი კომბინატის მქავე კარიერულ წყლებში მიტალეპის დალექვის პირობების შმსწავლა**

შალვა ანდლულაძე, გიორგი მჭედლიშვილი, ანა ბერიეიანი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

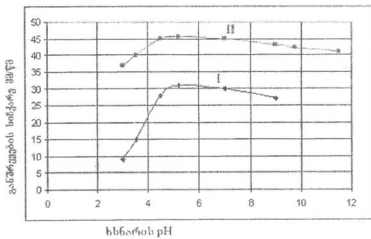
სასარგებლო წილისეულის აღმოჩენისა და გადამუშავების დროს მძიმე მეტალეპი დამინძურებული კარიერულ წყლების წარმოქმნა წარმოადგენს ვარემოზე დამლუველი ზეგავლენის მქონე ერთეულ ფაქტორს [1]. მანდნულის სამთო-გამამიდირეპეპი კომბინატის (მსკკ) წინაშე დგას მძიმე მეტალეპის იონებით ვარემოს დამინძურების პრობლემა.

მაღნეშლის საბადოს ბარიტოპოლიმეტალური მანდის ქანების გადამუშავებისას წარმოიქმნება მთავე კარიერული წყლები (მკწ), ისინი თავისი შედგენილობით მიეკუთვნებიან სულფატური კლასის მარილოვან წყლებს და მათი დეტიტი და შედგენილობა წელიწადის დროზე დამოკიდებულებით მერყეობს ფართო საზღვრებში [2].

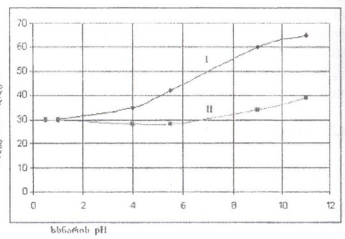
შემოთავაზებული გაწმენდის ტექნოლოგია ითვალისწინებს დამლექვ რეაგენტად ნატრიუმის სულფიდის (Na<sub>2</sub>S) გამოყენებას, რომლის მიღებაც ზორციელდება კომბინატის ტერიტორიაზე დასაწყობებული ნედლეულის- ბარიტების გადამუშავებით [3].

დალექვის პროცესის ოპტიმალური რეჟიმის შესარჩევად შესწავლილია კარიერულ წყლებში ფაზთა განშრეეების სიჩქარის, გამოყოფილი ნალექის მოცულობის და ტენიანობის დამოკიდებულება ხსნარში შეყვანილი ნატრიუმის სულფიდის რაოდენობასა და ხსნარის pH-ზე.

ცნობილია, რომ საწარმოო წყლებიდან მეტალეპის დასალექად ზშირ შემთხვევაში გამოყენება კირი (გამოყენება მსკკ-ში), ამიტომ ვაზდნთ პროცესის მნიშვნელოვანი პარამეტრების შედარებას (ფაზების განშრეეების სიჩქარე, ნალექების მოცულობა და ტენიანობა) დამლექვის სახით კირიანი რძის და ნატრიუმის სულფიდის გამოყენების შემთხვევაში. ნახაზებზე წარმოდგენილია ანალოგიური დამოკიდებულებანი დამლექვის სახით კალციუმის ჰიდროქსიდის გამოყენების შემთხვევაში.



ნახ. 1. ფაზების განშრეეების სიჩქარის დამოკიდებულება სისტემის pH-ის მნიშვნელობაზე



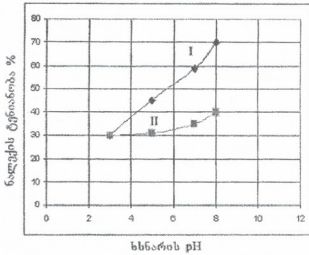
ნახ. 2. ხსნარის pH-ის გავლენა გამოყოფილი ნალექის მოცულობის სიდიდეზე

ნახ. 1-ზე ნაჩვენებია ფაზების განშრეეების სიჩქარის დამოკიდებულება სისტემის pH-ის მნიშვნელობაზე დამლექვის სახით კალციუმის ჰიდროქსიდის (I მრუდი) და ნატრიუმის სულფიდის (II მრუდი) გამოყენების შემთხვევაში.

როგორც ნახაზიდან ჩანს, ნატრიუმის სულფიდის არსებობისას ნალექის დალექვის სიჩქარე ორჯერ აღემატება ანალოგიურ სიდიდეს სისტემაში კალციუმის ჰიდროქსიდის არსებობისას. ცხადია, რომ განშრეეების სიჩქარის მომატება სასიკეთოდ აისახება შლამსაცავის ეფექტურ ექსპლოატაციაზე.

ნახ. 2-ზე ნაჩვენებია ხსნარის pH-ის გავლენა გამოყოფილი ნალექის მოცულობის სიდიდეზე. დამლექვის სახით ნატრიუმის სულფიდის გამოყენებისას დალექვის pH-ის ოპტიმალური სიდიდე

შეადგენს 4.5-5. კირიანი რძის გამოყენებისას დალექვისთვის pH-ის ოპტიმალური სიდიდე შეადგენს 7-8. ამ დროს ნალექის სახით დიდი მოცულობით გამოიყოფა მეტალების ჰიდროქსიდები, რომლებიც, როგორც ცნობილია წარმოადგენენ მყიფე, ჰიდროფილურ ნაერთებს, რასაც მივყავართ შლამსაცავის არარაციონალურ გამოყენებამდე.



ნახ.3. წარმოქმნილი ნალექის ტენიანობის მრუდები

ნალექის ტენიანობა – შემდგომი გამოყენებისთვის საკმაოდ არსებითი მაჩვენებელია. დალექვის ოპტიმალურ რეჟიმში (pH 7-8) კალციუმის ჰიდროქსიდის გამოყენებისას წარმოქმნილი ნალექის ტენიანობა შეადგენს დაახლოებით 60% (ნახ.3, I მრუდი), ხოლო დალექვის სახით ნატრიუმის სულფიდის გამოყენებისას (pH 4.5-5) დაახლოებით 38% (ნახ.3, II მრუდი).

ამგვარად, მნიშვნელოვანი მაჩვენებლების მიხედვით, დალექვის სახით ნატრიუმის სულფიდის გამოყენება უფრო მომგებიანია, ვიდრე კირიანი რძისა, ამასთან იგი გვაძლევს შლამსაცავის მუშაობის პირობების გაუმჯობესების საშუალებას.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Б.М., Бурчаков А.С. Основы технологии горного производства. – М.: Недра, 1973, 338 с.
2. ანდულაძე შ., ბერეჯიანი ა. მადნეულის სამთო-გამამდიდრებელი კომბინატის მკავე კარიერულ წყლების გაწმენდის ტექნოლოგიის დაბუშავება. "ინტელექტუალი", 2008, №6, გვ. 85-89.
3. ანდულაძე შ., ბერეჯიანი ა. სპილენძის ამოღების ტექნოლოგია სამთო მომპოვებელი მრეწველობის ტექნოლოგიური წყლებიდან. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, ტ.34, №2, გვ. 221-224.

#### ANALYSIS OF METAL ION PRECIPITATING CONDITIONS OF MADNEULI ORE MINING ENTERPRISE ACID OPEN-CUT MINE WATER

Shalva Andguladze, Giorgi Mchedlishvili, Ana Berejiani

Georgian Technical University

#### SUMMARY

Influence of metal ion precipitating conditions in Madneuli Ore Mining Enterprise open-cut mine acid water on sediment moisture, phase immiscibility rate and volume are discussed.

#### ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ В КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ МАДНЕУЛЬСКОГО ГОРНООБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА

Шалва Андгуладзе, Георгий Мchedlishvili, Ана Бережiani

Грузинский технический университет

#### РЕЗЮМЕ

Обсуждено влияние условий осаждения металлических ионов в кислых сточных водах Маднеульского горнообогатительного комбината на скорость расслаивания, влажность и объем осадка.



## ОТДЕЛКА ТРИКОТАЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ

З.А.Вадачкорია, Е.П.Буадзе

*Государственный университет им. А.К.Церетели, Кутаиси*

Данная статья носит обзорный характер, цель которой показать необходимость процесса отделки трикотажных полотен.

Отделка – заключительный процесс производства трикотажных изделий. Иногда отделяют пряжу в качестве сырья для некоторых стадий производства. Отделка трикотажного полотна включает в себя большое количество операций, благодаря которым трикотажным изделиям придают товарный вид и требуемые потребительские свойства, позволяющие успешно использовать эти изделия. Специальной отделкой трикотажным полотнам придают такие свойства, которые делают их похожими на ткани. Трикотажный способ производства одежды некоторых видов полностью вытеснил ткацкий способ производства и особенно таких изделий, как мужские сорочки и женские платья. Какой именно процесс отделки использовать для трикотажа зависит как от применяемого сырья (шерстяные, полушерстяные, вискозные штапельные и другие химические и натуральные волокна), так и от назначения изделий. Отделочные операции служат для того, чтобы выявить специфические свойства трикотажа и уменьшить его недостатки, но основное назначение отделки – улучшение качества изделий. Отделка трикотажа должна отличаться от отделки тканей тем, что отделочные операции не должны изменять растяжимость трикотажа.

Различают отделку, выполняемую преимущественно механическими способами, т.е. достигаемую физическими воздействиями, и отделку, операции которой связаны с воздействием химических препаратов и процессов, в результате которых изменяются физико-механические свойства изделий. К первому виду отделки относятся каландрирование, ворсование и тиснение; второй вид включает в себя белиение, мерсеризацию, крашение и печатание, а также специальные отделочные операции.

К физическим воздействиям относятся давление разной величины, развиваемое равномерно в течении определенного времени, растяжение, трение, просасывание воздуха, а также воздействие тепла на мокрые, влажные или сухие изделия. Физическое воздействие тепла направлено на изменение поверхности материала. Придание изделиям определенной формы без нарушения их структуры. Например, под валкой обеспечивается усадка изделий, ворсованием достигается сплошной ворсовый покров, в результате чего из первоначально неплотного материала образуется изделие, имеющие повышенные теплозащитные свойства.

Химические процессы изменяют структуру волокон. На волокно воздействуют химическими препаратами, придающими изделиям новые свойства. Например, трикотаж после пропитывания этими препаратами может приобретать водоотталкивающие или молезащитные свойства. Химическая отделка изделий из вискозных волокон исключает возможность усадки волокон. поэтому химически обработанный трикотаж при стирке не усаживается. Химическими воздействиями можно также придать блеск полотну, окрасить его в один из цветов, получить на нем цветной рисунок и т.д.

При некоторых процессах отделки используют и физическое и химическое воздействие на изделие, что позволяет придать ему требуемое качество. Различают отделку сухую и мокрую. В зависимости от ассортимента и назначения изделий применяются определенные отделочные операции и необходимое красильно-отделочное оборудование. Для выбора способов отделки и их правильного использования необходимо, чтобы работник хорошо знал свойства материала. Он должен совершенно точно определить вид волокна, переплетение изделия и его поведение при намечаемых отделочных операциях.

Отделка трикотажа зависит первым делом от вида волокна. Трикотажная промышленность перерабатывает пряжу и нити, изготовленные как из натуральных, так и из химических волокон.



Применение основных видов пряжи из химических волокон привело к широкому развитию трикотажной промышленности, их использование является также основой ее дальнейшего развития.

К пряже и нитям, используемым для изготовления трикотажа, помимо обычных требований к любой пряже и нитям – равномерности, прочности, растяжимости, износостойкости и т.п. предъявляют дополнительные требования, без которых невозможна переработка данного сырья по трикотажной технологии и нельзя, придать изделиям требуемые потребительские свойства. Пряжу и нити, пригодные для переработке по трикотажной технологии, называют сырьем для трикотажного производства.

Обязательными свойствами большинства видов пряжи для трикотажного производства являются мягкость, эластичность, упругость и гладкость, определенная прочность и чистота. Создание трикотажного полотна начинается с изготовления качественной пряжи с равномерной стабильной круткой и линейной плотностью. Нужно подчеркнуть также требования к пуховыделению пряжи, так как пуховыделение загрязняет трикотажное оборудование и приводит к существенным его повреждениям.

Гладкая поверхность пряжи необходима для того чтобы не повреждались волокна при прохождении пряжи через вязальное оборудование; кроме того, гладкая поверхность пряжи позволяет получить полотно требуемого переплетения.

Большое значение для свойств пряжи имеет не только исходный волокнистый материал, но и целый ряд механических и химических отделочных операций, которыми обуславливаются эти свойства; иногда эти операции, позволяют перерабатывать такую пряжу, которая в первоначальном виде была непригодной для трикотажного производства.

На свойства трикотажа и процесс производства особенно влияют вид волокнистого материала и следующие свойства пряжи: толщине, прочность, растяжимость, крутка, равномерность, гладкость и чистота.

Все больший рост трикотажа в общем объеме производства текстильных материалов считается теперь само собой разумеющимся явлением. Трикотажное полотно применяют не только для производства бельевых изделий, но и для производства верхней одежды, технического трикотажа, подкладочных слоев для дублированных и кашированных материалов и в ряде других областей. Это увеличение доли трикотажа сопровождается рядом проблем, так как прежние отделочные технологические процессы и оборудование преимущественные переняты из текстильных отделочных производств, т.е. от производств, перерабатывающих ткани, обладающие значительной стабильностью линейных размеров, уже перестают быть пригодными для отделки трикотажа.

На технологические процессы отделки в настоящее время влияют не только основные характеристики трикотажа, т.е. его эластичность и переплетение, но и то, что большинство трикотажных изделий, вырабатываемых с помощью новых процессов, содержит значительную долю синтетических волокон. Часто трикотаж изготавливают исключительно из синтетических волокон; производство значительной части трикотажных изделий основано на переработке текстурированной синтетической пряжи и нитей.

Большим количеством трикотажного полотна, поступающего в отделочное производство, стимулируется также максимальное использование непрерывных отделочных процессов, повышение степени их автоматизации и внедрение автоматического контроля за обработкой трикотажа.

Значительное количество трикотажного полотна изготавливается на кругловязальных машинах, что создает определенные предпосылки для отделки трикотажа в виде трубки. Некоторые полотна, производимые на основовязальных машинах, также целесообразно иногда шить в трубку, чтобы устранить чрезмерное закручивание кромок.

Обработка полотна трубкой представляется весьма благоприятной, но она связана с рядом недостатков, особенно при изготовлении трикотажа из синтетических нитей и использовании непрерывных процессов работы.

В настоящее время увеличивается доля трикотажа отделяемого в расправку, причем речь идет как о трикотаже, изготовленном на основовязальных машинах, так и о разрезанном и раздублированном кругловязальном трикотаже.

Ассортимент трикотажных изделий можно разделить на бельевой, верхний трикотаж, трикотажное полотно, чулочно-носочный, перчаточный, искусственный мех. Каждый из этих ассортиментов требует своей отделки.

Характер процессов отделки применяемые при крашении и отделке определяются видами изделий и волокон в них, а также назначением изделий.

Трикотажные полотна с кругловязальных машин проходят обычно отделку, состоящую из стадий:

- варка или размасливание (промывка) — для удаления из волокон замазливателей, загрязнений и природных примесей и повышения способности волокон поглощать растворы
- белиение или крашение при которых полотну придают определенный цвет
- аппретирование — для придания полотну определенных свойств необходимых для улучшения качества изделий из него.
- предварительное механическое обезвоживание
- расправление и сушка
- разбраковка — для выявления качества и дефектов отделки
- ширение — разглаживание (каландрование) и декатировка
- (усаживание в процессе запаривания) для придания полотну устойчивых размеров, мягкого грифа, исправления деформаций его петельной структуры.

Процесс аппретирования является последней операцией обработки в растворах, а поэтому этот процесс и последующие стадии отделки относят к заключительной отделке.

Отделка основовязанных полотен складывается из стадий: варка или размасливание, белиение или крашение, механическое обезвоживание, расправление и распаривание продольного шва полотен, аппретирование и отжим, сушка-ширение, разбраковка, сдаивание и накатка.

Полотна из синтетических нитей одновременно с сушкой или после сушки, а иногда перед крашением или белиением подвергают термофиксации. Отдельные виды полотен из химических волокон могут проходить после сушки тиснение для создания на поверхности рельефного или плиссирование. Если полотно на подвергают печатанию, то перед печатанием они проходят обычные стадии отделки, а после печатания — запаривание или термообработку, промывки, аппретирование, отжим, сушку — ширение, разбраковку.

Для купонов и штучных изделий верхнего трикотажа отделка может состоять из стадий: промывки, аппретирования, механического обезвоживания, сушки и формирования, совмещенного с термофиксацией для изделий из синтетических волокон.

Полотна искусственного трикотажного меха с ворсом из чесаной ленты при отделке проходят операции: проклеивание грунта полотна для закрепления ворса, полимеризация клея и термофиксации ворса, полировка ворса для придания ему перпендикулярного к грунту положения, стрижка для выравнивания ворса, аппретирование для сообщения меху водоотталкивающих свойств, сортировка меха.

Чулочно-носочные изделия из натуральных и искусственных волокон подвергают варке или размасливанию, белиению и крашению, аппретированию, отжиму, разборке, сушке — формированию. Процесс заканчивают сортировкой, подборкой изделий в пары, сшиванием, маркировкой, складыванием и упаковкой. Варку и размасливание этих изделий обычно совмещают с белиением или крашением. Изделия, изготовленные из полиамидных нитей, перед крашением или одновременно с крашением проходят термофиксацию.

Стадиями отделки пряжи и нитей обычно являются: варка и размасливание, белиение и крашение, отжим, сушка, сортировка и упаковка. Если пряжу подвергают отделке в мотках, то перед сушкой производят растреску — расправление мотков.



Итак, как можно увидеть, каждый ассортимент трикотажного изделия имеет свой характерный процесс обработки и описанные выше технологические планы отделки не исчерпывают всего многообразия операций отделки трикотажных полуфабрикатов [1,2].

В последнее время в литературе встречается много научных трудов посвященных новым видам разработки трикотажа, как в направлении новых переплетений и узоров, так и в плане химической отделки с целью придания изделию более красивого товарного вида и с улучшенными потребительскими свойствами

На кафедре технологии и дизайна текстиля Кутаисского государственного университета и Ак.Церетели проводятся работы по разработке новых видов переплетений и отделке трикотажных тканей, по созданию новых медицинских трикотажных полотен и хирургических нитей [3,4].

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. *Абрамов С.А., Гусев В.П.* Технология отделки трикотажных тканей. Москва: «Легкая индустрия», 1973.
2. *Симон Я., Квашинь М.* Отделка трикотажных изделий. Москва: «Легкая и пищевая промышленность», 1982.
3. *Буадзе Е.П., Жоржوليани С.А.* Особенности проектирования параметров лечебного трикотажа Инженерные новости Грузии, 2007.
4. *Гаджиев Дж., Буадзе Е.П.* Особенности переработки трощенных нитей и получение трикотажа из них. Известия Национальной Академии Наук Азербайджана, 2004, № 12.

**ტრიკოტაჟის ნაწარმის განვითარება**

ზინაიდა ვადაჭკორია, ელიზაბედ ბუაძე

ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**რეზიუმე**

წინამდებარე ნაშრომს აქვს მიმოხილვითი ხასიათი. ნაჩვენებია თუ რა მრავალფეროვანია ტრიკოტაჟის ნაწარმის გამოყვანის სტადიები და რაზე არის დამოკიდებული ამა თუ იმ სტადიის გამოყენება. ასევე ნაჩვენებია თუ რა სამუშაოებს ასრულებს ამ მიმართულებით აკ. წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ტექსტილის ტექნოლოგიისა და დიზაინის დეპარტამენტი, კერძოდ მიმდინარეობს სამუშაოები ხლართების ახალი სახეების შექმნის მიმართულებით, ტრიკოტაჟული ქსოვილების გამოყვანის საზოთ და ახალი სამედიცინო ტრიკოტაჟული ტილოების და ქირურგიული ძაგების შექმნის მიმართულებით.

**DEVELOPMENT OF TEXTILE PRODUCTS**

Zinaida Vadachkoria, Elizabed Buadze

The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

**SUMMARY**

Presented work is a survey. It is mentioned here how various are the stages of development of textile products and what its usage is depended on. Also, here is shown what kind of work the department of Textile Technology and Design of Akaki Tsereteli State University is performing in this direction. In particular, the work in the direction of obtaining new kinds of hooks, of developing textile for clothing and of developing medical textile and surgery thread.

ВАРИАНТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ

М.С.Джейранишвили, В.А.Ханикян\*

*Грузинский технический университет, Тбилиси**\*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

Для производства целлюлозы ежегодно в мире перерабатывают около 100 млн т древесины, что автоматически приводит к увеличению «запасов» лигнина. Методы его утилизации активно обсуждаются и исследуются [1-4]. Некоторые из них уже были доведены до стадии практической проверки, но реализованных крупномасштабных проектов до сих пор нет.

В плане того, что особенно актуальными становятся работы, которые связаны с превращением биомассы в энергию или топливо, самое серьезное внимание следует уделить на термохимические способы переработки дешевых и возобновляемых отходов сельскохозяйственной и лесной промышленности (крекинг или низкотемпературный пиролиз, гидрокрекинг, гидрогенизация) [4].

В данном кратком сообщении рассмотрен вариант интенсификации термо и термохимической переработки лигнинов за счет предварительной активации исходного сырья, который с успехом был апробирован ранее для процессов нефтехимии [5]. Следует отметить, что метод предвалителного озонирования может быть с успехом применен и для непосредственного сжигания активированного лигнина, например, при производстве электроэнергии (даже при повышенном содержании в нём влаги по сравнению с ископаемым топливом). Ранее этот приём обеспечил повышение теплотворной способности слабоспекающихся углей Армении до 35 Мдж/кг, что близко к максимально возможной.

Введение этой стадии в термохимических методах переработки лигнина оказалось максимально эффективной. В условиях низкотемпературного (750-800 К) пиролиза лигнина на выход жидких продуктов в значительной степени влияет обработка сырья озонсодержащим газом. Достаточно ввести до 4-5 г озона на 1 кг лигнина (в пересчете на сухой), чтобы увеличить выход так называемого биомасла, потенциального заменителя нефтяного тяжелого газа или мазута на 46-75% (в зависимости от типа лигнина). При этом в лучшую для дальнейшей переработки сторону меняется как соотношение так и состав водной и органической фаз жидкой фракции пиролиза. В частности в органической фазе происходит увеличение доли низкомолекулярных продуктов.

Механизм взаимодействия озона с углеводородными структурами лигнина во многом аналогичен его взаимодействию с аренсодержащими углеводородными системами нефтяных смол и асфальтенов [5]. Практически мгновенно при комнатной температуре протекает деструкция фенола и его производных с промежуточным образованием гидропероксидов, альдегидокислот и кислот различного типа. Это приводит не только к увеличению кислотного числа и уменьшению молекулярного веса сырья, но и к появлению продуктов, способных инициировать процессы температурного крекинга природных углеводородов. Несмотря на значительное различие в структуре лигнинов и смолисто асфальтеновых веществ нефти была получена определенная корреляция между глубиной активации сырья озном и достигаемыми результатами при одинаковых методах их термопереработки. Это указывает на возможность наличия сходных способов утилизации и областей применения.

Подобный эффект сравнимый с данными использования неактивированных и активированных озонсодержащим газом углей [6] был получен при гидрогенизации лигнинов. При проведении активации лигнина в условиях аналогичных углям происходит увеличение степени конверсии в 1,66-1,8 раза. В этом случае процесс активации мало зависит от природы растворителя (толуол, тетралин, этанол).

Следует отметить, что применение глубокого озонирования позволяет вообще отказаться от применения катализаторов и высокого давления (гидрогенизация). В определенных условиях, в растворимое состояние преводится не только лигнин, но и древесина, причем при достаточно высоком соотношении древесина/растворитель (2 и выше) [7]. И в этом случае наблюдается аналогия с ранее имеющимися данными по ожигению бурых углей. Предварительное озонирование суспензии оказалось весьма эффективным средством увеличения степени конверсии бурых углей при их сжигании. При 350°C она увеличилась вдвое, а при 400°C – в 1,5-1,6 раза по сравнению с показателями ожигения аналогичного исходного неактивированного сырого угля [6].

Другим перспективным и достаточно тоннажным направлением может быть использование модифицированных лигнинов, как биоактивных и стимулирующих рост растений соединений. Показана возможность эффективной замены гуминовых веществ на лигнины, что объясняется наличием в обоих



продуктах определенного набора (сочетания) специфических функциональных групп, отвечающих за их высокую реакционную способность и определяющих спектр применения [4].

Дополнительная окислительная модификация (озонирование) лигнинов приводит к получению продукта, в большей степени похожего по свойствам с гуминовыми кислотами. Более того, биоактивность его настолько резко возрастает, что аналогами этого продукта становятся уже нефтяные кислоты, что в свою очередь указывает на другие возможности применения лигнинов [8]. Важно отметить, что к аналогичному выводу (о влиянии озона на биоактивность) пришли и авторы способа получения биоактивных солей гуминовых кислот из иного природного сырья – торфа [7].

Наличие определенного биоактивного эффекта у производных технического (в том числе и гидролизного) лигнина известно достаточно давно [1, 8], что подтверждено на практике для целого ряда сельскохозяйственных культур. Их применение не только способствует повышению урожайности овощей, картофеля, хлопчатника, риса и т.д., но и активизирует протекание процессов гидролизно-дрожжевых производств [5].

Для того, чтобы проверить влияние окислительной обработки гидролизного лигнина на биоактивность получаемых из него препаратов, часть исходного сырья подвергли предварительной окислительной активации в режиме, оптимизированном ранее. Затем, из обработанного и необработанного лигнина по известной методике [8], были получены лигниновые средства роста растений, которые более удобны для практического применения. Их биоактивность была сравнена с ранее синтезированными нефтяными препаратами (серия ПКТ) и гуматом калия.

Полученные результаты свидетельствуют, что предварительная окислительная обработка лигнинсодержащего сырья озонсодержащим газом в определенном режиме не только повышает его удельную биологическую активность минимум в два раза, но и приводит к увеличению выхода целевого продукта (в среднем на 42% масс.). Эффект действия таких препаратов сравним с действием гуминовых стимуляторов роста растений, но, уступает аналогичным показателям лучших нефтяных стимуляторов [4, 5, 8].

Таким образом проанализированы два направления переработки химически модифицированных лигнинов, крупнотоннажное – термохимическое и мелкотоннажное, направленное на получение биоактивных соединений.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ლიტერატურა

1. *Hu Thomas Q.* Chemical Modifications, Properties and Usage of Lignin. Kluwer academic/plenum Publishers/ New York. 2002, p. 291
2. *Кузнецов Б.Н.* Актуальные проблемы промышленной органической химии. Монография. Красноярск, изд. «КГУ», 2002, с. 310.
3. *Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., danolov V.G., Kozlov L.A., Tarabanko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrava N.B.* Catalysis Today. 2002, v. 75, p. 211-217
4. *Джейраншвили М.С. и др.* Химическая промышленность сегодня. 2006, №1, с. 39-40
5. *Литвинцев И.Ю.* Химия жизни. 2005, №1, с. 14-18
6. *Камьянов В.Ф., Свирилов П.П., Литвинцев И.Ю.* Химия в интересах устойчивого развития. 1999, №7, с. 141-155
7. *Kobayashi Masahiko, Asano Toshuki, kajiyama Miko.* Journal of Wood Science. Springer Tokyo, Japan. 2005, 51(4), p. 48-356
8. *Гаврильчик Е.И., Гордич И.В., Колосов М.А.* Авт.свид. 946485 СССР. 1982

#### მოდიფიცირებული ლიგნინების პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობები

მარინა ჯეირანიშვილი, ვლადიმერ ხანიკიან\*

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

\*დამიტრი მენდელეევის სახელობის რუსეთის ქიმიურ ტექნოლოგიური უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

განალიზებულია მოდიფიცირებული ლიგნინების გადამუშავების ორი მიმართულება მრავალტონაჟიანი – თერმოქიმიური გადამუშავების მეთოდი და მცირეტონაჟიანი - მიმართული ბიოლოგიურად აქტიური ნერთების მდებარეობის.

#### POSSIBILITY OF PRACTICAL USE OF MODIFIED LIGNINS

Marina Jeiranishvili, Vladimer Khanikian\*

Georgian Technical University

\*Russian University of Chemical Technology. D.I.Mendeleev

#### SUMMARY

Two variants of processing chemically modified lignin's are analyzed. Large capacity variants is thermo chemical one, and low capacity variants is designed to obtain bioactive solutions.



## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНА ИЗ ОТХОДОВ ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ

М.С.Джейранишвили

*Грузинский технический университет, Тбилиси*

Для нашего региона и других стран развитого виноградоводства может найти практическое применение гидролизная переработка отходов виноградной лозы, которые многотоннажны и практически не используемые. В этом плане несомненны проблемы утилизации гидролизного лигнина.

Ранее нами была показана принципиальная возможность использования методов окислительной активации технического лигнина и применения модифицированного продукта в качестве биоактивных и адгезионных препаратов, а также эмульгаторов водно-битумных эмульсий [1, 2].

В данном сообщении приведены результаты модифицирования лигнина, полученного из отходов переработки виноградной лозы не окислительными, а классическими химическими методами – хлорированием и аминированием. Изучением различных аспектов этого направления занимаются химики разных стран [3-6]. Поскольку лигнин является биополимером и его строение зависит от целого ряда факторов (в первую очередь – природы растений, а также от особенностей конкретной местности, типа почвы, климата и т.д.) полученные результаты неоднозначны.

С целью получения усреднённых результатов в качестве исходного материала использовали отходы лозы разных сортов винограда таких как Ркацители, Саперави, Тетра и др, полученные из различных районов Грузии.

Каждый образец сырья предварительно измельчали до однородной массы с размерами частиц в пределах 0,25-0,5 мм и экстрагировали из неё смолы и жиры (до 5% масс от исходного веса образца) в аппарате Сокслета смесью этанол/бензол (1:2). Полученный продукт высушивали и подвергали гидролизу методом Класона (модификация Комарова). Для каждого образца отходов определяли выход лигнина и процентное содержание в лигнине функциональных групп.

Хлорирование осуществляли молекулярным хлором с добавками инициатора в суспензии, варьируя среду (вода, четыреххлористый углерод) и условия проведения реакции. Отфильтрованный осадок промывали дистиллированной водой (до получения нейтральной среды), высушивали в вакууме и анализировали содержание функциональных групп. Выход хлорлигнина в зависимости от природы сырья составлял от 120 до 126%, максимальное содержание хлора достигало 28%. В каждом опыте определяли количество (масс %) введенного хлора и оставшиеся метоксильные группы методами ИК-спектроскопии.

Для получения сравнительных данных, хлорированию подвергали также образцы исходных экстрагированных опилок.

Аминирование хлорлигнина проводили сухим аммиаком при температуре не выше 70°C варьируя время реакции для получения продукта с необходимым содержанием азота. Количество последнего определяли в высушенном нейтральном осадке. Выход аминокхлорлигнина в пересчете на исходный хлорлигнин составлял от 76 до 83,4%. данные анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные анализа аминокхлорлигнина

Содержание Cl, % до аминирования	Природа сырья	Анализ аминокхлорлигнина		выход, %
		Cl, %	N, %	
25,00	лигнин «Ркацители»	8,70	2,32	80,4

В полученном продукте определяли содержание азота, хлора и метоксильных групп.

Кроме аммиака для аминирования образцов хлорлигнинов применяли нашатырный спирт. Реакция протекала в мягких условиях, при комнатной температуре, без катализатора. Варьировали только содержание обрабатываемого продукта и продолжительность процесса.

Полученные на каждом этапе образцы модифицированных лигнинов были проверены на биоактивность, адгезионную способность, возможность применения в качестве наполнителя пластмассовых и керамических изделий и т.п. Проведено сравнение полученных данных с лигнинами, модифицированными окислительными методами [1, 2].

Количество выделенного лигнина в большей степени зависит от природы (сорта) отходов лозы, чем от географических характеристик, но для 90% образцов колеблется в достаточно узких пределах от 32% у Ркацители до 28% (масс.) у Саперави с соответствующим средним содержанием метоксильных групп 10,3 и 15%. Процентное содержание функциональных групп в гидролизном лигнине «Ркацители»:  $-OCH_3$  - 10,32;  $HO$  - фенольные 5,60;  $HO$  - спирт 10,00;  $HO$  - определённый титрованием 7,90;  $-COOH$  - 2,20.

Сравнение ИК-спектров (рис. 1) исходного сырья (опилки), лигнина и хлорлигнина показывают, что все образцы содержат характерные линии  $OH$  групп в области  $3500\text{ см}^{-1}$  и алканов в области  $1400-1500\text{ см}^{-1}$ .

Хлорированные опилки и лигнины содержат характерные линии  $C=O$  групп в области  $1600-1700\text{ см}^{-1}$ .

Гидролизный лигнин в отличие других образцов содержит характерные линии алканов в области  $1600\text{ см}^{-1}$ .

Во всех трех образцах присутствует яркая область  $3000\text{ см}^{-1}$  характерная для ароматических групп.

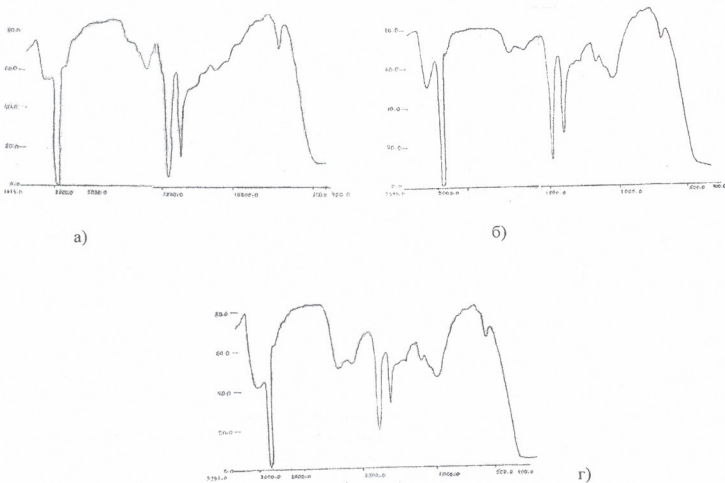


Рис. 1. ИК-спектры: а) гидролизный лигнин «Ркацители»; б) хлорированные опилки «Ркацители»; г) хлорированный гидролизный лигнин «Ркацители»

В хлорированном гидролизном лигнине исчезла линия  $1000-1100\text{ см}^{-1}$ , характерная для  $-C=C-$  ароматических связей, которые связаны с  $-OCH_3$  группами. Это является показателем процесса

деметилирования в процессе хлорирования. Также самое подтверждает химический анализ. В продуктах хлорирования  $-OCH_3$  группы уменьшаются в 2,5 раза.

По сравнению с гидролизным лигнином в хлорированных опилках и лигнинах растет количество характерных областей карбоксильных групп ( $1750\text{ см}^{-1}$ ). В хлорированных продуктах появилась линия C-Cl ароматных связей в области  $1045\text{ см}^{-1}$ , что подтверждается работами Сергеевой и др. [7].

Сравнение ИК-спектров хлорлигнина с ИК-спектром исходного лигнина «Ркацители» показывает наличие новой полосы поглощения в ИК-спектре хлорлигнина в области  $700-800\text{ см}^{-1}$ , что соответствует исчезновению C-H связей в метильных и метиленовых группах и появлению новых групп [7, 8].

Механизм реакции хлорирования в водной и в органической суспензии различны. Полученные результаты, оцениваемые нами по содержанию хлора, в сопоставимых условиях (состав исходных суспензии 1:10, продолжительность обработки один час) отличаются более, чем в два раза.

В четыреххлористом углероде среднее содержание хлора для 4 сортов гидролизованного лигнина колеблется в интервале от 9,2 до 10% (для Саперави – 7,5%).

В водной суспензии этот показатель возрастает до 24-28% для всех образцов (вероятно в этом случае за счет образования атомарного кислорода из гипохлорида преобладает доля маршрута окислительного хлорирования).

Интересно отметить, что замена лигнина на опилки соответствующих сортов позволяет в первом случае на 20% увеличить содержание в них хлора (до 11-12%), а во втором, наоборот, снизить до 18-20%.

В ходе реакции определяли содержание  $OCH_3$  группы и выход этого показателя на постоянную величину считали окончанием хлорирования. Этот маршрут (деметилирование метоксильных групп) является преобладающим для обоих вариантов хлорирования в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление, чтобы не разрушалась структура лигнина), хотя возможно и проявление хлора в боковых цепях путем замещения функциональных групп, гидролиз эфирных связей и, как уже отмечалось выше, окисление (в водной среде).

Частичное замещение атомов Cl на аминную группу должно приводить к появлению у модифицированных таким образом лигнинов новых потребительских свойств. Обычно эту реакцию проводят в водной фазе, повышая концентрацию аммиака и смягчая условия для протекания параллельного протекания гидролиза. Последовательно из хлорпроизводных образуются первичные, вторичные и третичные амины. Ужесточением условий процесс можно довести до преимущественного образования четырехзамещенной соли аммония.

Изначально желтоватый цвет хлорпроизводных с начала амминирования превращается в коричневый, а по мере протекания процесса продукт полностью чернеет. За ходом реакции следили по степени прироста содержания хлора и росту содержания азота. Максимум последнего не превышал 2,3% (масс.), тогда как содержание хлора с исходных 25% можно было снизить до показателя 8%, количество  $OCH_3$  групп практически не меняется [9].

Хлорпроизводные и аминохлорпроизводные лигнина были апробированы с целью определения возможных областей их применения.

Наличие определенного биоактивного эффекта у производных технического (в том числе и гидролизного) лигнина известно достаточно давно (стимуляторы роста растений) и было подтверждено на практике для целого ряда сельскохозяйственных культур [10-11]. Модификация гидролизного лигнина, проведенная в данной работе, в отличие от окислительной не увеличивает биостимулирующий эффект лигнина, а напротив, позволяет его использовать в качестве природного ингибитора, в ряде случаев замедляющего или останавливающего рост растений. Если пестицидные способности хлорпроизводных лигнина были ранее известны, то это новый эффект, требующий более детального изучения.

По методике, аналогичной ранее использованной [2] был приготовлен препарат на основе модифицированных лигнинов лозы. Показана, что его адгезионная способность выше, чем у препарата полученного только окислительными методами. Таким образом, он тоже может быть задействован для обработки сыпучих песчаных поверхностей, особенно в регионах с малым количеством осадков.



Применения модифицированного лигнина в качестве наполнителя при производстве различных изделий и некоторых строительных материалов, имеет ярко выраженное преимущество, что связано с приобретением улучшенных адгезионных свойств за счет введения новых функциональных групп.

Таким образом, предложен новый способ утилизации отходов виноградной лозы, позволяющий получать новые продукты, обладающие интересными потребительскими свойствами. Оптимизированы условия стадий химической обработки гидролизированных лигнинов, полученных из отходов виноградной лозы.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Джейранишвили М.С. и др. Химическая промышленность сегодня. 2006, №1, с. 39-40
2. Джейранишвили М.С. и др. Химическая промышленность сегодня. 2006, №2, с. 25-29
3. J.X.Sun, F.Xu, Z.C.Geng, X.F.Sun, R.C.Sun. Comparative Study of Cellulose Isolated by Totally Chlorine-Free Method from Wood and Cereal Straw. Journal of Applied Polymer Science. 2005, v. 97, Issue 1, p. 322-335 (www.interscience.wiley.com)
4. Лю Гуй Шен. Синтез и исследование свойств аминохлорлигнина. Химия растительного сырья. 2000, №2, с. 57-60.
5. T.Johanson, C.Krants-Rülcker, BX-Zhang, G.Öberg. Chlorination and biodegradation of lignin. Soil Biology and Biochemistry. 32(2000), p. 1029-1032.
6. Джейранишвили М.С., Какабадзе Н.В. Модификация лигнина хлорированием. Научные труды ГПИ. 1989, с. 18-19.
7. Яунземс В.Р., Сергеева В.Н., Мотайко Л.Н. Изв. АН ЛатвССР, серия химическая. 1966, с.729.
8. Громова М.Ф., Мойко Л.Н., Каркин В.Б. Химия древесины. 1974, №1, с. 62-69.
9. Джейранишвили М.С., Абуладзе М.М. Химическая модификация лигнина. ТГУ, Научно-техническая конференция проф.-препад. соства. 1993, 16-19 ноября
10. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. Москва, изд. «Лесная промышленность». 1983
11. Использование лигнина и его производных в сельском хозяйстве. Тезисы докладов всесоюзной конференции «Химия и использование лигнина». Рига: «Зинатие». 1978.

### ვაზის ანასხვლიდან გამომყოფილი ლიგნინის ძირითადი მოდიფიკაცია

მარინა ჯეირანიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

განხილულია მრავალტონაჟიანი ვაზის ანასხვლიდან ლიგნინის გამოყოფისა და ქიმიური გადამუშავების გზები. ქიმიური მოდიფიკაციის მეთოდებად შერჩეულია ქლორირება და ამინირება. ლიგნინის პირველადი გადამუშავება ხდება ქლორირებით სხვადასხვა პირობებში, ხოლო შემდეგ მიღებული ქლორლიგნინის ამინირება ამოკითხა და ნიშანდურის საირტი. შერჩეულია ოპტიმალური პირობები, რათა არ დაირღვეს ლიგნინის ძირითადი სტრუქტურა. მიღებული შედეგები მნიშვნელოვანია როგორც ქიმიური, ისე ტექნოლოგიური პროცესების კვლევის თვალსაზრისით.

### CHEMICAL MODIFICATION OF LIGNIN OF GRAPE WASTE

Marina Jeiranishvili

Georgian Technical University

### SUMMARY

Raw material nature's (vine's waste products) influence on the hydrolytic lignin's solution was researched. Results of its chlorination and further amination methods were provided. The conditions to carry out such methods were optimized and opportunities to apply modified lignin were discussed.

**АКАРИЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРЕПАРАТА В ФОРМЕ МАЗИ НА КЛЕЩЕЙ  
*RHIPICEPHALIS SANGUINEUS* (предварительные исследования)**

Г.А.Чимакадзе, О.Г.Ломтадзе\*

Грузинский Государственный аграрный университет

\*Институт физической и органической химии им. Петра Меликишвили

Иксодовые клещи в патологии сельскохозяйственных животных имеют огромное значение как переносчики различных эндоглобулярных заболеваний (пиреплазмоз нуталиоз и др.) Отрицательная роль клещей заключается так же в хранении и переносе ими многих возбудителей болезней человека и животных (клещевой энцефалит, туляремия, клещевые рикетозы и др.) [1-4]. Для борьбы с этими клещами предложены различные химические средства, в том числе препараты с акарицидным действием на основе синтетических пиретроидов. Современные стандарты предъявляют ряд требований к этим препаратам: длительный протективный эффект; широкий спектр действия; эффективность не только против иксодовых клещей, но и против блох, власоедов, чесоточных и ушных клещей, а так же против москитов, комаров и мух.

Обычно паразиты имеют продолжительные циклы развития. В связи с указанным, концентрация действующего начала в применяемых препаратах должна быть достаточной на весь период продолжительности цикла развития, что предохраняет цикл реинвазии. Ативность препарата в отношении различных стадии развития паразитов, а так же их яиц, обеспечивается за счет комбинации веществ с различными механизмами действия.

Целью нашего исследования было приготовление акарицидного препарата пролонгированного действия в форме мази. Ранее нами были разработаны различные препаративные формы акарицидных препаратов (карандаш, пудра) в которых увеличение продолжительности действия синтетических пиретроидов обеспечивается благодаря их фиксации на поверхности природного цеолитсодержащего туфа клиноптилолита [5]. Наполнением различных формообразующих систем порошками клиноптилолита, с фиксированным на поверхности пиретроидом, не удалось получить мази нужной консистенции и требуемыми физико-механическими свойствами. В связи с указанным, синтетические пиретроиды решили зафиксировать на обогащенной форме природной монтмориллонитовой глины Асканского (Грузия) месторождения, поскольку эта глина находит применение как компонентом различных лечебных мазей и паст. Для закрепления активного начала (синтетический пиретроид циперметрин) на поверхности обогащенной формы Асканской глины применяли механоадсорбционный метод [6] и полученным порошком наполняли формообразующую систему. В качестве формообразующих компонентов применяли природные углеводороды вазелин и минеральное масло, которые обеспечивали длительное защитное действие препарата при контакте животного с водой. Соотношение компонентов подбирали так, чтобы полученная после гомогенизации система удобно наносилась и втиралась в кожный покров животного. Содержание действующего вещества в готовой мази составляет 0,05%. Такая препаративная форма акарицидного препарата обеспечивает поступление действующего вещества в область сальных желез, их накопление там и постепенное выделение с кожным салом.

Акарицидную активность полученного препарата изучали нанесением мази на теле животных с насеченными клещами. Опыт проводился на трех собаках и пяти щенках на теле которых были не менее 100 экземпляров голодных, полунасосавших и сытых *Rhipicephalis sanguineus* (коричневый собачий клещ). За обработанными животными и клещами вели постоянное наблюдение. Клещей отпадавших от собак и щенков, а так же слабо удерживающихся на них, помещали в чистые пробирки и вели наблюдение за их состоянием.

Проведенные исследования показали, что голодные и полунасосавшие имаго *Rhipicephalis sanguineus* парализовались через 10 минут и погибли через 24 часа с начала кантаминации. Сытые же самки парализовались через 10-20 минут и отпадали от животных парализованными или мертвыми в течении 35-40 часов. Было установлено, что ни одна сытая самка, из числа снятых с животных после обработки, не отложила яиц и погибала в течении 4-5 суток. Следует отметить, что на теле животных, после их обработки мазью, не выявлены никакие признаки раздражения кожи от действия циперметрина.

Высокая акарицидная активность, показанная разработанным препаратом в предварительных исследованиях указывает на целесообразность продолжения работ по выявлению роли



монтмориллонитовой глины Асканского месторождения в механизме эффекта пролонгированного действия синтетического пиретроида.

Указанный проект осуществлен финансовой поддержкой национального научного фонда (грант № GST/ST07/8-272). Любое мнение высказанное в данной публикации принадлежит авторам и может не отражать представления национального научного фонда.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Дурсунов С.Д., Лазарев Г.М.* Паразитофауна и паразитарные болезни мясного к.р.с. в аридной зоне юга росии. Матер. докл. науч. конф. «Теория и практика борьбы с паразитарными болезнями (зоонозы)» Москва, 2002, вып. 3, с. 12-14
2. *Балазула Т., Бондаренко Н.* Пирозамоз собак в теории и на практике «Друг», 1998, №6, с. 3-5.
3. *Фомычева Е.Д.* Сезонная активность эктопаразитов к.р.с. в Волгоградской области. «Ветеринария», 2004, № 8, с.
4. *Новыкова Т.В., Молотова Н.В.* Экология иксодовых клещей и эпизоотология передаваемых ими заболеваний. «Ветеринария» 2004, №11, с. 32-34.
5. *Чимакадзе Г.А., Макаридзе Л.А., Ломтадзе О.Г.* Приготовление препаративных форм акарицидных препаратов с пролонгированным действием (предварительные исследования). Науч. труды Грузинского Государственного аграрного университета. 2009, т.2, №3, с. 120-124
6. *Ломтадзе О.Г., Каркашадзе Н.Г.* Оптимизация процесса органофилизации глинопилолита для получения наполненных полимеров. Химический журнал Грузии, 2008, №4, с.356-360.

#### საცხის ფორმის პრეპარატის აკარიციდული აქტიუბა RHIPICEPHALIS SANGUINEUS სახეობის ტიპიკურზე (წინასწარი კვლევები)

გივი ჩიმაკაძე, ომარ ლომთაძე

საქართველოს სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტი,  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

მომზადდა საცხის ფორმის გასანგრძლივებელი მოქმედების აკარიციდული პრეპარატი, სადაც ძირითად მოქმედ ნივთიერებად გამოყენებულია სინთეზური პირეტროიდი ციპერმეტრინი, ხოლო ინგრედიენტებად ასკანის საბადოს მონტმორილონიტური თიხა (გამდიდრებული ფორმა) და ბუნებრივი ნახშირწყალბადები (მინერალური ზეთი, ვაზელინი). პრეპარატის აქტიუობა გამოიცდა სამ ძალზე და ზუთ ლეკვეზე, რომლებიც დაინვაზირებული იყვნენ *Rhipicephalis sanguineus* სახეობის ტიპიკით. ცდის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ პრეპარატი ცხოველთა კანის საფარველის დამუშავებიდან 10 წუთის შემდეგ მოხდა ნახვერად მშვიერი და მშვიერი ომაგოების პარალიზება, ხოლო დაზოცვა ფიქსირდებოდა 24 საათის განმავლობაში. მაძლარი დედალი ტიპები პარალიზდებოდნენ კანტანიაციიდან 10-20 წუთში, ხოლო პარალიზებული ან დაზოცილებს კანის საფარველიდან ჩამოცვენა, ზდება 35-40 საათის შემდეგ. ცხოველთა დამუშავებული კანის საფარველიდან შვეროვილმა არც ერთმა დედალმა იმაგო არ გამოამყლავნა კვერცხების უნარი. მათი დაზოცვა დაფიქსირდა 4-5 დღის შემდეგ.

#### ACARICIDE EFFECT OF OINTMENT FORM PREPARATIONS ON RHIPICEPHALIS SANGUINEUS SPECIES MITES

Givi Chimakadze, Omar Lomtadze\*

Georgian State Agrarian University

\*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

#### SUMMARY

Acaricide ointment form preparation of prolonged effect was developed where synthetic pyrethroid - cypermethrin was used as the main active substance, while montmorillonite clay of Askana origin (enriched form) and natural carbohydrates (mineral oil, Vaseline) were used as ingredients. Ointment activity was tested on three adult dogs and five puppies, which were contaminated by *Rhipicephalis sanguineus* species mites. Results of the carried out experiments proved that in 10 minutes after treatment of animal skin coating by the above-stated preparation the semi-hungry and hungry imagoes were paralyzed, while death was fixed within 24 hours. Satiated female mites were paralyzed in 10-20 minutes after contamination, while the paralyzed or dead mites fell from the skin coating after 35-40 hours. None of the female imagoes collected from the treated skin coating revealed egg-laying ability. Their death was fixed after 4-5 days.

ИССЛЕДОВАНИЕ  $\alpha$ -РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ЛИНЕЙНЫХ И СТРУКТУРИРОВАННЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ ОБУВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе, М.Г.Грдзелидзе  
*Кутаисский государственный университет им. А. Церетели*

В легкой промышленности в качестве материала низа обуви широко применяются, как линейные, так и структурированные бутадиен-стирольные термоэластопласты на основе блок-сополимеров ДСТ-30 и Сибилен.

Процессы структурирования, термоактивации и модификации полимерных композиций на основе ДСТ-30 и Сибилен с традиционными отвердителями находят широкое применение в технологии обувной промышленности. 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 также сравнительно низкими прочностными, деформационными и адгезионными свойствами. Кроме того, в процессе серной вулканизации выделяется оксид серы, который считается токсичным и канцерогенным веществом, ухудшающее санитарно-гигиенические условия труда.

Выше перечисленные недостатки можно устранить путем применения новых типов структурирующих агентов. Использование латентных отвердителей ("скрытые" отвердители ЛО-3 – это вещество, проявляющие свою активность при повышенных температурах) и исследования  $\alpha$ -релаксационных переходов линейных и структурированных бутадиен-стирольных термоэластопластов ДСТ-30 и Сибилен целью прогнозирования технологических характеристик материалов является актуальной проблемой для обувной промышленности.

$\alpha$ -релаксационные переходы и термодинамические свойства выше указанных полимеров – теплоемкость и ее изменения, энтальпию и энтропию фазовых переходов, энергетические изменения различной природы и кинетические характеристики процессов превращения исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе "Du Pont Instruments 912 DSC" (США) [1-3].

На рис. 1 и 2 представлены зависимости энергии активации от температуры исследуемых линейных и структурированных блок-сополимеров ДСТ-30 и Сибилен с различными структурирующими агентами.

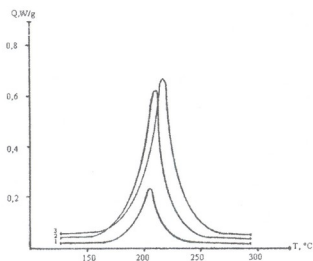


Рис. 1. Зависимость эффективной энергии активации от температуры. 1 – ДСТ-30 без отвердителя, 2 – ДСТ-30 с латентным отвердителем ЛО-3 и 3 – ДСТ-30 серный вулканизат.

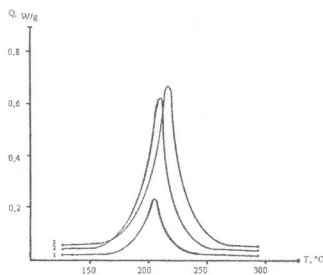


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации от температуры. 1 – Сибилен без отвердителя, 2 – Сибилен с латентным отвердителем ЛО-3 и 3 – Сибилен серный вулканизат



Введение латентного отвердителя практически не влияет на положение максимума, соответствующего  $\alpha$ -релаксационному переходу, при этом энергия активации кооперативного сегментального движения возрастает у ДСТ-30 и Сибилена почти в 3 раза, при этом не ухудшаются пласто – эластические свойства полимеров.

В случае использования серной вулканизирующей системы температурные переходы смещаются в сторону более высоких температур и энергия активации  $\alpha$ -релаксационного перехода несколько выше. Это позволяет предположить, что проведение серной вулканизации по сравнению с латентной, приводит к получению более жестких систем, при этом резко ухудшаются пласто – эластические свойства подошвенных полимерных материалов ДСТ-30 и Сибилена.

Таким образом, 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.
- метод ДСК показывает, что в случае применения латентного отвердителя ЛО-3 параметры  $\alpha$ -релаксации в доменах меняются меньше, чем у серных вулканизаторов, т.е. сохраняется более подвижная структура, меняется только эластомерная фаза.

Таким образом, сопоставление результатов исследования показывает, что с использованием латентного отвердителя ЛО-3 по сравнению с серными вулканизирующими группами показало, что все температурные переходы серных вулканизаторов смещаются в сторону более высоких температур и энергия активации  $\alpha$  – релаксационного перехода несколько выше, что приводит к ухудшению пласто – эластических свойств продуктов серной вулканизации по сравнению с латентными, что немаловажно для обувной промышленности.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1996, 216 с.
2. Переходы и релаксационные явления в полимерах. Под ред. Р. Бойера. М.: Мир, 1988, 348 с.
3. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, 228 с.

### საფეხსაცმელში დანიშნულების წრფივი და სტრუქტურირებული თერმოელასტოპლასტიკების $\alpha$ -რელაქსაციური გადასვლების კვლევა

მერაბ შალამბერიძე, ნატალია ლომთაძე, მაია გძელიძე  
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

სტატიაში გამოკვლეულია საფეხსაცმელში დანიშნულების წრფივი და სტრუქტურირებული თერმოელასტოპლასტიკების ДСТ-30 და სიბილენის  $\alpha$ -რელაქსაციური გადასვლები სხვადასხვა სახის გამამყარებლების გამოყენებით. კვლევებით დადგენილია, რომ თერმოელასტოპლასტიკები ლატენტური გამამყარებლების ფუფეზე ხასიათდებიან შედარებით კარგი პლასტო-ელასტიური თვისებებით ვიდრე შესაბამისი პოლიმერების გოგირდოვანი ვულკანიზატები.

### INVESTIGATION OF $\alpha$ -RELAXATION TRANSFER OF LINER AND STRUQTURIZED THERMOPLASTES FOR SHOES

Merab Shalamberidze, Natalia Lomtadze, Maia Gdzeldidze  
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

#### SUMMARY

$\alpha$ -relaxation transfer of linier and struqturized thermoplasts ДСТ-30 and sybelene by using various hardeners has been investigated. That thermoplasts on the base of the latent hardeners have better plastic – elastic properties then corresponding sulfurous vulcanization of polymers has been established.

## ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООВОГО И СВЕТОВОГО СТАРЕНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ ДЛЯ НИЗА ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ ОБУВИ БОЛЬНЫХ САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ

М.М. Шаламберидзе, Н.З. Ломтадзе, М.Г. Грдзелидзе  
*Кутаисский государственный университет им. А.К. Церетели*

В обувной промышленности широко применяют серные вулканизаты на основе эластомеров (резиновые смеси бутадиен-стирольных каучуков). Вопросы серной вулканизации изучены и рассмотрены в трудах и монографиях зарубежных ученых [1–4]. Методом серной вулканизации получают детали низа обуви из ненасыщенных каучуков. Для серной вулканизации в производстве используют вулканизирующие системы – комбинация серы и органических соединений, так называемых ускорителей и активаторов а также замедлители подвулканизации. 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 ортопедической обуви. Серные вулканизаты, применяемые в обувной промышленности характеризуются также сравнительно низкими прочностными, деформационными и адгезионными свойствами. Кроме того, в процессе серной вулканизации выделяется оксид серы, который считается токсичным и канцерогенным веществом, ухудшающее санитарно-гигиенические условия труда.

Выше перечисленные недостатки можно устранить путем применения новых типов структурирующих агентов. Использование латентных отвердителей ("скрытые" отвердители ЛО-3 – это вещество, проявляющие свою активность при повышенных температурах) и исследования влияния теплового и светового старения на физико-механические свойства структурированных бутадиен-стирольных каучуков СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15, как с латентным, так и серными вулканизирующими группами (для сравнительного анализа) с целью прогнозирования технологических характеристик подошвенных материалов, является актуальной проблемой при производстве специальной обуви больных сахарным диабетом.

При эксплуатации обуви подошвенные материалы подвергаются тепловым и световым воздействиям, что особенно выявляется при носке ортопедической обуви больных сахарным диабетом. Поэтому, считаем необходимым, исследовать полученные образцы методами искусственного старения (теплового и светового), которые позволяют за короткий срок вызвать у подошвенных материалов изменения физико-механических свойств. При естественном старении изменения физико-механических свойств проявляются через несколько лет.

Тепловое старение производили при температуре 100<sup>0</sup>С в течение 2 суток [5]. Согласно [6], деструкция полимерных композиционных материалов для низа обуви наиболее интенсивно протекает при облучении их световыми лучами в диапазоне 250-350нм в течение 2 суток, что приблизительно совпадают по интенсивности воздействиям с солнечным облучением.

На основе разработанных полимерных композиций с латентным ("скрытым") отвердителем ЛО-3 получают подошвенные материалы [7], которых использовали в ходе эксперимента, а также серные вулканизаты соответственных полимеров для сравнительного анализа.

В таблицах 1 и 2 приводятся данные о влиянии процесса теплового и светового старения на деформационно-прочностные свойства полимерных композиций как с латентным отвердителем ЛО-3 для низа ортопедической обуви, так и серных вулканизатов соответственных полимеров.

Из анализа таблиц 1 и 2 можно сделать вывод, что полимерные композиционные материалы для низа ортопедической обуви больных сахарным диабетом на основе бутадиен-стирольных каучуков с латентным отвердителем ЛО-3 превосходят по всем основным показателям деформационно-прочностных свойств аналогичных композиций на основе серных вулканизатов при тепловом и световом старении материалов.

Таблица 1. Влияние процесса теплового старения на деформационно-прочностные свойства полимерных композиций

№ п/п	Полимерные композиции	Тепловое старение, час.	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
1	2	3	4	5	6
1	Композиция на основе полимера СКС-30 АРК с латентным отвердителем ЛО-3	12	38,2	750	40
		24	36,1	710	35
		36	30,7	650	30
		48	24,2	590	23
2	Композиция на основе полимера СКС-30 АРКМ-15 с латентным отвердителем ЛО-3	12	35,3	790	45
		24	33,1	730	37
		36	27,7	670	30
		48	23,2	310	25
3	Композиция на основе полимера СКС-30 АРК, серный вулканизат	12	33,1	580	30
		24	29,5	510	24
		36	21,4	440	17
		48	17,2	370	10
4	Композиция на основе полимера СКС-30 АРКМ-15, серный вулканизат	12	29,7	610	35
		24	23,3	530	28
		36	18,1	470	20
		48	14,5	390	12

Таблица 2. Влияние процесса светового старения на деформационно-прочностные свойства полимерных композиций

№ п/п	Полимерные композиты	Световое старение, час.	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
1	2	3	4	5	6
1	Композиция на основе полимера СКС-30 АРК с латентным отвердителем ЛО-3	12	37,5	750	35
		24	32,2	700	30
		36	30,8	640	30
		48	25,3	590	25
2	Композиция на основе полимера СКС-30 АРКМ-15 с латентным отвердителем ЛО-3	12	34,7	770	40
		24	30,5	720	37
		36	25,2	650	30
		48	21,0	530	24
3	Композиция на основе полимера СКС-30 АРК, серный вулканизат	12	30,8	580	30
		24	23,3	520	25
		36	20,7	460	25
		48	15,4	350	18
4	Композиция на основе полимера СКС-30 АРКМ-15, серный вулканизат	12	28,7	600	35
		24	22,1	530	27
		36	18,4	440	20
		48	14,2	330	16

Таким образом, разработанные полимерные композиции с латентным отвердителем ЛО-3 для низа ортопедической обуви больных сахарным диабетом по комплексу физико-механических свойств превышают аналогичные показатели серных вулканизатов. Использование латентного отвердителя ЛО-3 в полимерных композициях способствует также повышению устойчивости материалов к тепловому и световому старению по сравнению с серными вулканизатами аналогичных полимеров.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Махлис Ф.А., Федюкин Д.А.* Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985, 235с.
2. *Зуев Ю.С. и др.* Влияние полярности каучука и типа вулканизирующей группы на свойства ориентированных резин. // "Каучук и резина", 1996, №1, с. 10-13.
3. *Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шеринев В.А.* Химия эластомеров. М.: Химия, 1981, 373с.
4. *Gyford H.* Compatibilising agents: Strurt and function in polyblend. // "I. Macromol. Sci", 1989, A 25, № 8, p. 12.
5. *Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Малышева Ж.Н., Каблов В.Ф.* Особенности поведения эластомеров при высокотемпературном воздействии. // Каучук и резина. 2002, № 4, с. 2-3.
6. *Ленаев А.Ф., Мухина Т.П.* Влияние стабилизаторов на термостабильность и светостойкость полимерных материалов. // Пластические массы. 1993, № 6, с. 36-37.
7. *Шаламберидзе М.М. Полухина Л.М.* Патент № 2189768. Полимерная композиция для низа обуви. А 43 В 13/04, С 08 L 9/06. Бюл. № 27 от 27. 09. 2002.

შაქრიანი დიაბეტით დაავადებულთა ორთოპედიული ფეხსაცმლის სტრუქტურირებული ბუტადიენ-სტიროლის სალანჩე მასალების ფიზიკო-მექანიკურ თვისებებზე თეორი და სინთური დაკვირვების გავლენა

მერაბ შალამბერიძე, ნატალია ლომთაძე, მაია გვძელიძე  
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

## რეზიუმე

სტატიაში მოყვანილია სტრუქტურირებული ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების ККС-30 АРК და ККС-30 АРКМ-15-ის თბური და სხვიური დამკვლავების კვლევის შედეგები, როგორც ლატენტური გამამყარებლებით, ასევე გოგირდოვანი ვულკანიზატებით. ექსპერიმენტალური მეთოდით დადგენილია, რომ ლატენტური გამამყარებლის LO-3-ის ფუძეზე დამზადებული პოლიმერები ხასიათდებიან გაცილებით კარგი დეფორმაციული მახასიათებლებითა და სიმტკიცით, ვიდრე შესაბამისი პოლიმერების გოგირდოვანი ვულკანიზატები.

## INFLUENCE OF THERMAL AND RADIATE OLDENING ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF SUGAR DIABETIC PATIENTS ORTOPEDIC STRUCTURATED BUTADIENE-STYRENE RABBER MATHERIALS OF SHOES SOLE

Merab Shalamberidze, Natalia Lomtadze, Maia Gdzeldidze  
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

## SUMMARY

Results of investigation of thermal and radiate oldening on structured butadiene-styrene rubber ККС-30 АРК and ККС-30 АРКМ-15 with latent hardener and sulfurous vulcanizations are described in Article. Those polymers on the base of LO-3 latent hardener have better deformation characteristics are more strength, than corresponding sulfurous vulcanization polymers was established by experiment.





**ქიმიური ტექნოლოგია**

**სამკერვალო მასალათა ღამცავი თვისებების ღამოკიდებულება ბოჭკოვან შემადგენლობასა და გატარების სხხეზა**

მერაბ დათუაშვილი, ნინო დოლიძე, ქეთევან ჩირგაძე, ლია ლურსმანაშვილი, ირინა უგრეხელიძე  
*ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*  
*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი*

სამკერვალო ნაკეთობათა დამცავი და პიეიური თვისებების უზრუნველყოფის ხარისხი მნიშვნელოვანწილად დამოკიდებული დამოყენებულ მასალათა ხარისხობრივ მარევენებელზე. დამოყენებულ მასალათა როლი განსაკუთრებით დიდა ისეთი სპეციფიური ტანსაცმლის დავემარების პროცესში, რომლებსაც უშუალო კონტაქტი შეიძლება ჰქონდეს შხამქიმიკატებთან [1]. ამ თვალსაზრისით საინტერესოა ქვეყნის მასშტაბით სოფლის მეურნეობაში დამოყენებული ქიმიური საშუალებების ზემოქმედების კვლევა ადამიანის შრომასა და სიცოცხლისუნარიანობაზე. კვლევის ობიექტად არჩეულ იქნა სოფლის მეურნეობაში დასაქმებული მევენახეთა და მეხილეთა პროფესიული ჯგუფი. მონიტორინგის წესით დამოკლებული იქნა მათი ჯანმრთელობის მდგომარეობა და დამოიკვთა კანისა და სხვა ისეთი ალერგიული დავალებები, რომლებიც შესაძლებელია დამოწვეული იყოს ამ სფეროში დამოყენებული შხამქიმიკატების ზემოქმედებით [2].

იმისათვის, რომ მაქსიმალურად მოხდეს მომუშავე პერსონალის დაცვა შხამ-ქიმიკატების არასასურველი ზემოქმედებისაგან, ასევე შენარჩუნდეს კომპორტულობის ის მინიმალური პირობები, რომელიც აუცილებელია შრომითი საქმიანობის წარმატებით განსახორციელებლად, საჭიროა დავემარდეს სპეციალური დანიშნულების ტანსაცმელი, რომელიც უზრუნველყოფს ზემოთ ჩამოთვლილ პირობებს. ასეთი სპეციალური ტანსაცმლის დავემარება კი შეუძლებელია დამოყენებულ მასალათა სტრუქტურული და ბოჭკოვანი შემადგენლობის დავალიანისწინების დარეშე [3].

ზემოთ დანიშნული მოთხოვნების შესაბამისი სპეციალური ტანსაცმლის დავემარების მიზნით პირველ რიგში შესწავლილ იქნა სოფლის მეურნეობაში დამოყენებული შხამ-ქიმიკატების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები [4]. შემდეგ ეტაპზე დავეკნილ იქნა შხამ-ქიმიკატების შეღწევალობა და გატარების პროცესი ქსოვილებში, ასევე მათი ბოჭკოებთან შესაძლო მოქმედებები.

ბოჭკოების ხსნადობა პრაქტიკულად დამოყენებულ შხამ-ქიმიკატებში მოყვანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. ბოჭკოების ხსნადობა შხამ-ქიმიკატებში

ბოჭკოს სახე	ქიმიკატის სახე					
	ფოზალონი	ქლოროფოსი	ცინები	გოგირდი	შაბამანი	ჩამქრალი კირი
ბამბა	მ.ხ.	მ.ხ.	მ.ხ.	ხ	ხ	ხ
სელი	მ.ხ.	მ.ხ.	მ.ხ.	ხ	ხ	ხ
შალი	მ.ხ.	მ.ხ.	მ.ხ.	ხ	ხ	ხ
ნატურალური აბრეშუმი	მ.ხ.	მ.ხ.	მ.ხ.	ხ	ხ	ხ
ვისკოზა	უ	უ	უ	მ.ხ.	მ.ხ.	მ.ხ.
აკეტატური	უ	უ	უ	მ.ხ	მ.ხ	მ.ხ.
კაპრონი	უ	უ	მ.ხ.	მ.ხ.	მ.ხ.	უ
მ.ხ.ანიდი	უ	უ	უ	მ.ხ.	უ	უ
ლავსანი	უ	უ	უ	მ.ხ.	უ	უ
ნიტრონი	უ	უ	მ.ხ.	მ.ხ.	უ	უ
ქლორინი	უ	უ	მ.ხ.	უ	უ	უ

უ - უხსნელი; ხ - ხსნადი; მხ - მცირედ ხსნადი

ცხრილში 1 მოტანილმა შედეგების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ შხამქიმიკატებში ბუნებრივი ბოჭკოების ხსნადობის ხარისხი უფრო მაღალია ქიმიურ ბოჭკოებთან შედარებით.

იმისათვის, რომ დავადგინოთ სპეცტანსაცმელის დასამზადებლად რეკომენდირებული მასალების როგორც სტრუქტურული, ისე ბოჭკოვანი შემადგენლობა, საინტერესოა დავადგინოთ მათში შხამ-ქიმიკატების შეღწევის ინტენსივობა. ცნობილია ის ფაქტი, რომ ქსოვილებში სითხის გატარების მასასითებლები მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული მასალის ბოჭკოვან შემადგენლობასა და ძაფების სიმჭიდროვესთან (ზედაპირული სიმჭიდროვე გრ.სმ<sup>2</sup>). ხსენებული მაჩვენებლის რეგულირება შესაძლებელია მათი სხვადასხვა ნივთიერების გაფლენთვის ხარჯზე (ფისები, პარაფინის ემულსიები, მინერალური მასალები და სხვ.).

კვლევა ჩატარებული იქნა ჩვენს მიერ შეუშავებული ეწ. ქისის მეთოდით. ექსპერიმენტის დაწყებამდე კვადრატულად გამოჭრილ ქსოვილის ნიმუშებზე, როგორც ქსელის, ისე მისასქელის მიმართულებით ვახდენდით მექანიკურ ზემოქმედებას: გაჭიმვის, დაჭმუჭუნის და გრეხვის სახით. მექანიკურ სამაგრებში დამაგრებულ ქისაში ვახდენდით შხამ-ქიმიკატებისაგან დამზადებული ემულსიის ჩასხმას. დროის ის მონაკვეთი, რომელიც საჭიროა ქისის მეორე მხარეს წვეთის გამოჩენისათვის პირობითად აღებული იქნა გაფლენის მაჩვენებლად. ექსპერიმენტისათვის ბამბის, ვისკოზის, ლავსანის, ბამბა-ვისკოზის 50X50, ბამბა-ვისკოზის 35X65 ქსოვილებთან ერთად არჩეულ იქნა პარაფინის ემულსითა და ველანით გაფლენითი შერეული ქსოვილები. ექსპერიმენტის შედეგები მოტანილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. შხამ-ქიმიკატების ემულსით ქსოვილის ნიმუშებში გაფლენის მაჩვენებლები

ქსოვილი	სისქე, მმ	ზედაპირული სიმკვრივე, გრ.სმ <sup>2</sup>	გაფლენის პერიოდი, წთ					
			ფოზა-ლონი	ქლორო-ფასი	ცინები	გოგირდი	შაბი-მანი	ჩამქრალი კირი
ბამბა	0,5	160	6,7	6,7	6,5	7,8	7,3	8,2
ვისკოზა	0,35	125	2,2	2,3	2,0	3,3	3,3	3,7
ლავსანი	0,3	130	2,1	2,1	1,8	2,2	2,2	2,8
ბამბა-ვისკოზა 50X50	0,45	180	4,8	5	4,7	5,3	5,2	6,7
ბამბა-ვისკოზა 30X70	0,40	180	4,9	4,9	4,7	5,2	5,2	6,6
ბამბა-პარაფინით გაფლენითი	0,6	190	15,3	15,3	14,8	16,7	16,3	20,0
ბამბა-ველანით გაფლენითი	0,6	200	14,2	14,2	13,5	15,5	15,0	19,3
ბამბა-ვისკოზა ტექსინით	0,45	180	12,6	12,8	10,5	13,4	13,1	14,5
ბამბა-ვისკოზა სოლენით	0,45	180	11,1	11,3	10,7	12,3	12,0	14,6

თუ გვაანალიზებთ ცხრილში 2 მოტანილ მონაცემებს, დავინახავთ რომ ნატურალური გაფლენითავე ბამბის ქსოვილი უფრო მეტედაა შხამ-ქიმიკატების ემულსიის გატარებაზე, ვიდრე ქიმიურ ბოჭკოებისგან (ვისკოზა, ლავსანი) დამზადებული ანალოგიური პროდუქტი. საკმაოდ მაღალი წინააღმდეგობა გააჩნია ბამბა-ვისკოზის გაფლენითაც ქსოვილსაც, რაც უფრო მეტია შერეულ ქსოვილში ბამბის ბოჭკოს შემცველობა, მით ნაკლებია მასში სითხის გატარების მაჩვენებელი. ამ დადებით თვისებების მოუხედავად, ბამბის ბოჭკოსა და მისგან დამზადებულ ქსოვილს თავისი უარყოფითი მხარეც გააჩნია. ამას ადასტურებს ცხრილში 1 მოტანილი ბოჭკოთა შხამ-ქიმიკატებში ხსნადობის მაჩვენებელი. საინტერესოა გაფლენითი ქსოვილების მიერ სითხის გამტარებლობის მაჩვენებლები. ამ თვალსაზრისით უყველაზე მეტი წინააღმდეგობის მაჩვენებლები. ამ თვალსაზრისით ყველაზე მეტი წინააღმდეგობით პარაფინით გაფლენითი მასალები გამოირჩევა. ასეთი ქსოვილების უარყოფითი თვისება მდგომარეობს იმაში, რომ პარაფინის შემცველობა ქსოვილში მკვეთრად მცირდება ტანსაცმლის გარეცხვის შემთხვევაში.



ამრიგად, ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შეიძლება დაეადგინოთ, რომ ბოჭკოთა შხამ-ქიმიკატებში ხსნადობის თვალსაზრისით უპირატესობა შეიძლება ქიმიურ ბოჭკოებს მიენიჭოთ, ხოლო გატარებისადმი წინააღმდეგობის თვალსაზრისით – ბამბის ქსოვილებს. თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ ჰიგიენურობის თვალსაზრისით ბამბა-ვისკოზასა და ბამბა-ლავსანს საკმაოდ კარგი მაჩვენებლები გააჩნია მათ შეიძლება გაეწიოს რეკომენდაცია შხამ-ქიმიკატებისაგან დამცავი სპეციალური ტანსაცმლის დასამზადებლად, თუ ამ რეკომენდაციებს დავუმატებთ ცხრილში 2 მოყვანილ მაჩვენებლებს შეიძლება დავასკვნათ ის, რომ საუკეთესო მაჩვენებლებით ხასიათდება ბამბა-ვისკოზასა და ბამბა-ლავსანის ტექსტილი და სოლენით გაუღენთილი შერეული ქსოვილები.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Кокеткин П.П., Чубарова З.С., Афанасиев Р.Ф. Промышленное проектирование специальной одежды. Москва, 1976.
2. Кравцов А.А., Голицын Н.М. Химические и биологические средства защиты растений. Москва, 1995.
3. Русимова А.М., Доценко Г.И., Гурович К.А. Производственная одежда. Москва, 1979.
4. Справочник по пестицидам. Под ред. Цветова А.В. Москва, 1980.

### THE DEPENDENCY OF THE DEFENSIVE CHARACTERISTIC SEWING MATERIALS ON THE STRINGY COMPOSITION AND TYPE OF THE SOAK

Merab Datuashvili, Nino Dolidze, Ketevan Chirgadze, Lia Lursmanashvili, Irina Ugrehelidze  
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

### SUMMARY

Actual question of the work is the protection of the person from the influence of pesticide under the direct contact with it. The analysis of used pesticide and occurring process of the dissolution of the filaments has shown the advantage of chemical filaments (rayon, lavsan). Worked out method was discussed with the help of mixing of the recommended materials with pesticide. According the analysis of the research, it can be concluded that better for special clothes (uniforms) of workman is mixed material, cotton-rayon, cotton-lavsan soaked in like velan.

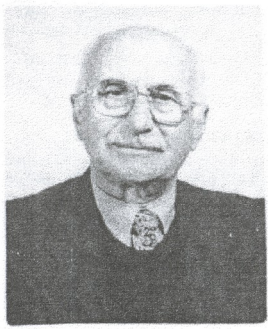
### ЗАВИСИМОСТЬ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ШВЕИНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ВОЛОКНИСТОГО СОСТАВА И ВИДА ПРОПИТКИ

М.В.Датуашвили, Н.А.Долидзе, К.А.Чиргадзе, Л.Г.Лурсманашвили, И.И.Угрехелидзе  
Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели

### РЕЗЮМЕ

В работе рассматривается актуальный вопрос защиты человека от воздействия ядохимикатов при непосредственном контакте с ними. Анализ используемых ядохимикатов и происходящих процессов растворения в них волокон показал преимущество химических волокон (вискоза, лавсан). Разработанным методом были исследованы процесс прониновения суспензии ядохимикатов через рекомендуемых материалов. На основе анализа исследования можно сделать вывод а том, что для спецодежды работников, прикасавшихся к ядохимикатам, целесообразно использовать смешанные ткани хлопок-вискоза, хлопок-лавсан с пропитками веланоподобными веществами.

**გამოსათხოვარი**



გარდაიცვალა ცნობილი ქიმიკოსი, რაფიელ ავღაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის, ლევან ჯაფარიძის სახელობის დენის წყაროებისა და საელექტროდე მასალების ლაბორატორიის ხელმძღვანელი, პროფესორი თამაზ ლეჟავა.

თამაზ ლეჟავა დაიბადა 1933 წელს ქ. თბილისში. 1957 წელს წარჩინებით დაამთავრა საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტი ელექტროქიმიურ წარმოებათა ტექნოლოგიის სპეციალობით, იყო სტალინური სტიპენდიატ.

სამეცნიერო-კვლევითი საქმიანობა თამაზ ლეჟავამ განაგრძო საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის გამოყენებითი ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში. 1962-64 წლებში ასპირანტურაში სწავლობდა საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკური ქიმიის ინსტიტუტში, სადაც 1965 წელს დაიცვა საკანდიდატო, ხოლო 1989 წელს, ფრუმკინის სახელობის ელექტროქიმიის ინსტიტუტში – სადოქტორო დისერტაცია. 1995

წელს მიენიჭა პროფესორის წოდება.

თამაზ ლეჟავამ გაიარა გზა ლაბორანტიდან ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილის თანამდებობამდე. 1981-2006 წლებში იყო რ. ავღაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილე სამეცნიერო ნაწილში. 2006 წლიდან დღემდე ხელმძღვანელობდა ლევან ჯაფარიძის სახელობის დენის წყაროებისა და საელექტროდე მასალების ლაბორატორიას.

პროფესორ თამაზ ლეჟავას გამოქვეყნებული აქვს 130 ნაშრომი, მათ შორის 1 მონოგრაფია, 1 ამოცანათა კრებული, მიღებული აქვს 20-მდე საავტორო მოწმობა და პატენტი. მისი შრომები მიძღვნილია, როგორც ელექტროკონსტალობაციის პროცესის ფუნდამენტური საკითხების, ისე ელექტროქიმიური და არაორგანული ტექნოლოგიების კვლევებისადმი. იგი აქტიურად მონაწილეობდა ელექტროქიმიური დარგის საერთაშორისო ფორუმებში.

თამაზ ლეჟავას მიერ შესრულებული შრომები მნიშვნელოვან სიახლეს წარმოადგენს თეორიული ელექტროქიმიის დარგში, რამაც ასახვა ჰპოვა უცხოელ ავტორთა მონოგრაფიებსა და სახელმძღვანელოებში.

მისი ფუნდამენტური ხასიათის კვლევების უმრავლესობა გამოიჩინევა ტექნიკის პრობლემებზე აქტიური ორიენტაციით. მის მიერ ჩატარებულმა თეორიულმა ანალიზმა საფუძველი დაუდო ინოვაციური ხასიათის მრავალ კვლევას.

აღსანიშნავია, რომ მას აქვს შესრულებული წმინდა ტექნოლოგიური ხასიათის შრომები ქრომის, სპილენძისა და ოქროს პიდრომეტალურგიაში, მათ შორის “მადნეულის” კარიერული წყლების გაწმენდის და უტილიზაციის მიმართულებით.

თამაზ ლეჟავა, გარდა სამეცნიერო მოღვაწეობისა, გარკვეულ დროს უთმობდა პედაგოგიურ მუშაობასაც მრავალ სასწავლო დაწესებულებაში, მათ შორის, თბილისის იე.ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტში. მისი ხელმძღვანელობით დაცულია ხუთი საკანდიდატო დისერტაცია.

ძირითადი საქმიანობის გარდა, თამაზ ლეჟავა ყოველთვის აქტიურად იყო ჩაბმული საზოგადოებრივ საქმიანობაში: სხვადასხვა დროს იყო სამეცნიერო ზარიანების მიმნიჭებელი სპეციალიზებული სამეცნიერო საბჭოების წევრი და თავმჯდომარის მოადგილე, მეცნიერებისა და ტექნოლოგიების დეპარტამენტის სამეცნიერო-საექსპერტო საბჭოს თავმჯდომარე, ანალოგიურ საბჭოს ხელმძღვანელობდა საქართველოს მრეწველობის სამინისტროში, ელექტროქიმიის დარგში საკავშირო საკოორდინაციო საბჭოს ელექტროკონსტალობაციის სექციის წევრი, საქართველოს სახელმწიფო პრობლემების მიმნიჭებელი კომიტეტის წევრი, სააქციო საზოგადოება “მადნეულის” სამეთვალყურეო საბჭოს წევრი, “სავანგებო სიტუაციების მართვის დეპარტამენტის საექსპერტო საბჭოს” წევრი,





მოსკოვში გამომაველი ჟურნალის “Гальванотехника и обработка поверхности”-ის სარედაქციო კოლეგიის უცხოელი წევრი და საქართველოს საინჟინრო აკადემიის მეტალურგიისა და ქიმიის განყოფილების აკადემიკოს – მდივანი.

ეს ჩამონათვალი ცხადყოფს, რომ თ.ლევკავა აღიარებული იყო, როგორც ექსპერტი ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის დარგში.

პროფესორ თამაზ ლევკავას 2004 წელს მიენიჭა პ. მელიქიშვილის სახელობის პრემია. იგი დაჯილდოებულია მედლით “შრომითი მამაცობისათვის” და “ღირსების ორდენით”, მისი ბიოგრაფია შეტანილია შეერთებულ შტატებში გამომაველი მარკუსის მეათე საიუბილეო გამოცემაში “Who's Who in Science and Engineering”, ამერიკული ბიოგრაფიული ინსტიტუტის მიერ მინიჭებული აქვს “1998 წლის გამოჩენილი ადამიანის” წოდება, კემბრიჯის საერთაშორისო ბიოგრაფიული ცენტრის მიერ წარდგენილია “2008-2009 წლების 2000 გამოჩენილ ადამიანთა” ნომინაციაზე.

ბატონი თამაზი მრავალმხრივი ნიჭით დაჯილდოებული პიროვნება იყო - შესანიშნავი მეუღლე, მამა, ბაბუა, გულისხმიერი მეგობარი, კორექტული ხელმძღვანელი. ბ-მა თამაზმა სერიოზული შრომა გასწია ბაბუამისის, ცნობილი საზოგადო მოღვაწის, სასულიერო პირის და პირველი სვანი ლოტბარის, ივანე მარგაიანის ეთნოლოგიური, მეცნიერული და პუბლიცისტური ხასიათის მემკვიდრეობის შესასწავლად. ეს ნაშრომი წელს წიგნად გამოიცემა. ბატონი თამაზი დიდი ქომაგი დამფასებელი და უბადლო შემსრულებელი იყო ქართული ხალხური და ქალაქური სიმღერებისა.

თ. ლევკავას ხსოვნა დიდხანს დარჩება მისი მეგობრებისა და კოლეგების გულში.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის  
ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება

რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და  
ელექტროქიმიის ინსტიტუტის კოლექტივი

ჟურნალ “მაცნე, ქიმიის სერიის” სარედაქციო კოლეგია

**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 – შეფეთიერი გრაფიკული (\*.bmp, \*.dib, \*.jpg, \*.gif და სხვ.) ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება. ავტორების შეკვეთით, გამოქვეყნებული სტატიების გავრცელებისათვის შესაძლებელია როგორც ქალაქზე ამობეჭდილი ასლების, ისე ელექტრონული პოსტისათვის მისაღები ფორმების (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf და სხვ.) მომზადება. Chemical Abstracts-სა (ინგლისურ ენაზე) და საქართველოს რეფერატულ ჟურნალში (ქართულ და ინგლისურ ენებზე) სტატიის რეფერირებისათვის ავტორი ვალდებულია გაითვალისწინოს შინაარსობრივი რეზუმეების მომზადება ორივე ენაზე.

**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 monochrome (\*.bmp, \*.dib) or black/white (\*.jpg, \*.gif, etc.) files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support. According to authors order, hard paper copies as well as any suitable for e-mailing forms (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf, etc.) of published articles are prepared. For references of the article in the Chemical Abstracts (in English) and in the Georgian Abstracts Journal (in Georgian and in English) authors are obliged to foresight substantial summaries in both languages. .

**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), а рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде черно-белых графических (\*.bmp, \*.dib, \*.jpg, \*.gif и др.) файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку. По заказу авторов, для распространения опубликованных статей, по договоренности могут быть подготовлены как копии на бумаге, так и в любой пригодной для электронной почты форме (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf и др.). Для реферирования статьи в Chemical Abstracts (на английском языке) и Грузинском реферативном журнале (на английском и грузинском языках) авторам следует предусмотреть содержательные резюме на обоих языках. .

