

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

2012 № 4 ტომი
Volume 38
Том

•
2013 № 1 – 2 ტომი
Volume 39
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

2012 № 4 **ტომი**
Volume 38
Том

2013 № 1 - 2 **ტომი**
Volume 39
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 38 № 4

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

2012

სარედაქციო კოლეგია

თანდრონიკაშვილი, ი.ჟორდანია, ი.რუჟილო (პოლონეთი), შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი (რედაქტორი), კ.ჯაფარიძე, თ.აგლაძე, ა.ბაკურიძე, ზ.ფაჩულია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია, ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება
თბილისი, რუსთაველის გამზირი 52

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი, მდივანი ქებრალიძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-62; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge
ჟურნალის ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1-დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე: www.ipoc.org.ge
სტატიების რეზიუმეებს აქვეყნებს Chemical Abstracts* და საქართველოს რეფერატიული ჟურნალი**

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili, K.Japaridze, E.Kemertelidze, I.Jordania, Jan K.Rózylo (Poland), Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze, G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Editor), T.Agladze, A.Bakuridze, Z.Pachulia

Georgian National Academy of Sciences, Department of Chemistry and Chemical Technologies
52 Rustaveli av., Tbilisi

Executive Secretary R.Tsiskarishvili, K.Ebralidze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

5 Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-62; 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, К.Г.Джапаридзе, И.С.Жордания, Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружи́ло (Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе, Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (редактор), Т.Р.Агладзе, А.Дж.Бакуридзе, З.В.Пачулия

Национальная Академия наук Грузии, Отделение химии и химических технологий
Тбилиси, проспект Руставели 52

Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили, секретарь К.Г.Эбралидзе

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

0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 254-15-62; 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

შინაარსი

ანალუზური ქიმია

დ.ჯინჭარაძე, მ.მახვილაძე, ნ.ამაშუკელი, კ.ბაზიერაშვილი, ე.ლოსაბერიძე, ი.უგრეხელიძე, მ.ქორიაშვილი. 287
აცეტილსალიცილის მჟავას განსაზღვრა კომერციულ ასპირინში აბსორბციული ფოტომეტრიის გამოყენებით სპექტრის უი- და ხილულ უბნებში

ფიზიკური ქიმია

ე.ცხაკაია, თ.მარსაგიშვილი, ნ.ანანიაშვილი, მ.გაჩეჩილაძე, ვ.მეტრეველი, რ.ხოსიტაშვილი. H₂S-ის ადსორბციის 291
შესწავლა ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლებიდან

ქ.უკლება, ა.ანადირაძე. ლითიუმის ზოგიერთი ინტერმეტალიდის თერმოდინამიკური მდგრადობის ალბათობა* 298

ბ.კეშელავა, რ.სხეტიარიძე, ვ.წინწკალაძე, მ.ბაბაძე, თ.მარიალაძე, ლ.ოკუჯავა, ლ.ლოლაძე. საქართველოს ზოგიერთი 302
ბუნებრივი მინერალის თერმული თვისებების შესწავლა სამშენებლო მასალების თანამედროვე ტექნოლოგიებში გამოყენების მიზნით*

გ.გასანოვა. მეტალშემცველი ჰეტეროგენული დითიოსისტემები NaA ტიპის ცეოლითის საფუძველზე* 306

კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია

მ.სამხარაძე. თუთიის, კადმიუმის(II) და ნიკელის(II) ტეტრათიონათიონატების(V) პირიდინატების სინთეზი და 307
კვლევა

ლ.ჯაფარიძე, ე.სალუქვაძე, ც.გაბელაია, ს.უროტაძე. ტორფის ხელატურ-ჰუმატური კომპლექსის სინთეზი 310

გ.მანველიძე, ნ.მისურაძე. სპილენძის (II), თუთიის, კადმიუმის სულფატების კოორდინაციული ნაერთები 316
ლარუსანთან, მათი სინთეზი და იწ-შთანქმის სპექტრები*

ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები

თ.წიფიფაძე, რ.მჩხოშვილი, ნ.ჩიგოვიძე, რ.კლდიაშვილი, რ.სხილაძე, გ.სულაქველიძე. მცენარეულ ალკალოიდებ- 317
თან კიბოსსაწინააღმდეგო ბიოკოორდინაციული ნაერთების სინთეზი, აღნაგობა და თვისებები

რ.მღვიანი, ნ.ზარნაძე, ვ.წერეთელი. ფიტოჰორმონების როლი კარტოფილის in vitro გამრავლებაში 325

ბარემოს ქიმია

რ.თუშურაშვილი, მ.ფანჩიძე, ც.ბასილაძე, გ.ხიდეშელი, გ.შანიძე, მ.მამარდაშვილი, ნ.კვიციანი. ზოგიერთი 328
ორგანული საღებრის შემცველი ჩამდინარე წყლების გაწმენდის რეაგენტული, რადიაციული და ოზონური მეთოდების ეფექტურობის შეფასება

ლ.ენუქიძე, თ.ჭვლიძე, მ.ჩანკაშვილი, თ.ლოლაძე, მ.ჭურაძე. ზოგიერთი მძიმე ლითონის შემცველობა სამკურნალო 333
მცენარეულ ნედლეულში – სალბი სამკურნალოს ფოთლებში (Salvia officinalis L.) მისი ფენოლოგიური განვითარების სხვადასხვა ეტაპზე

ნ.ბოკუჩავა, დ.ჯინჭარაძე, ლ.ეპანიძე. პოლპოი-თების ვულკანური ტალახის (პელოიდის) მინერალური და 340
ორგანული შედგენილობა*

ქიმიური ეპოლოგია

ე.მატაბერიძე, ე.ნიკოლეიშვილი, ა.სარუხანიშვილი. ჭიათურის მანგანუმის მადნის ლამისებრი ნარჩენების საცავში 341
არსებული მასალის ბუნების შესწავლა

დ.ერისთავი, ნ.კუციავა, ლ.გვერდწითელი, მ.დემეტრაძე, ქ.ციხისელი. საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგის 346
ორგანიზების მეთოდური რეკომენდაციები

ლ.ცერცვაძე, ვ.პეტრიაშვილი, თ.იაშვილი, შ.პეტრიაშვილი. სამთო წარმოების ნარჩენების ბიოქიმიური გამდიდრების 351
ეფექტურობის შეფასება

ქიმიური ტექნოლოგია

ზ.ოქროსცვარიძე, თ.ბატიკაძე, ი.კახნიაშვილი, ლ.ჩხიკვაძე, ნ.ვაჩიშვილი. ლითონით დაფარული ალმასის 355
გრანულების ელექტროიმპულსური შეცნობა

მ.დათუაშვილი. სამკერვალო ნაკეთობათა დეტალების ფორმირების მეთოდი პოლიეთერ-იზოციანატური 364
კომპოზიტებისგან*

ნ.ზ.ლომაძე. სალანჩე რეზინების წარმოებაში გამოყენებული ფოროვანი მასალის რეგენერაციის შესაძლებლობის 367
კვლევა*

განსვენება – პეტრე ღიმიტრის ძე ცისპარიშვილი 368

სამკიბარი – აკადემიკოსი ბიორბი ციციშვილი 371

* რეზიუმე

CONTENTS

ANALITICAL CHEMISTRY

- D.Jincharadze, M.Makhviladze, N.Amashukeli, Q.Bazierashvili, M.Qochiashvili, E.Losaberidze, I.Ugrekheldze.* Determination of Acetylsalicylic Acid in Commercial Aspirin Using Absorption Photometry in the UV and Visible Spectra* 290

PHYSICAL CHEMISTRY

- E.Tskhakaia, T.Marsagishvili, N.Ananiashvili, M.Gachechiladze, J.Metreveli, R.Khositashvili.* Study of Adsorption of H₂S from Natural Waters Containing Hydrogen Sulphide* 293
- K.Ukleba, A.Nadiradze.* Probability of Thermodynamic Stability of Some Intermetallids of Lithium* 298
- B.Keshelava, R.Skhvitaridze, G.Tsintskaladze, M.Abazadze, T.Machaladze, L.Okujava, L.Loladze.* Study of Some Georgian Natural Minerals for Application in Building Materials Technology* 302
- G.N.Hasanova.* Heterogeneous Metalcontaining Dithiosystems for Polymerization of Butadiene* 306

CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

- M.Samkharadze.* Synthesis and Investigation of Coordinative Compounds of Zn, Cd(II), and Ni (II) Tetrathioanthimonates(V) with Pyridine* 309
- L.Japaridze, E.Salukvadze, Ts.Gabelia, S.Urotadze.* Synthesis of Peat Chelate – Humate Mixtures* 312
- G.Manvelidze, N.Maisuradze.* Synthesis and IR-Spectra of Coordination Compounds of Cu(II), Zn, and Cd Sulfates with Larusan* 316

BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS

- T.I.Tsivtsivadze, R.I.Machhoshvili, N.Sh.Chigogidze, R.Sh.Kldiashvili, R.A.Skhiladze, G.A.Sulakvelidze.* Synthesis, Structure, and Properties of Anti-Cancer Bio-Coordination Compounds with Plant Alkaloids* 324
- R.Mdivani, N.Zarnadze, V.Tsereteli.* Importance of Phytohormones for *in vitro* Multiplication of Potato* 327

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

- R.Tushurshvili, M.Panchvidze, Ts.Basiladze, G.Khidsheli, G.Shanidze, M.Mamardashvili, N.Kvirkvekia.* Estimation of the Efficiency of Reagent, Radiation and Ozone Methods of Purification of the Sewage, Containing Various Organic Dyes* 332
- L.Enukidze, T.Chelidze, M.Chankashvili, T.Loladze, M.Churadze.* Maintenance of Some Heavy Metals in Medicinal Vegetative Raw Materials – Leaves of the Sage (*Salvia officinalis* L.) at Various Phenological Stages of Its Development * 335
- N.Bokuchava, D.Jincharadze, L.Ebanoidze.* Mineral and Organic Composition of Polpoi-Tebi Volcanic Mud (Peloid)* 340

CHEMICAL ECOLOGY

- E.Matsaberidze, E.Nikoleishvili, A.Sarukhanishvili.* Study of Nature of Material Situated in the Storage of Slime Scraps of Chiatura Manganese Ore* 345
- D.V.Eristavi, N.A.Kutsiava, L.V.Gverdtsiteli, V.B.Demetradze, K.O.Tsikhiseli.* Methodological Recommendations on Organization of Public Ecological Monitoring * 350
- L.Tsertsvadze, Z.Petriashvili, T.Iashvili, S.Petriashvili.* The Mining Wastes Biochemical Treatment's Effect Assessment* 354

CHEMICAL TECHNOLOGY

- Z.Okrostsvavidze, T.Batsikadze, I.Kakhniashvili, L.Chkhikvadze, N.Vacheishvili.* Electrodischarge Sintering Diamond Granules Cladmetal* 361
- M.Datuashvili.* Method of Formation of Clothing Details from Polyester-Isocyanate Composites* 364
- N.Z.Lomtadze.* Study of Regeneration Ability of Porous Material in the Production of Plantar Rubbers* 367

IN MEMORY of Petre Tsiskarishvili 370**CONDOLENCE – Giorgi Tsitsishvili** 374

* Summary

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Д.Г.Джинчарадзе, М.Г.Махвиладзе, Н.З.Амашукели, К.Г.Базирашвили, М.С.Кочиашивили, Е.А.Лосаберидзе, И.Р.Угрехелидзе.* Определение ацетилсалициловой кислоты в коммерческом аспирине методами абсорбционной фотометрии в УФ и видимом участках спектра* 290

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Э.Цхакая, Т.Марсагишвили, Н.Ананиашивили, М.Гачечиладзе, Дж.Метревели, Р.Хоситашивили.* Изучение адсорбции H₂S из сероводородосодержащих природных вод* 293
- К.З.Уклеба, А.А.Надирадзе.* Термодинамическая вероятность стабильности некоторых интерметаллидов лития 294
- Б.Ф.Кешелава, Р.Э.Схвитаридзе, Г.П.Цинцкаладзе, М.Г.Абазадзе, Т.Е.Мачаладзе, Л.Ш.Окуджава, Л.Э.Лоладзе.* Исследование термических свойств некоторых природных минералов Грузии с целью их использования в современных технологиях строительных материалов 299
- Г.Н.Гасанова.* Гетерогенизированные металлсодержащие дитио-системы на базе цеолита NaA 303

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- М.Г.Самхарадзе.* Синтез и исследование координационных соединений тетрагидроантимонатов(V) Zn, Cd(II), Ni(II) с пиридином* 309
- Л.К.Джапаридзе, Е.Ш.Салуквадзе, Ц.С.Габелиа, С.Л.Уротадзе.* Синтез хелатно-гуматных комплексов на основе торфа* 312
- Г.М.Манвелидзе, Н.А.Майсурадзе.* Синтез и ИК-спектры поглощения координационных соединений сульфатов меди (II), цинка и кадмия с ларусаном 313

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- Т.И.Цивцивадзе, Р.И.Мачхошвили, Н.Ш.Чигогидзе, Р.Ш.Клдиашвили, Р.А.Схиладзе, Г.А.Сулаквелидзе.* Синтез, строение и свойства противоопухолевых биокоординационных соединений с растительными алкалоидами* 324
- Р.В.Мдивани, Н.К.Зарнадзе, В.С.Церетели.* Гормональные системы и размножение растений *in vitro** 327

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

- Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Ц.М.Басиладзе, Г.И.Хидешели, Г.В.Шанидзе, М.И.Мамардашвили, Н.М.Квирквелия.* Оценка эффективности реагентного, радиационного и озонного методов очистки сточных вод, содержащих некоторые органические красители* 332
- Л.Г.Енукидзе, Т.Р.Челидзе, М.В.Чанкашвили, Т.Ж.Лоладзе, М.В.Чурадзе.* Содержание некоторых тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье – листьях шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.) на различных фенологических этапах его развития* 335
- Н.В.Бокучава, Д.Г.Джинчарадзе, Л.О.Эбаноидзе.* Минеральный и органический состав сопочной грязи (пелоида) Полпой-Теби 336

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

- Э.Л.Мацаберидзе, Э.Т.Николешивили, А.В.Саруханишвили.* Изучение природы материала, находящегося в хранилище шламовых отходов чиагурской марганцевой руды* 345
- Д.В.Эристави, Н.А.Куцава, Л.В.Гвердцители, М.Б.Деметрадзе, К.О.Цихисели.* Методические рекомендации по организации общественного экологического мониторинга* 350
- Л.А.Церцвадзе, Ж.Д.Петриашвили, Т.Г.Яшвили, Ш.Г.Петриашвили.* Оценка эффективности биохимической обработки отходов горных производств* 354

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- З.Ш.Окроецваридзе, Т.Г.Бацикадзе, И.Б.Кахнашвили, Л.А.Чхиквадзе, Н.А.Вачеишвили.* Электроразрядное спекание алмазных гранул, плакированных металлом* 361
- М.В.Датуашивили.* Метод формования деталей одежды из полиэфир-изоцианатных композитов 362
- Н.З.Ломтадзе.* Исследование возможности регенерации пористого материала в производстве подошвенных резин 365

ПАМЯТИ П.Д.ЦИСКАРИШВИЛИ

370

СОБОЛЕЗНОВАНИЕ – Г.В.ЦИЦИШВИЛИ

374

* Резюме

შენიშვნებისთვის – FOR COMMENTS – ДЛЯ ЗАМЕТОК

აცეტილსალიცილის მჟავას განსაზღვრა კომერციულ ასპირინში ახსოვნილი ფოტომეტრიის გამოყენებით სპექტრის უი- და ხილულ უბნებში

დავით ჯინჭარაძე, მაია მახვილაძე, ნათია ამაშუკელი, ქეთევან ბაზიერაშვილი, ეკატერინე ლოსაბერიძე,
ირინა უგრეხელიძე, მანანა ქოჩიაშვილი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

განიხილება აცეტილსალიცილის მჟავას შემცველი პრეპარატების მიღებისას შესაძლო გართულებები დოზის გადაჭარბების შემთხვევაში და კომერციულ ქსელში არსებული მედიკამენტების შედგენილობის ანალიზის აუცილებლობა. ამ დანიშნულებით სტატიაში მოცემულია ანალიზის ორი მეთოდიკა, რომლებიც მსოფლიოს წამყვანი ქვეყნების ფარმაცოპეებში არსებულთაგან გამოირჩევა მეტი სიზუსტითა და სიმარტივით. ავტორთა აზრით, მეთოდიკების იმპლემენტაცია ფარმაცევტული სპეციალობის სტუდენტთა მიერ ანალიზური ქიმიის შესწავლის პროცესში ხარისხობრივად გაზრდის სპეციალისტების მომზადების დონეს.

ჯერ კიდევ ჰიპოკრატე 2400 წლის წინ აღნიშნავდა ტირიფის ხის (*Salix*) ქერქის ნაყენის სიცხის დასაწევ თვისებებს. ეს განპირობებულია მცენარეში სალიცილის ($C_{13}H_{18}O_7$) შემცველობით. სალიცილი ორგანიზმში მოხვედრისას იჟანგება სალიცილის მჟავამდე, ხოლო ეს უკანასკნელი ახდენს თერაპიულ ეფექტს. სალიცილის მჟავა, ადრე ცნობილი როგორც სპირაეას მჟავა (მცენარე გრაკლას ლათინური სახელწოდებიდან *Spiraea*, რომლისგანაც ის პირველად იყო ქიმიურად გამოყოფილი) მანვე ზეგავლენას ახდენს ადამიანის კუჭ-ნაწლავზე და დღესდღეობით ნაკლებად გამოიყენება. 1897 წელს სინთეზური გზით მიღებულ იქნა აცეტილსალიცილის მჟავა (*Acidum acetylsalicylicum*), კომერციულ ქსელში ცნობილი, როგორც ასპირინი. იგი 110 წელიწადზე მეტ ხანს ფართოდ გამოიყენება როგორც რევმატიზმისა და ანთების საწინააღმდეგო, ტკივილგამაყუჩებელი და სიცხის დამწვევი მედიკამენტი.

მიუხედავად ამისა, ისევე როგორც სხვა, სინთეზური გზით მიღებული ქიმიური პრეპარატი, ასპირინიც დასაშვები დოზის (2გ დღელამეში) გადაჭარბების შემთხვევაში შესაძლოა საშიში აღმოჩნდეს ადამიანის ჯანმრთელობისთვის. ორგანიზმში მოხვედრისას ასპირინი განიცდის ტრანსფორმაციას სალიცილის მჟავას წარმოქმნით, რომელიც უკავშირდება სისხლის ცილებს, თუმცა შესაძლოა მისი ნაწილი თავისუფალი სახით დარჩეს. ასპირინის ხშირი მიღების ან დოზის გადაჭარბების შემთხვევაში, თავისუფალი სახით დაგროვილი სალიცილის მჟავა ორგანიზმის ინტოქსიკაციას იწვევს. ასპირინის მაღალი დოზები ღვიძლისა და თირკმელების ფუნქციონირების მოშლის მიზეზი შეიძლება გახდეს. გარდა ამისა ცნობილია, რომ ასპირინი იწვევს სისხლის გათხევადებას და თუ ეს ერთი მხრივ კარგია ინფარქტის პროფილაქტიკისათვის, ამავდროულად შესაძლოა მიკროჩაქცევები გამოიწვიოს. გადაჭარბებული დოზა გაცილებით საშიშია 12 წლამდე ბავშვებისთვის რეის სინდრომის (ღვიძლის ენცეფალოპათიის) ჩამოყალიბების ალბათობის გაზრდის თვალსაზრისით[3].

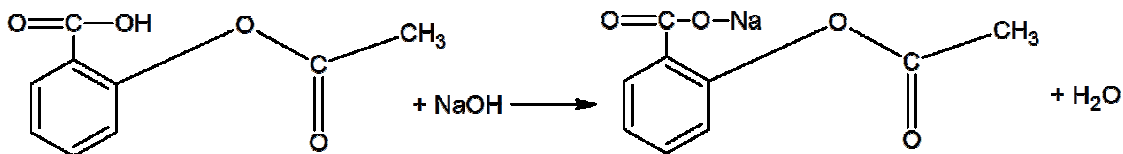
აღსანიშნავია, რომ ასპირინის გარდა არსებობს სხვა, აცეტილსალიცილის მჟავას შემცველი მედიკამენტები (იხ. სტატიის ბოლოს), რომელთა მიღება ანალოგიურ პრეპარატებთან (იგივე ასპირინთან) ერთად, დოზის გაზრდის გამო გამოიწვევს არასასურველ შედეგებს.

აცეტილსალიცილის მჟავას საკმაოდ მცირე რაოდენობის (კვალის) თვისებითი ანალიზი შესაძლებელია კობერტის რეაქტივის (3 წვეთი ფორმალინი 3მლ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში) მეშვეობით, გოგირდმჟავას თანაობისას. ნიმუშის ვარდისფრად შეფერვა სალიცილატების არსებობის დასტურია.

კომერციულ პრეპარატში აცეტილსალიცილის მჟავას შემცველობა ზოგჯერ განსხვავდება შეფუთვაზე მითითებული რაოდენობისაგან. მიზეზი შესაძლოა იყოს მისი დაშლა, ჩვეულებრივ, სალიცილის მჟავამდე, გამოწვეული შენახვის პირობებით, ხანგრძლივობით ან სხვა ფაქტორებით. ამ შემთხვევის თვისებითი დაფიქსირება ხდება რკინის (III) ქლორიდის ხსნარის მეშვეობით, რომელიც აცეტილსალიცილის მჟავასთან მკრთალ ვარდისფერ, ხოლო სალიცილის მჟავასთან მუქი ლურჯი შეფერილობის კომპლექსნაერთს წარმოქმნის. კომერციულ ასპირინში სალიცილის მჟავას არსებობა შესაძლოა აგრეთვე გამოწვეული იყოს აცეტილსალიცილის მჟავას სინთეზის ტექნოლოგიის დარღვევით.

მედიკამენტებში აცეტილსალიცილის მჟავას რაოდენობით განსაზღვრას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება. რაოდენობითი ანალიზის მეთოდებიდან აღსანიშნავია ალკალიმეტრია წინასწარი ჰიდროლიზით, ან მის გარეშე - ნეიტრალიზაცია თავისუფალი OH-ჯგუფის მიხედვით. ამ უკანასკნელის შემთხვევაში, ანალიზს

ხსნიან 8-10°C-მდე გაცივებულ ეთანოლში და ტიტრავენ 0,16 ნატრიუმის ტუტის ხსნარით. ინდიკატორად გამოიყენება ფენოლფტალეინი.



უფრო ზუსტ შედეგებს იძლევა ანალიზის ინსტრუმენტალური მეთოდები, კერძოდ ხილული, უი- და იწ-სპექტროფოტომეტრიის გამოყენება. მოცემული მეთოდიკების მეშვეობით შესაძლებელია აცეტილსალიცილის მჟავას რაოდენობრივი შემცველობის დადგენა კომერციულ ქსელში ნაყიდ მედიკამენტებში.

I. უი-ფოტომეტრია.

საკალიბრო გრაფიკის აგება. პირველ რიგში ამზადებენ გამხსნელს, რომელიც შემდგომ სამუშაო ხსნარების დასამზადებლად იქნება გამოყენებული. ამისათვის 300მლ ტევადობის კოლბაში სუფთა ეთანოლს ურევენ ჰექსანს 1:1 (მოც.) თანაფარდობით. 100მლ ტევადობის საზომ კოლბაში ათავსებენ სუფთა აცეტილსალიცილის მჟავას 0,9 გრამს, ხსნიან ზემოთ ნახსენებ გამხსნელში და იგივე ნარევით შეავსებენ ჭდეძდე. მიიღება აცეტილსალიცილის მჟავას 0,05მ ხსნარი. საკალიბრო მრუდის ასაგებად 25მლ მოცულობის 6 დანომრილ საზომ კოლბაში ცალ-ცალკე ამზადებენ ხსნარებს შემდეგი პროპორციებით:

კოლბის ნომერი	0,05მ აცეტილსალიცილის მჟავას აღებული ხსნარი V _i , მლ	შევსება ძირითადი გამხსნელით	კოლბაში აცეტილსალიცილის მჟავას კონცენტრაცია C _i , მ
1	2	ჭდეძდე (23მლ)	0,004
2	4	ჭდეძდე (21მლ)	0,008
3	8	ჭდეძდე (17მლ)	0,016
4	12	ჭდეძდე (13მლ)	0,024
5	16	ჭდეძდე (9მლ)	0,032
6	20	ჭდეძდე (5მლ)	0,040

კონკრეტულ კოლბაში აცეტილსალიცილის მჟავას მოლარობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$c_i = \frac{0,05 \cdot V_i}{25}$$

მიღებული ხსნარებისთვის სპექტროფოტომეტრზე ზომავენ შთანთქმის სიდიდეს 10მმ კიუვეტში, უი-უბანში - 210-350ნმ ტალღის სიგრძეზე (ცდების შედეგად დადგინდა, რომ ოპტიმალურია 230-300ნმ დიაპაზონი). მიღებულ მონაცემებს მონიშნავენ ორდინატაზე, ხოლო შესაბამის კონცენტრაციებს - აბსცისაზე და აგებენ საკალიბრო მრუდს, რომელსაც სწორხაზოვანი ფორმა უნდა ჰქონდეს.

მედიკამენტის ანალიზი. საანალიზო მედიკამენტის ორიოდე აბს ფხვნიან სანაყში, ყოფენ სამ თანაბარ ნაწილად და გულმოდგინედ წონიან (პორციათა წონის 3-4მგ სიზუსტით დამთხვევამდე). თითოეულ პორციას ათავსებენ 25მლ საზომ კოლბაში, ხსნიან და შეავსებენ ჭდეძდე ადრე დამზადებული გამხსნელით (ეთანოლ-ჰექსანის ნარევი). უხსნადი ნაწილაკების არსებობის შემთხვევაში, კოლბის ჭდეძდე შევსებამდე ხსნარს წინასწარ ფილტრავენ. იგივე პირობებში, რაც იყო საკალიბრო მრუდის აგებისას, ზომავენ ამ სამი ნიმუშისათვის შთანთქმის სიდიდეს, გამოყავთ საშუალო მნიშვნელობა, გადააქვთ საკალიბრო გრაფიკზე და აფიქსირებენ საანალიზო ხსნარის მოლარულ კონცენტრაციას C_x.

მედიკამენტის მწარმოებლის მონაცემებთან, ან მარეგულირებელი ორგანოს მიერ დაწესებულ ზღვრებთან შესადარებლად საჭიროა მოლარული კონცენტრაციის გადაყვანა აცეტილსალიცილის მჟავას შემცველობაში ერთ აბში M_x, გ. ამისთვის იყენებენ ფორმულას:

$$M_x = \frac{C_x \cdot 180 \cdot 25 \cdot 3}{n}$$

სადაც, C_x - ანალიზის მოლარული კონცენტრაცია, დადგინილი საკალიბრო გრაფიკის მეშვეობით, მ; n - საანალიზოდ აღებული აბების რაოდენობა, ც; 180 - აცეტილსალიცილის მჟავას მოლ. მასა, გ; 25 - საანალიზო პორციის შემცველი ხსნარის მოცულობა, მლ; 3 - პორციების რაოდენობა, ც.

II. ფოტომეტრია ხილულ უბანში.

აცეტილსალიცილის მჟავას განსაზღვრა შესაძლებელია სპექტრის ხილულ უბანშიც, მისი შეფერილი ნაერთის ანალიზით. კერძოდ, რკინა-სალიცილატის კომპლექსნაერთის შთანთქმის მაქსიმუმი შეესაბამება სინათლის სპექტრის მწვანე უბანს (500-565ნმ) და მისი რაოდენობითი განსაზღვრა შესაძლებელია ჩვეულებრივი ფოტო-ელექტრო კოლორიმეტრის მეშვეობით. ისევე, როგორც უი-სპექტროფოტომეტრიის შემთხვევაში, ანალიზისათვის საჭიროა საკალიბრო მრუდის აგება. ამზადებენ ხსნარებს:

ხ1. ამზადებენ 1000მლ 0,025მ FeCl₃-ის ხსნარს, რისთვისაც 1ლ ტევადობის საზომ კოლბაში 6,76გ FeCl₃•6H₂O-ს ხსნიან 100მლ გამოხდილ წყალში, უმატებენ 3მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას და შეავსებენ ჭდეძვე გამოხდილი წყლით.

ხ2. ანალიზურ სასწორზე აწონილ 0,9გ აცეტილსალიცილის მჟავას ათავსებენ ერლენმეიერის კოლბაში, უმატებენ 25მლ 0,1მ NaOH-ის ხსნარს და აცხელებენ ადუღებამდე. ადუღებენ ხუთიოდე წუთის განმავლობაში (კოლბის კედელზე მოხვედრილ მყარ ნაწილაკებს ჩარეცხავენ გამოხდილი წყლით). გაგრილებული ხსნარი რაოდენობრივად გადააქვთ 500მლ მოცულობის საზომ კოლბაში და შეავსებენ გამოხდილი წყლით ჭდეძვე.

საკალიბრო მრუდის ასაგებად 100მლ მოცულობის 5 დანომრილ საზომ კოლბაში ცალ-ცალკე ამზადებენ ხსნარებს შემდეგი პროპორციებით:

კოლბის ნომერი	სალიცილატ-იონის შემცველი ხსნარი (ხ.2) V ₁ , მლ	შევსება 0,025მ FeCl ₃ –ის ხსნარით (ხ.1)	კოლბაში რკინა-სალიცილატის კომპლექსნაერთის კონცენტრაცია C _x , მ
1	2	ჭდეძვე (98მლ)	0,00004
2	4	ჭდეძვე (96მლ)	0,00008
3	6	ჭდეძვე (94მლ)	0,00012
4	8	ჭდეძვე (92მლ)	0,00016
5	10	ჭდეძვე (90მლ)	0,00020

50მლ ბიურეტით იღებენ სალიცილატ-იონის შემცველ ხსნარს (ხ.2), ცხრილში მოცემულ რაოდენობებს ცალ-ცალკე ათავსებენ დანომრილ 100მლ მოცულობის საზომ კოლბებში და შეავსებენ ჭდეძვე რკინის (III) ქლორიდის შემცველი ხსნარით (ხ.1).

ფოტოელექტრო კოლორიმეტრის მეშვეობით საზღვრავენ რკინა-სალიცილატის კომპლექსის სტანდარტული ხსნარების შთანთქმის სიდიდეს (ФЕК-56-ის შემთხვევაში შესაძლოა №5 ან №6 შუქფილტრის გამოყენება) და აგებენ საკალიბრო მრუდს.

ამზადებენ საანალიზო ასპირინის ხსნარს:

ხ3. ანალიზურ სასწორზე ცალ-ცალკე წონიან სამ აბს, საითთაოდ ათავსებენ 125მლ მოცულობის ერლენმეიერის კოლბებში. ჰიდროლიზი და განზავება ტარდება ხ2.-ის მომზადების იდენტურად: თითოეულ კოლბაში ამატებენ 25მლ 0,1მ NaOH-ის ხსნარს და აცხელებენ ადუღებამდე. ადუღებენ ხუთიოდე წუთის განმავლობაში (კოლბის კედელზე მოხვედრილ მყარ ნაწილაკებს ჩარეცხავენ გამოხდილი წყლით). გაგრილების შემდეგ თითოეული ხსნარი რაოდენობრივად გადააქვთ 500მლ ტევადობის საზომ კოლბებში და შეავსებენ გამოხდილი წყლით ჭდეძვე. თითოეული კოლბიდან ბიურეტის მეშვეობით 10-10მლ გადააქვთ 100მლ ტევადობის საზომ კოლბებში და შეავსებენ ჭდეძვე რკინის (III) ქლორიდის შემცველი ხსნარით (ხ.1).

საანალიზო ხსნარებისთვის ანალოგიურად საზღვრავენ შთანთქმის სიდიდეს, ხოლო ამ უკანასკნელის საკალიბრო მრუდზე გადატანით - კონცენტრაციას C_x(მ).

გასათვალისწინებელია, რომ ანალიზის ამ მეთოდის გამოყენება შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც მედიკამენტი არ შეიცავს სალიცილის მჟავას, რადგან FeCl₃-თან ეს უკანასკნელი აგრეთვე იძლევა შეფერილ კომპლექსს და ანალიზის შედეგებში ცდომილებას შეიტანს. ანალიზის ჩატარებამდე პრეპარატი უნდა შემოწმდეს ზემოთ ნახსენები თვისებითი რეაქციით. მუქი ლურჯი-იისფერი შეფერილობის შემთხვევაში მიზანშეწონილია ვისარგებლოთ ანალიზის სხვა მეთოდით.

რაც შეეხება მონაცემების დამუშავებას, საკვლევი კონცენტრაციების გამოთვლა შესაძლებელია საკალიბრო გრაფიკის აგების გარეშეც. იგულისხმება საკალიბრო მრუდის მგრძობიარობის კოეფიციენტის დადგენა უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით და შემდეგ კონცენტრაციის ანგარიში. რადგანაც საკალიბრო მრუდი ბუვერ-ლაბერტ-ბეერის კანონს ექვემდებარება და გადის კოორდინატთა სათავეზე, შესაძლოა გამარტივებული ფორმულის გამოყენება:

$$b = \frac{\sum C_i \cdot D_i}{\sum C_i^2} \quad \text{და} \quad C_x = \frac{D_x}{b}$$

აქ, b - მგრძობიარობის კოეფიციენტი; C_i და D_i - სტანდარტული ხსნარების კონცენტრაციები და შესაბამისი ოპტიკური სიმკვრივები; C_x და D_x - საკვლევი ხსნარის კონცენტრაცია და ოპტიკური სიმკვრივე.

ავტორთა აზრით, აცეტილსალიცილის მჟავას შემცველი მედიკამენტების ანალიზს სპექტრის ინფრაწითელ უბანში (უფრო ზუსტად - ახლო იწ-უბანში), მიღებული შედეგების დამუშავების სპეციფიკისა და ამ მეთოდის გამოყენების არეალის გამო უნდა დაეთმოს ცალკე სტატია.

კომერციულ ქსელში არსებული, აცეტილსალიცილის მჟავას შემცველი პრეპარატების დასახელებები: Acecardol, Acenterin, Acesal, Acetosol, Acetylin, Acetylsalicylbene, Acetylsalicylic Acid, Acetysal, Acsbirin, Acylpyrin, Aggrenox, Alka-prim, Alka-seltzer, Anopyrin, Antigrippin-orvi, Apo-Asa, Aquacitramon, Ascophen-p, Aspikor, Aspilite, Aspinat, Aspisol, Aspivatin, Asposal, Aspro, Astrin, Ataspin, Bartell drugs A. S. A., Bayaspirin, Bebaspin, Benaspir, Bispirine, Bufferan, Bufferin, Caprin, CardiASK, Cardiomagnyl, Cardiopyrin, Cetasal, Citopyrine, Citramon-borimed, Citramon-p, Citrapak, Clariprin, Coficil-plus, Colfarit, Darosal, Durasal, Easprin, Elkapin, Endosalil, Endospirin, Eutosal, Genasprine, Helicon, HL-Paim, Iralgesic, Isopirin, Istopirin, Micristin, Monasaly, New-asper, Nextrim-aktiv, Nextrim-plus, Nextrim-fast, Novandol, Novasan, Novasen, Novosprin, NU-seals 75 cardio-aspirin, Our choice - analgetic, Panspiril, Plidol, Polopiryna, Prodol, Rhonal, Rodopytin, Ronal, Ruspirm, Salacatin, Saletin, Salorin, Sprit-Lime, Taspir, Temperal, Thomapyrin, Trombo ASS, Trombopol, Upsarin-upsa, Vicapirine, Walsh-asalgin, Zorprin

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная Фармакопея Российской Федерации. «Издательство «Научный центр экспертизы средств медицинского применения», 2008. - 704 с.
2. The British Pharmacopoeia 2009, © Crown Copyright 2008., 10952 p.
3. Hurwitz E.S., Reyes syndrome, Epidemiol Rev 11:249-253, 1989. cited in Yagiela, John A.. Pharmacology and Therapeutics for Dentistry, 5th Edition. Mosby, 082004. 21.7

DETERMINATION OF ACETYLSALICYLIC ACID IN COMMERCIAL ASPIRIN USING ABSORPTION PHOTOMETRY IN THE UV AND VISIBLE SPECTRA

David Jincharadze, Maia Makhviladze, Natia Amashukeli, Qetevan Bazierashvili, Manana Qochiashvili, Ekaterine Losaberidze, Irina Ugrekheldze
Georgian Technical University

SUMMARY

The possible complications in case of overdoses of acetylsalicylic acid containing drug intake and the need for analysis of quality of drugs in the commercial network are observed. Cited two methods of analysis, characterized by accuracy and ease in comparison with the ones in pharmacopoeias of different countries. The implementation of this techniques in the course of analytical chemistry for students-pharmacists will improve the quality of their training.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КОММЕРЧЕСКОМ АСПИРИНЕ МЕТОДАМИ АБСОРБЦИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ В УФ И ВИДИМОМ УЧАСТКАХ СПЕКТРА

Д.Г. Джинчарадзе, М.Г. Махвиладзе, Н.З. Амашукели, К.Г. Базиерашвили, М.С. Кочиаშвили,
Е.А. Лосаберидзе, И.Р. Угрехелидзе
Грузинский Технический Университет

РЕЗЮМЕ

Рассматриваются возможные осложнения в случае превышения дозы при приеме содержащих ацетилсалициловую кислоту препаратов и необходимость анализа медикаментов, находящихся в коммерческой сети. Приведены две методики анализа, отличающиеся от существующих в фармакопеях разных стран относительной простотой и более высокой точностью. Имплементация методик в процесс обучения аналитической химии студентов-фармацевтов повысит качественный уровень подготовки специалистов.

H₂S-ის აღსორბციის შესწავლა ბუნებრივი ბოზირღშემცველი წყლებიდან

ელზა ცხაკაია, თამაზ მარსაგიშვილი, ნათელა ანანიაშვილი, მანანა გაჩეჩილაძე,
ჯულიეტა მეტრეველი, რუსუდან ხოსიტაშვილი

*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რაფიელ აკლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

შესწავლილია გოგირდწყალბადის აღსორბცია ბუნებრივ ცეოლითებზე და კათიონიტზე KY-2-8. გამოთვლილი იქნა თითოეული ცეოლითისათვის მოცულობითი ტევადობა გოგირდწყალბადის მიმართ. დადგენილია, რომ ადგილობრივი წარმოშობის ცეოლითები და კათიონითი KY-2-8 შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც გოგირდწყალბადის აღსორბენტი ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლებიდან.

უკანასკნელ წლებში ზღვის წყლიდან სასარგებლო კომპონენტების, მათ შორის გოგირდწყალბადის ამოღებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება. როგორც ცნობილია, შავი ზღვის მხოლოდ ზედა (100-150 მ) ფენაა ჟანგბადის შემცველი და შესაბამისად, სიცოცხლის მატარებელიც. გოგირდწყალბადის რაოდენობა შავ ზღვაში ყოველწლიურად იზრდება და მისი დონე მატულობს 2 მეტრით. თუ არ მოხდა ზემოხსენებულ პროცესში ჩარევა, რამდენიმე ათეულ წელიწადში ეკოლოგიური კატასტროფის მომსწრენი გავხდებით. შავი ზღვა მოიწამლება გოგირდწყალბადით და მასში სიცოცხლე შეწყდება, რაც თავისთავად გამოიწვევს ეკოლოგიურ კატაკლიზმას. თუმცა, შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში არსებული გოგირდწყალბადი შეიძლება იქცეს ალტერნატიული ენერჯის წყაროდაც.

აღნიშნულ პრობლემას ეძღვნება მრავალი სამუშაო [1-3], რომლებშიც აღწერილი მეთოდები საკმარის რთულია, მოითხოვს დიდ რესურსებს და ენერგოხარჯებს. მაგრამ თითოეული მათგანიდან გარკვეული ელემენტი შეიძლება გამოყენებულ იქნას გოგირდწყალბადის ამოღების ოპტიმალური მეთოდის შესაქმნელად.

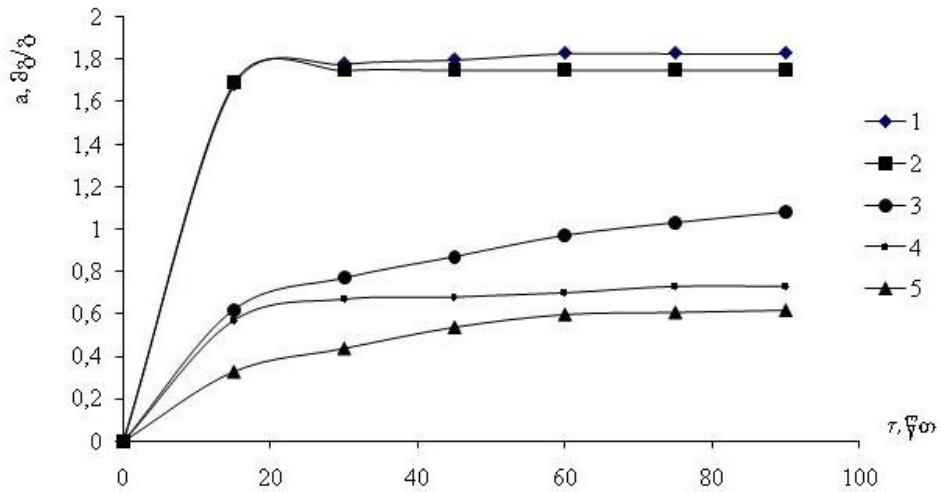
ზღვის წყლიდან სასარგებლო კომპონენტების ამოღების ერთ-ერთი მეთოდია აღსორბციული კონცენტრირება, რისთვისაც შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც ცეოლითები [4], ასევე მემბრანები.

ალუმოსილიკატური მოლეკულური საცრები, ცეოლითები (Me₂O·Al₂O₃·10SiO₂·8H₂O), ითვლებიან საუკეთესო აღსორბენტებად მათი ფოროვანი სტრუქტურის გამო. ცეოლითებს გააჩნიათ რიგი უნიკალური თვისება, რომელიც გამოარჩევს მათ სხვა ტიპის აღსორბენტებიდან, კერძოდ, პოლარული მოლეკულების მკვეთრად გამოხატული შერჩევითი აღსორბცია და მაღალი აღსორბციული ტევადობა ოთახის ტემპერატურაზე (25°C) [5].

მოცემულ სამუშაოში განიხილება ბუნებრივ ცეოლითებზე და კათიონიტზე KY-2-8, H₂S-ის აღსორბციის შესაძლებლობის დადგენა დაბალი კონცენტრაციის მქონე ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლებიდან, შემდგომში მასში დაგროვილი ენერჯის გამოყენების მიზნით. კვლევა ჩატარებული იქნა ხეკორბულას Ni-ით, 2N HCl-ით, HNaX-ით მოდიფიცირებულ, ძეგვის დაუშუშავებელ კლინოპტილოლითსა და კათიონიტზე KY-2-8. თავდაპირველად საკვლევ ხსნარად გამოიყენებოდა თბილისის ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლები დელისის მიდამოებიდან და ორთაჭალის აბანოებიდან. მომავალში ამ მიზნით განსაზღვრულია შავი ზღვის წყლის გამოყენება. დელისის წყალში გოგირდწყალბადის შემცველობა შეადგენდა 4.76±6.8 მგ/ლ, pH=9.65, ორთაჭალის წყალში კი H₂S-ის შემცველობა იცვლებოდა 20.22±22.1 მგ/ლ-მდე, pH=8.85. გოგირდწყალბადის განსაზღვრა ხორციელდებოდა იოდომეტრული მეთოდით. კვლევა მიმდინარეობდა სტატიკურ პირობებში, ერთნაირი კონცენტრაციისა და ტოლი მოცულობის ხსნარებზე, ჰერმეტიკულად დახურულ ჭურჭელში, თანაბარი წონის ცეოლითებზე.

სურათზე მოცემულია გოგირდწყალბადის აღსორბციის კინეტიკა, ოთახის ტემპერატურაზე (25°C). როგორც სურათიდან ჩანს, მაღალი აღსორბციული ტევადობით ხასიათდება კათიონიტი KY-2-8 და ბუნებრივი ცეოლითებიდან ხეკორბულას Ni-ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი.

ცხრილში 1 მოცემულია ყველა გამოცდილი ცეოლითისათვის აღსორბენტის კონცენტრირების ეფექტურობა (H₂S-ის ამოღების ხარისხი) დროში.



სურათი 1. გოგირდწყალბადის ადსორბციის კინეტიკა კლინოპტილოლითზე:
 1. კათიონიტი KY-2-8;
 2. Ni-ით მოდიფიცირებული ხეკორძულა;
 3. 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ხეკორძულა;
 4. HNaX-ით მოდიფიცირებული ხეკორძულა;
 5. ძეგვის დაუმუშავებელი.

ცხრილი 1. H₂S-ის ამოღების ხარისხი (E%) ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლიდან (C₀=22.1მგ/ლ, 25°C)

კლინოპტილოლითი	τ, წთ					
	15	30	45	60	75	90
კათიონიტი KY-2-8	76.2	80.5	81.4	82.8	82.8	82.8
ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული	76.43	78.96	78.96	78.96	78.96	78.96
ხეკორძულას 2N HCl-ით მოდიფიცირებული	28.0	36.5	39.3	44.0	46.7	48.80
ხეკორძულას HNaX-ით მოდიფიცირებული	27.74	30.14	30.80	31.54	32.85	32.9
ძეგვის დაუმუშავებელი	14.71	19.91	24.43	27.15	27.6	28.05

ბუნებრივ გოგირდშემცველ წყალში, ექსპერიმენტში გამოყენებული ცეოლითების ხანგრძლივი (48სთ) დაყოვნების შემდეგ, გამოთვლილი იქნა მათი მოცულობითი ტევადობა გოგირდწყალბადის მიმართ და ამოღების ხარისხი. შედეგები მოცემულია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. ცეოლითების მოცულობითი ტევადობა და ამოღების ხარისხი H₂S-ის მიმართ 48სთ-ის დაყოვნების შემდეგ

კლინოპტილოლითი	a, მგ/გ	E, %
კათიონიტი KY-2-8	2.21	100
ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული	2.21	100
ხეკორძულას 2N HCl-ით მოდიფიცირებული	2.19	99.2
ხეკორძულას HNaX-ით მოდიფიცირებული	2.14	96.9
ძეგვის დაუმუშავებელი	1.19	92.4

ამგვარად, ადგილობრივი წარმოშობის ცეოლითები და კათიონიტი КУ-2-8 შეიძლება გამოყენებულ იქნას, როგორც გოგირდწყალბადის აღსორბენტი, ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლებიდან.

სამუშაო სრულდება BSERA. NET-ის დაფინანსების ფარგლებში, რისთვისაც მადლობას ვუხდით ფონდს.

ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. Гуцевич Е.И., Русанова В.Д. Проблемы сероводорода и его переработки в черном море // Материалы III Международной конференции ICHMS-2003 “Водородное материаловедение и химия углеродных материалов” г.Судак (Крым, Украина) 2003г., с.1077-1079
2. А.С. РФ №2123476. Способ очистки природных водоемов от сероводорода. Варшавский И.Л., Максименко А.И., Терещук В.С. Описание изобретения к патенту РФ. 20.12.1998
3. А.С. РФ №2134237. Способ извлечения сероводорода из водных сред. БойцовЕ.Н., Ковальский Б.А. Описание изобретения к патенту РФ.10.08.1999
4. Л.И.Миронова, В.А.Никашина. Применение клиноптилолита для извлечения меди из морской воды. Труды конференции по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси, 1-5 ноября, 1981, с. 231-234
5. Андроникашвили Т.Г, Киров Г.Н, Цицишвили Г.В, Филизова Л.Д “Природные цеолиты”.

STUDY OF ADSORPTION OF H₂S FROM NATURAL WATERS CONTAINING HYDROGEN SULPHIDE

E.Tskhakaia, T.Marsagishvili, N.Ananiashvili, M.Gachechiladze, J.Metreveli, R.Khositashvili
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Study of adsorption of hydrogen sulphide on natural zeolites and on cationite КУ-2-8. Calculated volume capacity of hydrogen sulfide on tested zeolites. It is shown that natural zeolites of local origin and cationite КУ-2-8 may be used as hydrogen sulphide adsorbent from natural sulphur containing waters.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ H₂S ИЗ СЕРОВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Э.Цхакая, Т.Марсагишвили, Н.Ананиашвили, М.Гачечиладзе, Дж.Метревели,
Р.Хоситашвили

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе Тбилисского
Государственного Университета им. И. Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

Исследована адсорбция сероводорода на природных цеолитах и на катионите КУ-2-8. Вычислена объемная емкость испытанных цеолитов к сероводороду. Установлено, что цеолиты местного происхождения и катионит КУ-2-8 могут быть применены в качестве адсорбента сероводорода из природных серосодержащих вод.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ СТАБИЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ЛИТИЯ

К.З.Уклеба, А.А.Надирадзе

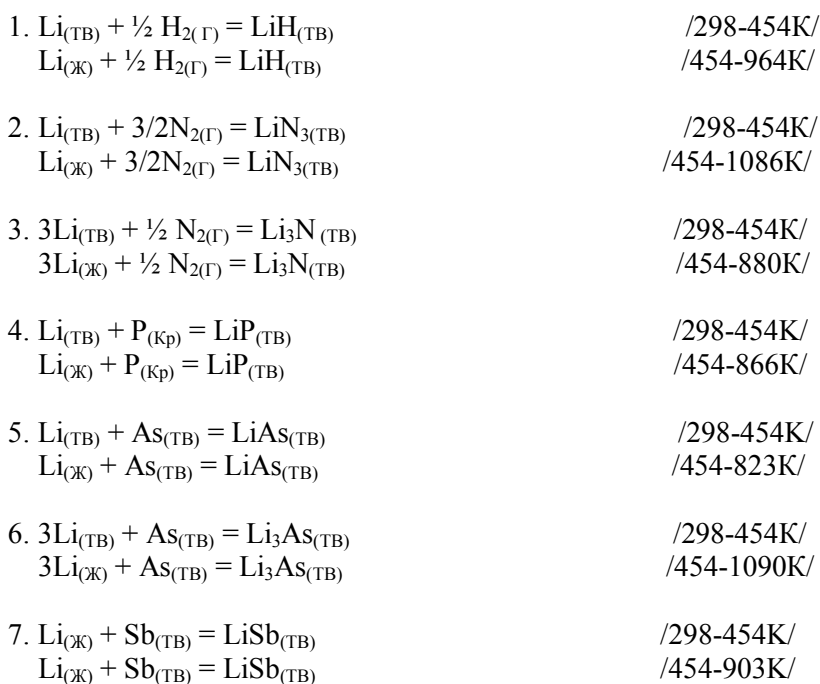
Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе

Проведен термодинамический анализ процесса синтеза интерметаллических соединений лития состава LiH, LiN₃, Li₃N, LiP, LiAs, Li₃As, LiSb, Li₃Sb и Li₃Bi. На основании полученных результатов установлено, что LiN₃ нестабилен и поэтому не имеет практическую ценность; получение LiH, Li₃N, LiAs и LiSb характеризуется низкими отрицательными значениями энергии Гиббса, что определяет их сравнительно низкую термостойкость, лишь реакции синтеза LiP, Li₃As, Li₃Sb и Li₃Bi отличаются высокими отрицательными значениями энергии Гиббса, что обуславливает их высокую термодинамическую стабильность и высокие технологические характеристики

Как известно, литий сыграл решающую роль в деле осуществления термоядерного синтеза. Однако, за последние годы выявлены широкие возможности использования этого металла и соединений на его основе в «мирных» целях. Это аккумуляторная техника, черная металлургия, стекловарение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), нанотехнология и др.

В этой связи большой интерес вызывает установление пределов термодинамической устойчивости, в частности определение величины свободной энергии Гиббса (ΔG^0_T) образования интерметаллических соединений лития с элементами III^a, IV^a и V^a подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева. В предлагаемой работе мы ограничились соединениями лития с водородом и элементами V^a подгруппы – N,P,As,Sb и Bi. С целью проведения намеченных работ, нами использован метод составления трехчленного уравнения ΔG^0_T , предложенный в монографии [1]. Последовательность расчетов приведена в [2,3].

Предварительно, необходимо определить все возможные соединения, которые могут образоваться в исследуемой системе и создать банк их исходных термодинамических характеристик. На основании анализа справочных данных [4-6] мы предполагаем, что в системе Li - элементы V^a подгруппы надо ожидать наличие следующих соединений – LiN₃, Li₃N, LiP, LiAs, Li₃As, LiSb, Li₃Sb и Li₃Bi; дополнительно изучаем LiH. В таблице 1 собраны все необходимые для расчетов величины. В силу этого, в соответствующих температурных интервалах составляем уравнения химических реакций образования исследуемых соединений из простых веществ:



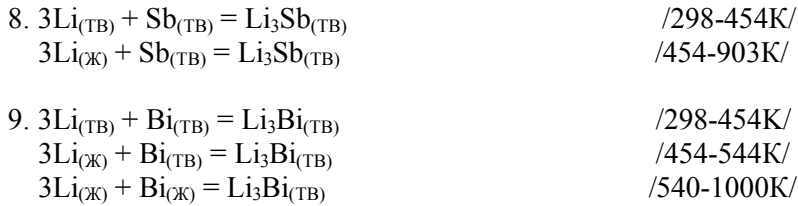


Таблица 1. Исходные данные, необходимые для проведения термодинамического анализа реакций взаимодействия лития с H, N, As, Sb и Bi (1кал=4.184дж)

Элемент, соединение	$-\Delta\text{H}^0_{298}$, ккал·моль ⁻¹	S^0_{298} , кал·моль ⁻¹ K ⁻¹	$\text{T}_{\text{пл}}$, K	$\lambda_{\text{пл}}$, ккал·моль ⁻¹
Li	-	6.96±0.05	454	0.70±0.03
H ₂	-	31.195±0.005	-	-
N ₂	-	45.77±0.013	-	-
P _{кр}	-	9.82±0.02	866	-
As	-	8.51±0.01	1090	-
Sb	-	10.92±0.13	903	4.74
Bi	-	13.6±0.1	544	2.60
LiH	21.67±0.06	4.93±0.1	964	5.27±0.01
LiN ₃	1.75	21.03±0.08**	1086	-
Li ₃ N	32.2±0.29	14.96	1086	-
LiP	51.6	14.54(±0.07)**	900*	-
LiAs	20.8	11.3	823	-
Li ₃ As	82.3±2.0	20.34(±0.16)**	1273	-
LiSb	12.6	15.07(±0.2)**	1000	-
Li ₃ Sb	77.5	18.96(±0.3)**	1500	-
Li ₃ Bi	55.3	30	1418	-

* – оценено по [7], ** – определено по [8]

Элемент, соединение	Коэффициенты уравнения $\text{Cp}=\text{a}+\text{bT}+\text{cT}^2$, (кал·моль ⁻¹ K ⁻¹)			Температурный интервал, K	$\text{Cp}(\text{ж})$ кал·мол ⁻¹ K ⁻¹
	a	$\text{b}\cdot 10^3$	$\text{c}\cdot 10^{-5}$		
Li	3.33	8.21	-	298- $\text{T}_{\text{пл}}$	7.0/500-1000K/
H ₂	6.52	0.78	0.12	298-3000	
N ₂	6.66	1.02	-	298-2500	
P _{кр}	4.05	3.56	-	298-870	
As	5.54	1.32	-	298- $\text{T}_{(\text{суб})}$	
Sb	5.51	1.74	-	298- $\text{T}_{\text{пл}}$	7.50/ $\text{T}_{\text{пл}}$ -1900K/
Bi	4.49	5.4	-	298- $\text{T}_{\text{пл}}$	7.50/600-1800K/
LiH	9.74	1.86	-2.26	298-964***	
LiN ₃	21.08	6.2	-2.8	298-1086***	
Li ₃ N	11.73	23.0	-	298-880	разложения
LiP	10.62	4.0	-0.62	298-900***	
LiAs	10.24	4.26	-1.08	298-823***	
Li ₃ As	21.52	5.32	-2.92	298-1273***	
LiSb	10.78	3.82	-0.62	298-1000***	
Li ₃ Sb	21.76	4.4	-3.32	298-1500***	
Li ₃ Bi	22.24	5.4	-1.24	298-1418***	

*** – рассчитано по [9]

В таблицу 1 включены также значения недостающих термодинамических функций исследуемых веществ, которые определены нами с помощью расчетных методов [7-9]. Приведенный в таблице 1 материал позволяет составить трехчленные уравнения температурного изменения $\Delta\text{G}^0_{\text{T}}$ для реакций 1-9:

1. $\Delta G_T^1 = -21360(\pm 60) + 2.47 \cdot T \cdot \lg T + 10.47(\pm 0.62) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -22550(\pm 90) + 0.04 \cdot T \cdot \lg T + 19.60(\pm 0.35) \cdot T$	/298-454K/ /454-964K/
2. $\Delta G_T^1 = -3070 - 10.09 \cdot T \lg T + 84.0(\pm 0.15) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -6870(\pm 30) - 16.19 \cdot T \lg T + 106.37(\pm 0.28) \cdot T$	/298-454K/ /454-1086K/
3. $\Delta G_T^1 = -31500(\pm 290) + 5.5 \cdot T \cdot \lg T + 12.85(\pm 0.98) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -35940(\pm 380) - 5.08 \cdot T \cdot \lg T + 50.72(\pm 0.65) \cdot T$	/298-454K/ /454-880K/
4. $\Delta G_T^1 = -51560 + 0.26 \cdot T \cdot \lg T - 1.44(\pm 0.14) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -52200(\pm 30) + 0.69 \cdot T \cdot \lg T + 3.43(\pm 0.25) \cdot T$	/298-454K/ /454-866K/
5. $\Delta G_T^1 = -20400 + 3.12 \cdot T \cdot \lg T - 5.11(\pm 0.06) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -21770(\pm 30) + 0.36 \cdot T \cdot \lg T + 5.4(\pm 0.17) \cdot T$	/298-454K/ /454-823K/
6. $\Delta G_T^1 = -81130(\pm 2000) + 8.91 \cdot T \cdot \lg T - 16.92(\pm 0.45) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -84010(\pm 2090) + 5.95 \cdot T \cdot \lg T - 2.5(\pm 0.95) \cdot T$	/298-454K/ /454-1090K/
7. $\Delta G_T^1 = -12270 + 1.86 \cdot T \cdot \lg T - 2.90(\pm 0.4) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -13260(\pm 30) + 1.12 \cdot T \cdot \lg T + 1.01(\pm 0.5) \cdot T$	/298-454K/ /454-903K/
8. $\Delta G_T^1 = -76200 + 10.12 \cdot T \cdot \lg T - 16.56(\pm 0.6) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -78670(\pm 90) + 8.66 \cdot T \cdot \lg T - 7.26(\pm 0.71) \cdot T$	/298-454K/ /454-903K/
9. $\Delta G_T^1 = -54560 + 5.46 \cdot T \cdot \lg T - 9.51(\pm 0.25) \cdot T$ $\Delta G_T^{11} = -56080(\pm 90) + 8.63 \cdot T \cdot \lg T - 16.60(\pm 0.63) \cdot T$ $\Delta G_T^{111} = -60190(\pm 90) + 5.41 \cdot T \cdot \lg T - 0.71(\pm 0.55) \cdot T$	/298-454K/ /454-544K/ /544-1000K/

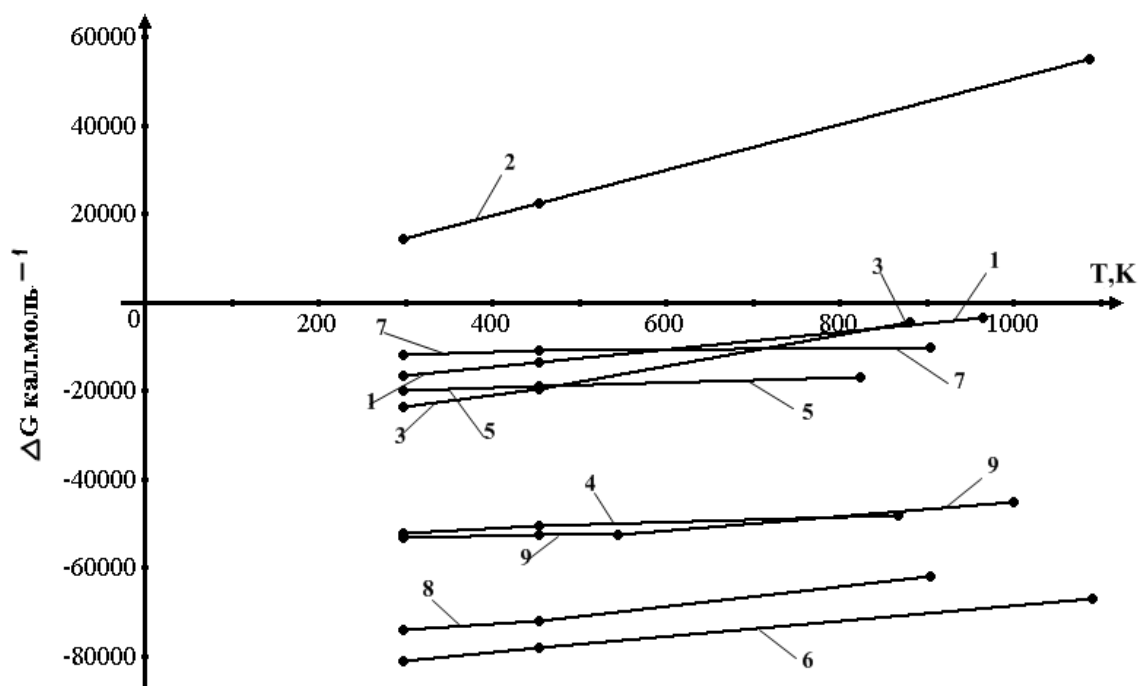
Таблица 2. Свободная энергия Гиббса реакций 1-9
(1 кал= 4.184дж)

Уравнения ΔG_T^0 реакций 1-9	Интервал температур, К	Численные значения ΔG_T^0 (кал.моль ⁻¹) при критических температурах (К)					
		3	4	5	6	7	8
1. $-21360(\pm 60) + 2.47 T \lg T + 10.47(\pm 0.62) T$	298-454	298	454	544	823	866	880
1 ¹ . $-22550(\pm 90) + 0.04 T \lg T + 19.60(\pm 0.35) T$	454-964	-16500	-13500				
2. $-3070 - 10.09 T \lg T + 84.0(\pm 0.15) T$	298-454	14500	22500				
2 ¹ . $-6870(\pm 30) - 16.19 T \lg T + 106.37(\pm 0.28) T$	454-1086		22500				
3. $-31500(\pm 290) + 5.5 T \lg T + 12.85(\pm 0.98) T$	298-454	-23500	-19500				
3 ¹ . $-35940(\pm 380) - 5.08 T \lg T + 50.72(\pm 0.65) T$	454-880		-19500				-4500
4. $-51560 + 0.26 T \lg T - 1.44(\pm 0.14) T$	298-454	-52000	-50500				
4 ¹ . $-52200(\pm 30) + 0.69 T \lg T + 3.43(\pm 0.25) T$	454-866		-50500			-48000	
5. $-20400 + 3.12 T \lg T - 5.11(\pm 0.06) T$	298-454	-20000	-19000				
5 ¹ . $-21770(\pm 30) + 0.36 T \lg T + 5.4(\pm 0.17) T$	454-823		-19000		-17000		
6. $-81130(\pm 2000) + 8.91 T \lg T - 16.92(\pm 0.45) T$	298-454	-81000	-78000				
6 ¹ . $-84010(\pm 2090) + 5.95 T \lg T - 2.5(\pm 0.95) T$	454-1090		-78000				
7. $-12270 + 1.86 T \lg T - 2.90(\pm 0.4) T$	298-454	-12000	-11000				
7 ¹ . $-13260(\pm 30) + 1.12 T \lg T + 1.01(\pm 0.5) T$	454-903		-11000				
8. $-76200 + 10.12 T \lg T - 16.56(\pm 0.6) T$	298-454	-74000	-72000				
8 ¹ . $-78670(\pm 90) + 8.66 T \lg T - 7.26(\pm 0.71) T$	454-903		-72000				
9. $-54560 + 5.46 T \lg T - 9.51(\pm 0.25) T$	298-454	-53000	-52500				
9 ¹ . $-56080(\pm 90) + 8.63 T \lg T - 16.60(\pm 0.63) T$	454-544		-52500	-52000			
9 ¹¹ . $-60190(\pm 90) + 5.41 T \lg T - 0.71(\pm 0.55) T$	544-1000			-52000			

Таблица 2 – продолжение

Уравнения ΔG^0_T реакций 1-9	Интервал температур, К	Численные значения ΔG^0_T (кал.моль ⁻¹) при критических температурах (К)				
		9	10	11	12	13
1. $-21360(\pm 60)+2.47TlgT+10.47(\pm 0.62)T$	298-454	903	964	1000	1086	1090
1 ^I . $-22550(\pm 90)+0.04TlgT+19.60(\pm 0.35)T$	454-964		-3500			
2. $-3070-10.09TlgT+84.0(\pm 0.15)T$	298-454				55000	
2 ^I . $-6870(\pm 30)-16.19TlgT+106.37(\pm 0.28)T$	454-1086					
3. $-31500(\pm 290)+5.5TlgT+12.85(\pm 0.98)T$	298-454					
3 ^I . $-35940(\pm 380)-5.08TlgT+50.72(\pm 0.65)T$	454-880					
4. $-51560+0.26TlgT-1.44(\pm 0.14)T$	298-454					
4 ^I . $-52200(\pm 30)+0.69TlgT+3.43(\pm 0.25)T$	454-866					
5. $-20400+3.21TlgT-5.11(\pm 0.06)T$	298-454					
5 ^I . $-21770(\pm 30)+0.36TlgT+5.4(\pm 0.17)T$	454-823					
6. $-81130(\pm 2000)+8.91TlgT-16.92(\pm 0.45)T$	298-454					
6 ^I . $-84010(\pm 2090)+5.95TlgT-2.5(\pm 0.95)T$	454-1090					-67000
7. $-12270+1.86TlgT-2.9(\pm 0.4)T$	298-454					
7 ^I . $-13260(\pm 30)+1.12TlgT+1.01(\pm 0.5)T$	454-903	-10000				
8. $-76200+10.12TlgT-16.56(0.6)T$	298-454					
8 ^I . $-78670(\pm 90)+8.66TlgT-7.26(\pm 0.71)T$	454-903	-62000				
9. $-54560+5.46TlgT-9.51(\pm 0.25)T$	294-454					
9 ^I . $-56080(\pm 90)+8.63TlgT-16.60(\pm 0.63)T$	454-544					
9 ^{II} . $-60190(\pm 9)+5.41TlgT-0.71(\pm 0.55)T$	544-1000			-45000		

На основании полученных ΔG^0_T рассчитаны численные значения этой функции в критических точках (таблица 2), по которым построен график ΔG^0_T -ТК (рис.1), из которого следует, что ввиду высоких положительных величин ΔG^0_T реакции синтеза LiN_3 , прямое получение этого соединения будет затрудненным, а ход этой функции указывает, что с повышением температуры его стабильность будет падать. Процессы получения соединений LiH , Li_3N , $LiAs$ и $LiSb$ характеризуются низкими отрицательными величинами ΔG^0_T , что вероятно должно быть критерием их невысокой стойкости. Большие отрицательные величины ΔG^0_T реакций 4, 6, 8, 9 обуславливают довольно высокую термодинамическую стабильность LiP , Li_3As , Li_3Sb и Li_3Bi и легкость их синтеза, что, вероятно будет гарантом высоких технологических характеристик этих соединений.

Рис.1. Зависимость ΔG^0_T реакций 1-9 от температуры

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г.Гвелесиани, Д.Ш. Цагареишвили, А.А. Надирадзе. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. "Мецниереба", Тбилиси, 1983, 240 с.
2. A.Nadiradze, I.Baratashvili, I.Pulariani, K. Ukleba. Bull. Geor. Nat. Acad. Sci., New Series, 2009, v. 3, No 2, p. 96-99.
3. G. Tavadze, A. Nadiradze, K. Ukleba. Bull. of the Georgian Academy of Sciences, New Series, 2010, v. 4, No 2, p. 75 -81.
4. Термические константы веществ. Под. ред. В.П.Глушко.Москва: ВINITИ, вып.1-10, 1965-1980 г.
5. О. Кубашевски, С.Оллок. Металлургическая термохимия. Москва: Металлургия 1982, 392 с.
6. А.М. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я.Фишер. Справочник по расчетам металлургических реакций. Москва: 1963, с.416.
7. А. Надирадзе, К. Уклеба, И. Бараташвили, Р. Размадзе, А. Авалиани. Известия НАН Грузии, серия химическая, т.35, №3, 2009, с.340-347.
8. Д.Ш. Цагареишвили. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси, "Мецниереба", Тбилиси, 1977, 263с.
9. Д.Ш. Цагареишвили, Г.Г. Гвелесиани. Сообщение АН ГССР, 1965, т.37, №3, с. 581-586.

ლითიუმის ზოგიერთი ინტერმეტალიდის თერმოდინამიკური მდგრადობის ალგათობა

ქეთევან უკლება, არჩილ ნადირაძე
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ჩატარებულია ლითიუმის ზოგიერთი ინტერმეტალური ნაერთის, კერძოდ კი LiH, LiN₃, Li₃N, LiP, LiAs, Li₃As, LiSb, Li₃Sb და Li₃Bi მდგრადობის თერმოდინამიკური ანალიზი, რომლის საფუძველზე დადგენილია, რომ LiN₃ არამდგრადია, რის გამოც ამ ნაერთს არა აქვს პრაქტიკული ღირებულება; LiH, Li₃N, LiAs და LiSb-ის მიღების პროცესები ხასიათდება გიბსის ენერჯის დაბალი უარყოფითი სიდიდეებით, რაც განსაზღვრავს ამ ნაერთების შედარებით დაბალ მდგრადობას; მხოლოდ LiP, Li₃As, Li₃Sb და Li₃Bi-ის მიღების პროცესები გამოირჩევა გიბსის ენერჯის მაღალი უარყოფითი მნიშვნელობებით, რაც განაპირობებს, როგორც მათ მაღალ მდგრადობას, ასევე მაღალ საექსპლოატაციო მახასიათებლებს.

PROBABILITY OF THERMODYNAMIC STABILITY OF SOME INTERMETALLIDS OF LITHIUM

K.Ukleba, A.Nadiradze

F.Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

The thermodynamic analysis of the Lithium intermetallic compounds synthesis process of LiH, LiN₃, Li₃N, LiP, LiAs, Li₃As, LiSb, Li₃Sb and Li₃Bi compositions has been carried out. On the basis of the obtained results it is established that LiN₃ is unstable and consequently, is of no practical value; The obtaining of receiving LiH, Li₃N, LiAs and LiSb is characterized by low negative values of Gibbs free energy which is responsible for their rather low thermal stability; only the reactions of the energy of LiP, Li₃As, Li₃Sb and Li₃Bi differ by high negative values of the energy of Gibbs free energy which is responsible for their high thermodynamic stability and high techno-logical characteristics.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ГРУЗИИ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Б.Ф.Кешелава, Р.Э.Схвитаридзе, Г.П.Цинцаладзе*, М.Г.Абазадзе, Т.Е.Мачаладзе**, Л.Ш.Окуджава, Л.Э.Лоладзе

*Национальное бюро судебной экспертизы им. Левана Самхараули
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
**Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.Агладзе
Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавахишвили*

Методами термического и рентгенодифрактометрического анализа исследованы термические свойства некоторых природных минералов: бентонитовой глины (аскангеля), клиноптилолита, сланца и спонголита. Показана возможность использования этих минералов в технологиях производства строительных материалов в качестве микро- и нанодобавок.

При осуществлении проектов по развитию и реабилитации инфраструктуры Грузии в нашей стране, как и во всем мире, используется прогрессивный монолитный метод, технология которого основывается на использовании, т. н. „товарного бетона“ высокой текучести (подвижности).

В настоящее время в Грузии, в основном, применяют бетоны средней прочности, класс которых лежит в пределах С 15/20 –С45/55.

Как известно, Грузия расположена в сейсмически активной зоне. Строительство надежных, сейсмостойких зданий ужесточило требования к бетону и изделиям из него, а именно к таким физико-механическим параметрам, как прочность, трещиностойкость, стойкость к динамическим воздействиям и коррозии и т. д. [1]. Для изготовления таких высоко-качественных материалов необходимо, чтобы составляющие компоненты бетона и цемента (активные минеральные добавки, наполнители, песок, щебень, фибра для армирования и др.) подбирались по принципу минерало-структурного соответствия и совместимости.

Получение высокотехнологичных, конкурентно способных строительных материалов на базе местного сырья является одним из приоритетных направлений экономики. Грузия богата такими минеральными материалами, поэтому изучение их физико-химических свойств с целью их использования в качестве компонентов композиционных строительных материалов является весьма актуальной задачей. Учитывая вышесказанное, нами были подобраны и протестированы распространенные в Грузии четыре различных минерала. Это глинистый сланец, залежи которого имеются в Кварельском районе Кахетии, асканская бентонитовая глина, аджаметский спонголит и цеолит-клиноптилолит, карьер которого расположен близ с. Земо Хандаки, Каспского района [2].

Для установления возможности использования подобранных для тестирования минералов необходимо знать не только их химический состав и структуру, но и их поведение при термообработке, так как они должны удовлетворять определенным требованиям, предъявляемым к цементам и бетонам высокого качества.

В первую очередь выше перечисленные вещества, микро-наполнители бетона необходимо полностью дегидратировать, а в некоторых случаях обрабатывать на наноуровне [3]. Это касается особенно тех минералов (например, цеолит), которые в силу особых структурных свойств могут вызвать увеличение расхода воды для получения нужной консистенции цементного теста или бетона.

Химический состав изучаемых минералов приведен в таблице 1.

Для установления температуры полного обезвоживания минералы были исследованы методом дифференциально термического анализа, который проводился на дериватографе „МДМ 1“ (Венгрия). Скорость нагрева - 20°C, чувствительность – 1/10. Результаты исследований приведены на рисунке 1. На кривой ДТА бентонитовой глины видно (Рис), что потеря воды, в основном, наблюдается при 130°C. Пик при 490°C указывает на окончание процесса дегидратации. Кривая TG, которая фиксирует изменение массы в кинетике при нагревании, показывает, что потеря массы составляет 18,3%. Клиноптилолит начинает терять воду также при 130°C, но окончание процесса десорбции у него

наблюдается при 740°C, о чем свидетельствует эндотермический пик на кривой ДТА (рис.1). Потеря массы в указанном интервале температур, судя по TG, 15,7%.

Таблица 1. Химический состав некоторых природных минералов Грузии в виде оксидов.

Название минерала	Химический состав минерала в виде оксидов.
Бентонитовая глина (аскангель)	$1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,15\text{K}_2\text{O} \cdot 2,26 \cdot \text{CaO} \cdot 0,3\text{TiO}_2 \cdot 3,13\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,22\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,58\text{SO}_3 \cdot 18,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54,2\text{SiO}_2 \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$
Сланец	$4,7(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot 1,32\text{CaO} \cdot 2,83\text{MgO} \cdot 7,59\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,98 \text{SO}_3 \cdot 18,73 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59,5 \text{SiO}_2 \cdot 7,13 \text{H}_2\text{O}$
Клиноптилолит	$2,0\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,3\text{K}_2\text{O} \cdot 0,13\text{CaO} \cdot 1,2\text{MgO} \cdot 0,31\text{TiO}_2 \cdot 2,4 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,13 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12,3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 62,6 \text{SiO}_2 \cdot 13,8 \text{H}_2\text{O}$
Спонголит	$2,1 \text{CaO} \cdot 3,0 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5,2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 86,5 \text{SiO}_2 \cdot 2,2 \text{H}_2\text{O}$

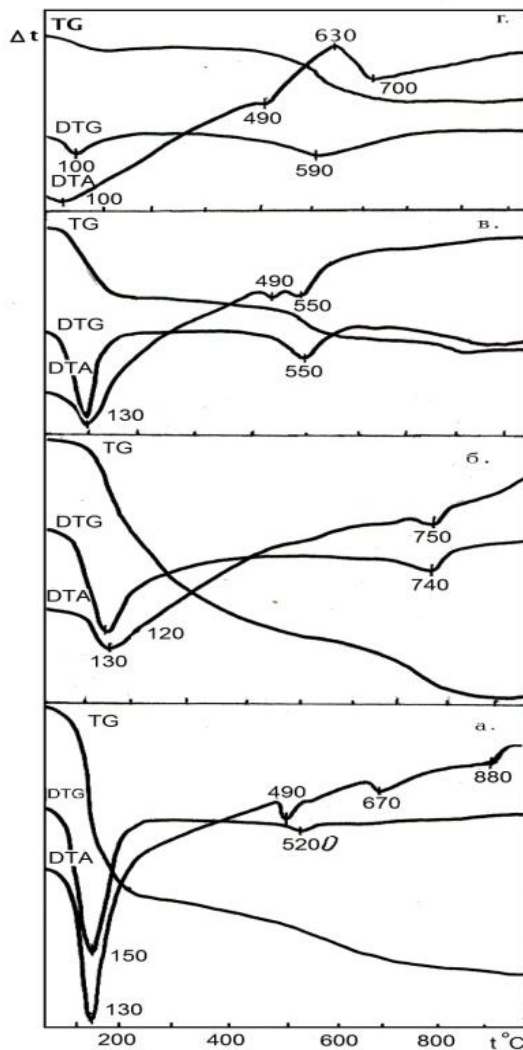


Рис.1. Результаты термографического исследования изученных минералов – а) бентонитовая глина, б) клиноптилолит, в) спонголит, г) сланец

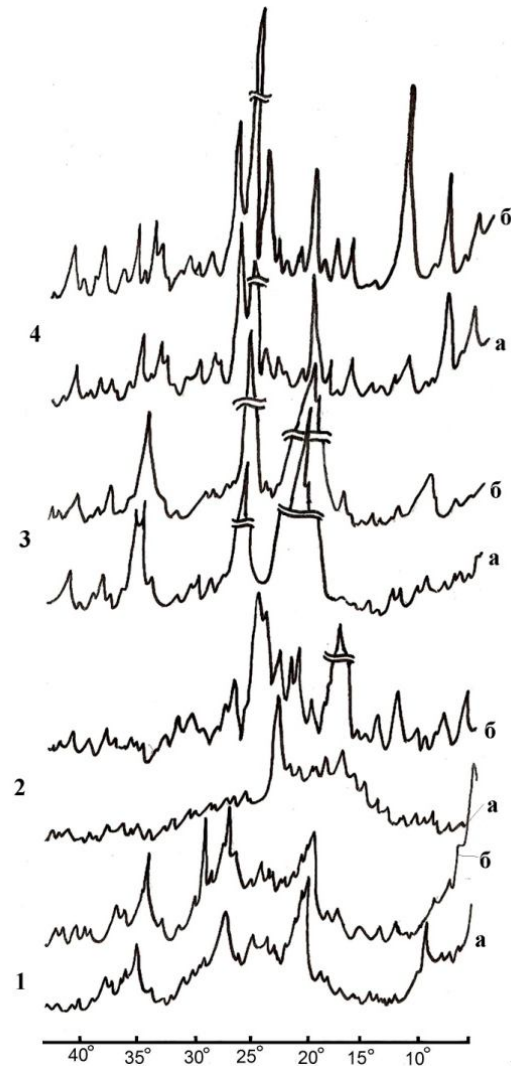


Рис.2. Рентгенодифрактограммы: 1) бентонитовой глины а) исходного и б) обработанного при 490°C образцов; 2) клиноптилолита а) исходного и б) обработанного при 740°C образцов; 3) спонголита а) исходного и б) обработанного при 550°C образцов; 4) сланца а) исходного и б) обработанного при 490°C образцов

Термографические исследования спонголита показали наличие в его составе двух различных фаз, о чем можно судить по кривой ДТА, на которой кроме обычного для начала процесса обезвоживания пика при 130°C имеются эндотермические пики при 490°C и 550°C. Уменьшение массы в случае спонголита составляет 8,3% (рис.1). Сланец начинает терять воду уже при 100°C, а эндоэффект при 490°C фиксирует разрушение структуры хлорида железа – магния. Экзотермический пик при 630°C указывает на существенные изменения в структуре сланца. Эндотермический эффект при 700°C свидетельствует об окончании процесса дегидратации. Кривая TG свидетельствует о потере массы в количестве 3,7%.

Основываясь на данных дифференциально-термического анализа, все изучаемые минералы были термически обработаны при температуре окончания процесса дегидратации. После этого они были изучены методом рентгенодифрактометрического анализа как в исходном, так и в подвергнутом термической обработке, виде. Рентгеновский анализ проводился на установке “ДРОН-2”, при Си-К излучении, скорость сканера 1°/мин, межплоскостные расстояния и пики интенсивностей сравнивались с известными эталонными образцами.

Как видно из рентгенодифрактограммы исходной бентонитовой глины (рис. 2), начальная форма состоит из плохо кристаллизованного монтмориллонита 1.97; 2.01; 2.12; 2.17; 2.38; 2.4; 2.56; 2.61; 2.83; 3.08; 3.63; 4.49; 4.27; 5.00; 5.63; 6.38; 9.56; 16.0 Å⁰ а также Са-На полевого шпата 3.20Å⁰ и к полевого шпата 3.21; 4.23Å⁰, Кальцита (CaCO₃) 3.03Å⁰ и слюды 3.96 Å⁰.

На рентгенограмме нагретого до 490°C бентонитового образца уже нет пиков, характерных для Са-На полевого шпата и кальцита, более интенсивно видны полосы слюды.

Анализ дифрактограммы не обожжённого спонголита (рис.2) показывает, что он состоит из α-кристобалита 2.50; 4.04Å⁰, кварца 1.81; 1.98; 2.23; 2.28; 2.46; 3.34 Å⁰ и следов амфибола 8.43 Å⁰. Нагрев спонголита до 550°C вызвал незначительные изменения в структуре (рис.2).

На дифрактограмме цеолита-клиноптилолита кроме пиков клиноптилолита 2.01; 2.35; 2.44; 2.52; 2.70; 2.80; 2.98; 3.20; 3.34; 3.43; 3.56; 3.92; 3.96; 4.07; 5.14; 5.26; 5.37; 5.63; 6.68 Å⁰ наблюдаются пики полевого шпата 3.20 Å⁰ и кальцита 3.03; 2.03; 1.960; 1.877Å⁰.

Нагревание цеолита до 740°C значительно разрушило его структуру. Имеется рентгеноаморфная фаза, хотя всё-таки остаются пики, характерные для кристаллической структуры клиноптилолита 2.24; 2.53; 2.93; 3.77; 6.38 Å⁰ и полевого шпата 3.24; 4.23 Å⁰ (рис. 2).

Рассмотрение дифрактограммы исходного образца сланца (рис. 2) показывает, что в его состав входят кварц 2.00; 2.12; 2.3; 2.28; 2.54; 3.34; 4.25 Å⁰, хлорид Fe-Mg -3.54; 4.70; 7.09; 14.1 Å⁰ и Са – На полевой шпат 2.90; 4.02 Å⁰, а также слюда 4.96; 9.96 Å⁰.

Нагрев исходного сланца до 490 °C мало изменил его структуру: нарушилась структура хлорида железо - магния. Интенсивность пиков остальных минералов почти не изменились (рис. 2).

Проведенные исследования позволяют судить о возможности использования изученных материалов, способствуют установлению количества активной минеральной добавки при разработке оптимальных составов цемента и бетона.

При соответствующей обработке эти материалы, широко распространённые в Грузии, могут быть использованы в качестве минеральной микро или нанодобавки в технологиях строительного производства.

Проект осуществлен при финансовой поддержке Национального научного фонда им. Шота Руставели (грант №AR/47/3-104/11). Идеи, высказанные в данной публикации, принадлежат авторам и могут не соответствовать взглядам национального научного фонда им. Шота Руставели.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Штарк И., Бернд В. Долговечность бетона (Пер. с Немецкого), г. Киев, Изд. „Оранта“, 2004. ст. 295.
2. Минеральные ресурсы ССР Грузии. Гостехиздат Грузии «Техника და შრომა», Тифлис, 1934, с.1138.
3. Цинцкалаძე Г.П., Схვითარძე Р.Е., Кешелава Б.Ф., Татарашвили Г.Ш., Шарашенидзе Т.В., Бурджанадзе М.Н. Возможность наномодифицирование природных цеолитов. Georgian Engineering News (GEN), №2 (Vol. 50), 2009, с.102-104.

**საქართველოს ზოგიერთი ბუნებრივი მინერალის თერმული თვისებების შესწავლა
სამშენებლო მასალების თანამედროვე ტექნოლოგიებში გამოყენების მიზნით**

ბელა კეშელავა, რაჟდენ სხვიტარიძე, გიორგი წინწყალაძე*, მერაბ აბაზაძე, თენგიზ მაჩალაძე**, ლევან
ოკუჯავა, ლევან ლოლაძე

*ლევან სამხარაულის სახელობის სასამართლო ექსპერტიზის ბიურო
ივ.ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
**რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

თერმული და რენტგენოდიფრაქტომეტრული მეთოდებით შესწავლილია საქართველოს ზოგიერთი ბუნებრივი მინერალის: ბენტონიტური თიხის (ასკანგელი), კლინოპტილოლითის, თიხაფიქალის და სპონგოლითის თერმული თვისებები. ნაჩვენებია, ამ მინერალების გამოყენების შესაძლებლობა მიკრო ან ნანოდანამატებად სამშენებლო მასალების ტექნოლოგიებში.

**STUDY OF SOME GEORGIAN NATURAL MINERALS FOR APPLICATION IN BUILDING
MATERIALS TECHNOLOGY**

B.Keshelava, R.Skhvitaridze, G.Tsintskaladze*, M.Abazadze, T.Machaladze**, L.Okujava, L.Loladze
Levan Samkharauli National Forensics Bureau

**Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

***Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
of I.Javakishvili Tbilisi State University;*

SUMMARY

Studying the thermal characteristics of some Georgian minerals such as bentonitic clay (ascangel), clinoptilolite, shale and spongolites by thermal and X-ray diffraction methods. It has shown that it is possible to use these minerals, like micro or nano adjunct, in building materials technology.

ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ДИТИО-СИСТЕМЫ НА БАЗЕ ЦЕОЛИТА NaA

Г.Н.Гасанова

Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г. Баку

На основе цеолита NaA синтезированы и охарактеризованы металлсодержащие (Ni, Co, Zn, Cr) гетерогенизированные каталитические дитиосистемы для процесса полимеризации бутадиена

Гетерогенизированные каталитические системы широко применяются в различных нефтехимических процессах. Преимущество таких каталитических систем заключается в том, что в них сочетаются преимущества как гомогенного, так и гетерогенного катализа [1,2].

Однако, о применении таких каталитических систем в процессах олигомеризации, соолигомеризации и полимеризации ненасыщенных углеводородов в научной литературе имеются очень скудные сведения [3-5].

Нами синтезирован дитиофосфорилированный цеолит NaA, на базе которого получены соединения, содержащие металлы (Ni, Co, Zn, Cr), которые были исследованы в качестве гетерогенизированных каталитических дитиосистем в процессе полимеризации бутадиена.

Известно, что при гетерогенном катализе размеры катализаторов играют важную роль. Так, в процессах алкилирования, изомеризации большую роль играют размеры пор катализатора, а в процессах олигомеризации, полимеризации – размеры самого катализатора.

В наших исследованиях в качестве основы был выбран цеолит NaA, размер пор которых составлял 4,2 Å. Следовательно, процесс фосфоросернения должен идти на поверхности носителя с увеличением поверхности катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ввиду того, что P₂S₅ очень чувствителен к влаге, цеолит NaA первоначально был подвергнут к осушению. Для этого он был нагрет до 300-350⁰C (4 час.), а затем до 550⁰C (4 час.).

В реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником и газоотводной трубкой, на суспензию цеолита в м-ксилоле при 80-90⁰C подавали мелкоизмельченный P₂S₅ при соотношении 10:6 масс. После подачи всего количества P₂S₅ температуру подняли до 135-140⁰C и при перемешивании реакцию продолжали в течении 6-8 часов до конца выделения H₂S.

Для полного удаления H₂S из реакционной среды процесс проводили под низким давлением (600-650 мм Hg), а после окончания реакции смесь продували азотом в течении 30 мин. Количество выделившегося H₂S определяли пропуская его через водный раствор CdCl₂ и определением количества осажденного CdS.

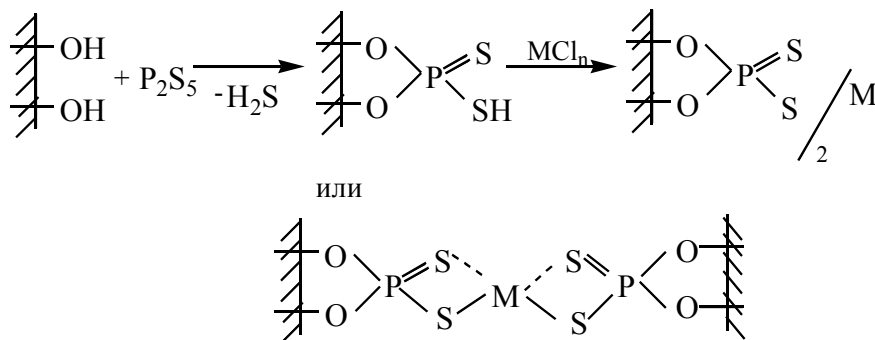
После завершения реакции реакционную массу 2-3 раза промывали этиловым спиртом и высушивали под вакуумом при 60-70⁰C.

В результате был получен дитиофосфорилированный цеолит NaA, с содержанием 2.84% фосфора.

С целью получения металлсодержащего дитиофосфорилированного цеолита синтезированный дитиофосфат NaA помещали в реакционную колбу, создали суспензию в этиловом спирте, нагревали ее до 80-90⁰C и при перемешивании добавляли 50%-ный раствор хлорида соответствующего металла в этаноле.

При указанной температуре перемешивание продолжали 4-5 часов и реакционную массу фильтровали, 2-3 раза промывали этиловым спиртом и высушивали под вакуумом при 60-70⁰C.

Общий ход реакции представляется следующим:



где М – Ni, Co, Zn, Cr; n=2 или 3.

В случае 3-х валентного металла структура соединения приобретает еще более сложный характер.

Следует отметить, что по ходу реакции наблюдается изменение цвета цеолита. Так, образец, содержащий Ni, имеет светло-фиолетовый, Co – коричневый, Zn – белый, Cr – темно-коричневый цвет. Это можно принять как

один из показателей получения металлокомплекса.

Установлено, что металлокомплексы содержат соответствующие количества фосфора (P,%): Ni – 1.87%; Co – 2.25%; Zn – 2.68%; Cr – 1.89%. Исходя из чего, было вычислено количество металла в образцах: Ni – 1.52%; Co – 2.0%; Zn – 2.23%; Cr – 1.29%.

Полученные соединения, а также исходный цеолит NaA были также исследованы ИК-спектрометрией и рентгенофазовым анализом.

1. FTIR-спектроскопия.

ИК-спектры снимались на Фурье спектрометре «Nicolet NEXUS 670» в рабочем диапазоне 4000-400 см^{-1} на КВт.

В спектрах исходного цеолита наблюдаются колебания группировки Si–O–Si – 1221 см^{-1} , а также Al – O – Al – 727.86 см^{-1} . В области 3470.23 см^{-1} наблюдается валентное, а при 1620 см^{-1} – деформационное колебание OH группы (рис.1.1).

После дитиофосфорилирования наблюдается расширение полос поглощения группировки Si–O–Si и, одновременно, появляется пик при 933.57 см^{-1} , что указывает на аморфизацию образца. В области 1015.71 см^{-1} появляется пик, который относится к колебанию группы P – O. Наблюдается также уменьшение интенсивности и смещение полосы поглощения группировки Al – O – Al в область 547.54 см^{-1} (рис.1.2).

В ИК-спектрах Ni-комплекса сохраняются все предыдущие пики, и дополнительно образуется пик в области 549.54 см^{-1} , что может быть отнесено к колебаниям Ni – S связи (рис.1.3). Идентичная картина наблюдается у Co-содержащего образца (рис.1.4). Полоса поглощения в области 545.18 см^{-1} относится к колебаниям Co – S.

В спектрах Zn и Cr-содержащих образцов полосы колебания основных групп сохраняются с небольшим изменением и появляются пики в областях 555.10 см^{-1} (Zn – S) и 553.40 см^{-1} (Cr – S) (рис.1.5-6).

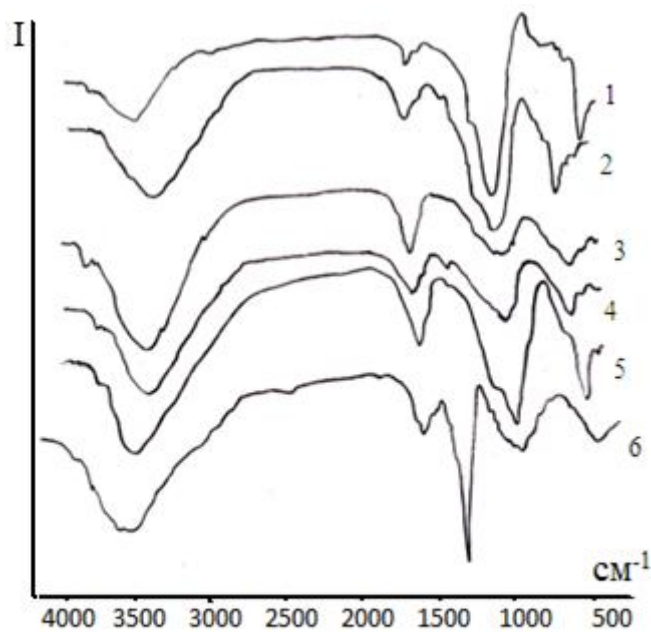


Рис.1. ИК-спектр: 1.Исходный цеолит Na; 2.NaA-ДТФ-к-га; 3.NaA-ДТФ-Ni; 4.NaA-ДТФ-Co; 5.NaA-ДТФ-Zn; 6.NaA-ДТФ-Cr

Во всех спектрах сохраняются полосы при $3600-3400\text{ см}^{-1}$, что показывает на неполное участие ОН групп в процессе фосфоросернения.

Анализ ИК-спектров показывает, что после фосфоросернения происходит аморфизация исходного цеолита, что также подтверждается рентгенофазовым анализом, а после получения металлокомплексов исходный каркас цеолита подвергается еще более существенным изменениям. Уменьшение полос поглощения группировки $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ показывает, что процесс фосфоросернения в основном протекает с участием ОН, связанного с Al, т.е. $\text{Al} - \text{OH}$. В процессе $\text{Si} - \text{OH}$ -группы значительно меньше входят в реакцию фосфоросернения и поэтому в спектрах сохраняются полосы поглощения, присущие ОН группам.

2.Рентгенофазовый анализ

Исходный цеолит, его дитиофосфорилированный образец, а также металлокомплексы на его основе были исследованы также методом рентгенофазового анализа (РФА).

Как показывают кривые РФА, у исходного цеолита имеются 8 интенсивных пиков (15.5; 20.0; 23.0; 26.0; 26.5; 27.0; 31.0 и 31.5×1000). После фосфоросернения большинство этих пиков исчезают и вместо них наблюдаются 2 полосы при 22.0 и 35.0×1000 .

У Ni-содержащего комплекса наблюдается только один интенсивный пик в области 20.0×1000 . Кривые РФА Co-содержащего образца очень близки к кривым РФА исходного цеолита, т.е. содержит до 5 интенсивных пиков при 1.5; 20.0; 24.0; 30.0 и 45.0×1000 , однако только два пика при 15.0 и 20.0 совпадают с РФА исходного цеолита.

В этом отношении кривые РФА Zn- и Cr-содержащих образцов резко отличаются. Так, у Zn – содержащего комплекса имеются только 3 интенсивных пика при 19.5; 21.5; 28.5×1000 , которые отсутствуют у предыдущих образцов, а у Cr-содержащего образца наблюдаются две интенсивные полосы при 29.5 и 39.0×1000 .

Совокупность результатов исследований показывает, что действительно, как после фосфоросернения, так и после получения металлокомплексов в структуре цеолита происходят существенные изменения, которые показывают, что дитиофосфорная группа химически связана с матрицей цеолита.

Из синтезированных образцов Ni - и Co-содержащие соединения были исследованы в составе каталитической системы в сочетании с диэтилалюминийхлоридом (ДЭАХ) в процессе полимеризации бутадиена (таб.1).

Таблица 1. Результаты исследований каталитических систем NaA-ДФ-Ni, NaA-ДФ-Co и ДЭАХ в процессе полимеризации бутадиена

Катализатор	Время, мин.	Превращение бутадиена, %	Характеристическая вязкость $[\eta]$ М/ч	Микроструктура, %		
				1,4-цис	1,4-транс	1,2-
NaA-ДФ-Ni	90	92.10	0.41	92	6	2
NaA-ДФ-Co	-..-	93.0	2.0	93	6	1
HLaY- ДФ-Ni	60	94.20	1.2	94	4	2
HLaY- ДФ-Co	60	95.30	2.8	96	3	1

Как видно из таблицы, исследованные образцы обладают достаточно высокой активностью и селективностью, но они уступают аналогичным соединениям, полученным нами ранее, а именно гетерогенизированным каталитическим системам на базе HLaY+ДФ-Ni и HLaY+ ДФ-Co. И в этом случае на никелевых системах наблюдается получение более высокомолекулярного полибутадиена, что не встречается в научной литературе.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Хартли. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. Москва: «Мир», 1989, 358 с.
2. Mueller U., Schubert M., et al. Mater. Inorg. Chem. 2006, v. 16, p. 626.
3. Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Гасанова Г.Н., Кулиев А.Д., Асадова Г.Г. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2009, № 10, 3-4, с. 279-283.
4. Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Маркова Е.И., Гасанова Г.Н., Мамедов М.Х. Известия НАН Грузии, сер. хим., 2010, № 4, с. 421-424.
5. Dos Santos I.H., Carentis A., et al. Macromol. Chem., 2004, v. 200 (4), p. 751.

მეტალწმენველი ჰეტიროგენული დითიოსისტემები NaA ტიპის ცეოლიტის საფუძველზე

გ.გასანოვა

აზერბაიჯანის ეროვნული აკადემიის ნავთობქიმიური პროცესების ინსტიტუტი, ბაქო

რეზიუმე

NaA ტიპის ცეოლიტის საფუძველზე სინთეზირებულია და დახასიათებულია მეტალწმენველი (Ni, Co, Zn, Cr) ჰეტეროგენული დითიოსისტემები ბუტადიენის კატალიზური პოლიმერიზაციისათვის.

HETEROGENEOUS METALCONTAINING DITHIOSYSTEMS FOR POLYMERIZATION OF BUTADIENE

G.N.Hasanova

Institute of Petrochemical Processes NAS of Azerbaijan, Baku

SUMMARY

Heterogeneous metalcontaining (Ni, Co, Zn, Cr) catalytic systems for polymerization of butadiene on a basis of zeolite NaA and dithiophosphates have been synthesized and characterized.

კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია

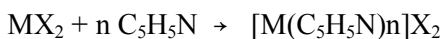
თუთიის, კადმიუმის(II) და ნიკელის(II) ტეტრათიონთიმონატების(V)
პირიდინატების სინთეზი და კვლევა

მადონა სამხარაძე

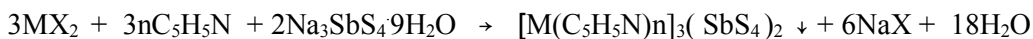
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

d-მეტალთა(II) ტეტრათიონთიმონატების(V) პირიდინული კომპლექსების სინთეზი ჩატარდა ტეტრათიონსენატების კოორდინაციული ნაერთების მისაღებად დამუშავებული მეთოდის გამოყენებით [1,2]. d-მეტალთა(II) ტეტრათიონთიმონატების(V) პირიდინული კომპლექსების მისაღებად გამოვიყენეთ შემდეგი ნივთიერებები: თუთიის სულფატი, კადმიუმის(II) და ნიკელის(II) ქლორიდი. სტიბიუმმცველ ნაერთად – ნატრიუმის ტეტრათიონთიმონატი(V) $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ხოლო ლიგანდად კი გამოყენებული იქნა პირიდინი (Py).

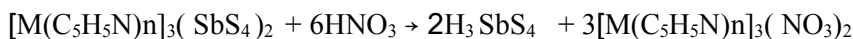
აღნიშნულ მეტალთა კომპლექსური ნაერთების სინთეზს ვახდენდით მიმოცვლითი რეაქციებით: აღნიშნულ მეტალთა მარილების პირიდინატებზე, ინდივიდუალურ მდგომარეობაში გამოყოფის გარეშე, შესაბამისი რაოდენობა ნატრიუმის ტეტრათიონთიმონატის ნაჯერი ხსნარის მოქმედებით. შერევისთანავე ილექებოდა წვრილკისტალური ნივთიერებები, რაც შეიძლება აიხსნას შემდეგი თანმიმდევრული რეაქციებით:



ან შევამებულად:

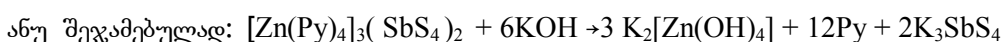
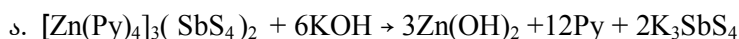
სადაც, X= Cl⁻, SO₄²⁻, ხოლო n=4 ან 6.

სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენენ სხვადასხვა შეფერილობის წვრილკისტალურ ნივთიერებებს, ისინი არ იხსნებიან წყალში, სპირტსა და ტუტეებში. მჟავით დამუშავებისას განიცდიან გარდაქმნებს სტიბიუმის სულფიდის(V) წარმოქმნით. განსაკუთრებული ყურადღება დავუთმეთ სინთეზირებულ პირიდინატთა დამოკიდებულებას კონცენტრირებულ აზოტმჟავასთან, რადგან ეს უკანასკნელი, სხვა მჟავებისაგან განსხვავებით, როგორცაა, მაგალითად მარილმჟავა და გოგირდმჟავა, არაორდინალურად მოქმედებს სინთეზირებულ პირიდინატებზე, საწყის მარილებზე და კომპლექსწარმოქმნელებზეც. უნდა აღინიშნოს, რომ გამოკვლეულ პირობებში, რეაქციის მიმდინარეობის მიმართულება და მექანიზმი დამოკიდებული არ არის კოორდინაციული ნაერთების შედგენილობასა და აზოტმჟავას კონცენტრაციაზე: ყველა შემთხვევაში რეაქციის ერთ-ერთ პროდუქტს მყარი ფაზის სახით სტიბიუმმჟავა წარმოადგენს, ყველა სხვა რეაქციის პროდუქტი კი წყალსა და მჟავაში ხსნადებია. საკვლევ მეტალთა ტეტრათიონთიმონატების პირიდინატების გარდაქმნის სქემა აზოტმჟავასთან ურთიერთქმედებისას შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგ რეაქციათა ერთობლიობით:



რაც შეეხება სინთეზირებულ ნაერთთა დამოკიდებულებას ტუტეების მიმართ, გამოირკვა, რომ ჩვეულებრივ პირობებში (ოთახის ტემპერატურასა და წნევაზე), ნატრიუმისა და კალიუმის ტუტეებთან მოქმედებს მხოლოდ თუთიის ტეტრათიონთიმონატის(V) პირიდინატი, ხოლო სხვები გარდაქმნებს არ განიცდიან – არ იხსნებიან. თუთიის პირიდინატის გახსნა, კალიუმის ტუტეში, უნდა აიხსნას თუთიის ჰიდროქსიდის ამფოტერული ბუნებით. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ურთიერთქმედების პირველ სტადიაზე (ა) გამოიყოფა.

თუთიის პირიდინატის გახსნა ტუტეებში, შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი რეაქციების ერთობლიობით:



გახსნის პროცესი ჩქარდება სარეაქციო სუსპენზიის ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად. თუთიის, კადმიუმის(II), ნიკელის(II) ტეტრათიონთიმონატების(V) პირიდინატების ქიმიური ანალიზის შედეგები მოყვანილია ცხრილში 1.

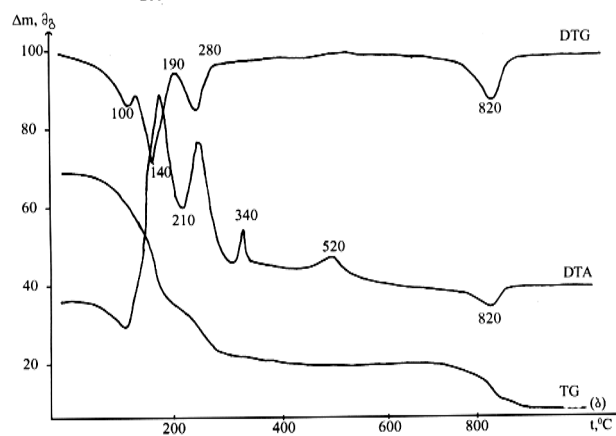
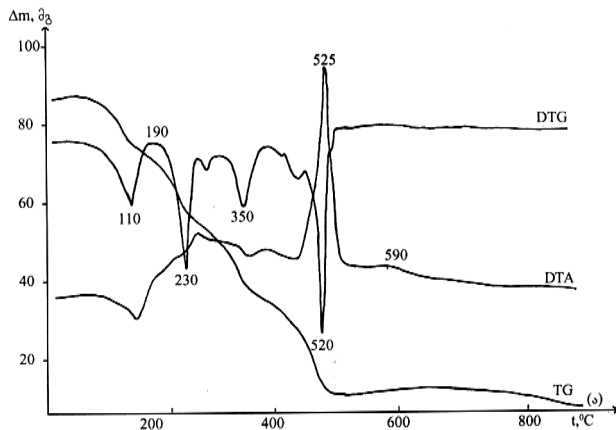
ცხრილი 1. თუთიის, კადმიუმის(II), ნიკელის(II) ტეტრათიონთიმონატების(V) პირიდინატების ქიმიური ანალიზის შედეგები

№	გამოთვლილია, %				ორმულა	ნაპოვნია, %			
	M	Sb	N	S		M	Sb	N	S
1	11,39	14, 81	10,22	15,60	[Zn(Py) ₄] ₃ (SbS ₄) ₂	12,01	14,63	10,07	15,46
2	18,89	13,64	9,41	14,37	[Cd(Py) ₄] ₃ (SbS ₄) ₂	19,04	13,57	9,64	14,42
3	8,39	11,61	12,01	12,22	[Ni(Py) ₆] ₃ (SbS ₄) ₂	8,23	11,35	12,14	12,13

მიღებული შედეგების განხილვა

აღნიშნული კომპლექსების შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ელემენტური ანალიზისა შევისწავლეთ იწ სპექტროსკოპიით, რენტგენოფაზური და თერმოგრაფიული გამოკვლევებით.

სპექტრული მონაცემები: როგორც ცნობილია, ლიგანდის (პირიდინის) კოორდინირების ძირითად კრიტერიუმად უნდა ჩაითვალოს ის ფაქტორი, რომ ლიგანდის კოორდინირებისას ცეტრალურ ატომთან რხევის სიხშირე ν წაინაცვლებს 8-30 სმ-ით. არაკოორდინირებული პირიდინის ν(C=N) შთანთქმის ზოლი მდებარეობს 1590 სმ⁻¹ უბანში [3, 4] მაშინ როდესაც იგივე შთანთქმის ზოლი ჩვენს მიერ სითეზირებულ ნაერთთა სპექტრებში წაინაცვლებს 20 სმ⁻¹-ით, რაც თავის მხრივ განსაზღვრავს ბმას ჰეტეროციკლის აზოტსა და მეტალს შორის.



რენტგენოგრაფიული მონაცემები: როგორც რენტგენოგრაფიული მონაცემების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მიღებული ნივთიერებები წვრილკრისტალურია და თითოეული მათგანის რენტგენოგრამა შეიცავს მათთვის დამახასიათებელ ინტენსივობებსა და სიბრტყეთაშორის მანძილებს. თუთიის, კადმიუმის(II) და ნიკელის(II) ტეტრათიონთიმონატების(V) პირიდინატების შესწავლამ რენტგენოგრაფიული ანალიზის მეთოდით გვიჩვენა, რომ სითეზირებული კომპლექსნაერთები ხასიათდებიან მაღალდისპერსიულობით [5].

თერმოგრაფიული კვლევები: სინთეზირებულ ნაერთთა ქიმიური ქცევა გახურებისას შესწავლი იქნა თერმოგრაფიული ანალიზის მეთოდით (ნახ. 1ა). კვლევამ გვიჩვენა, რომ სინთეზირებულ ნაერთთა თერმოლიზი თითქმის ერთნაირად მიმდინარეობს. [Ni(Py)₆]₃(SbS₄)₂ (ნახ. 1ა) ნაერთის დაშლა იწყება შიგა სფეროდან ლიგანდის პირიდინის მოცილებით, ეს პროცესი მიმდინარეობს 100-190°C-ზე, მაქსიმუმით 110°C-ზე DTA მრუდზე ეს აისახება ენდოთერმული ეფექტით.

ნახ. 1. [Ni(Py)₆]₃(SbS₄)₂(ა), [Zn(Py)₄]₃ (SbS₄)₂ (ბ)

ამ დროს მასის კლება შეადგენს 22,07%-ს, რაც შეესაბამება 6 მოლი პირიდინის მოწყვეტას (თეორიული – 22,59%). თერმოლიზის მეორე ეტაპი მიმდინარეობს 190 - 340°C ტემპერატურულ ინტერვალში. ამ ინტერვალში ნიმუშის მასა მცირდება 20,77%-ით, რაც გამოწვეულია შემდეგი 6 მოლი ლიგანდის მოწყვეტით (თეორიული 22,59%). თერმოლიზის მესამე ეტაპი მიმდინარეობს 390 – 590°C-ზე.

აქ მასის კლება შეადგენს 24,27%-ს, ეს შეესაბამება დარჩენილი ლიგანდისა და 2 მოლი გოგირდის მოწყვეტას (თეორიულად – 25,62%). DTA მრუდზე შეინიშნება ეგზოთერმული პიკი, 525°C-ზე. ამ პროცესის შემდეგ მასის კლება შეადგენს 2, 59%-ს, ეს შესაბამისია 1 მოლი გოგირდის მოცილებისა (თეორიულად 1,53%). შემოთქმულიდან გამოდინარე ნიკელის(II) ტეტრათიოანთიმონატების(V) პირიდინატის თერმოლიზის სავარაუდო სქემა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვადგინოთ:



ნიმუშის შემდეგი თერმოლიზი მასის კლებით ნაკლებად მიმდინარეობს. ნახ. 1ბ ასახავს $[\text{Zn(Py)}_4]_3(\text{SbS}_4)_2$ -ის თერმოლიზის რომელიც მიმდინარეობს საკმაოდ ახლოსა განხილულ თერმოლიზთან.

სინთეზირებული ნაერთების კვლევა განხორციელდა შემდეგი აპარატურის გამოყენებით:

რენტგენოგრაფიული მონაცემები(დიფრაქტოგრაფიები) მიღებულია DPOH-3M რენტგენულ აპარატზე.

ინფრაწითელი სპექტრები ჩაწერილ იქნა SPECORD-IR75 ტიპის სპექტრომეტრზე. გამოყენებულ იქნა ვაზელინის ზეთში საკვლევი ნიმუშების პოლიკრისტალების დამზადების მეთოდი.

თერმული გამოკვლევები ჩატარდა უნგრული ფირმა MOM-ის წარმოების F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey-ის ტიპის დერივატოგრაფზე Q-1500 [6]. საკვლევი ნიმუშები ხურდებოდა ჰაერის ატმოსფეროში 1000°C-მდე 10⁰/წთ-ში სიჩქარით, სასწორის მგრძობიარობა 250 μv, DTG – 500 μv. ეტალონური ნივთიერება კორუნდი. ექსპერიმენტი ტარდებოდა 0,3 მლ ტევადობის ცილინდრული ფორმის პლატინის ტიგელში, ნიმუშის მასა 300 მგ.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ხელაშვილი გ.კ. d-მეტალთა მონოთიოარსენატები და მათი კოორდინაციული ნაერთები აზოტშემცველ ლიგანდებთან. სინთეზი და გამოკვლევა.დის. ქიმ. მეცნ. კანდ. თბილისი, 1998.
2. დიდბარიძე ი.ს. ტეტრათიოლარიშხანმუკავას დ-მეტალთა მარილები და მათი კოორდინაციული ნაერთები მონო- და ბიდენტატურ აზოტშემცველ ლიგანდებთან. დის. ქიმ. მეცნ. კანდ. თბილისი, 1998.
3. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул, 1963.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1966.
5. Линсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Москва: Мир, 1972, т. 2.
6. თ.მაჩალაძე. თერმული ანალიზი. თბილისი: საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2006.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COORDINATIVE COMPOUNDS OF Zn, Cd(II), AND Ni (II) TETRATHIOANTHIMONATES(V) WITH PYRIDINE

Madona Samkharadze
Akaki Tsereteli State University

SUMMARY

Pyridin complexes of Zn, Cd(II), Ni(II) tetrathioantimonate(V) with the general formula $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n]_3(\text{SbS}_4)_2$ were synthesized. The composition and structure of the synthesized complexes have been determined by chemical analysis, X-ray diffraction patterns, IR spectroscopy and thermogravimetry.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕТРАТИОАНТИМОНАТОВ(V) Zn, Cd(II), Ni(II) С ПИРИДИНОМ

М.Г.Самхарадзе
Государственный университет А.Церетели

РЕЗЮМЕ

Синтезированы координационные соединения тетратиоантимонатов(V) Zn, Cd(II), Ni(II) с пиридином. Разработаны оптимальные условия их синтеза. Исследование полученных комплексов проведено методами рентгенометрии, ИК-спектров поглощения и термогравиметрии. Установлены, способы координирования органических лигандов – пиридина с центральными ионами.

კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია

ტორფის ხელატურ-ჰუმატური კომპლექსის სინთეზი

ლეილა ჯაფარიძე, ეთერ სალუქვაძე, ციალა გაბელია, სპარტაკ უროტაძე

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ჩატარებულია ტორფის თერმოდესტრუქცია რბილ, კავიტაციურ რეჟიმში. თერმოდესტრუქციის პროლექტში შემავალი კომპონენტების კომპლექსწარმოქმნის უნარის შესწავლა განხორციელდა ქალაქის ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით. თერმოდესტრუქციის პროლექტებისა და რკინის (II) კარბონატის ურთიერთმოქმედებით სინთეზირებულია ტორფის ხელატურ-ჰუმატური ნაერთი. ნაერთი, როგორც მცენარის ზრდის სტიმულატორი ლაბორატორიულ პირობებში გამოცდილია სხვადასხვა მცენარეულ კულტურებზე.

ტორფი ჰუმატების სახით შეიცავს მცენარის ნორმალური ზრდა-განვითარებისა და მოსავლიანობის ამძღვრებისათვის აუცილებელ თითქმის ყველა საკვებ ნივთიერებას, მაგრამ ბუნებრივ მდგომარეობაში ის მაინც არ წარმოადგენს სასუქს – ჰუმატები მასში შედის მცენარისათვის ძნელად ათვისებადი, უხსნადი სახით. ეკოლოგიურად სუფთა, რენტაბელური ტექნოლოგიის ზრდის სტიმულატორების მისაღებად აუცილებელია ტორფის სპეციალური დამუშავება-აქტივიზაცია უხსნადი ჰუმატების ხსნად ფორმაში გადაყვანის მიზნით [1,2], აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ბიოლოგიურად აქტიური, ხსნადი ჰუმატები მონაწილეობას ღებულობენ უჯრედში მიმდინარე ნივთიერებათა ცვლის პროცესში, არეგულირებენ მინერალური სასუქების ათვისებას, ამძღვრებენ მცენარის ამტანობას გვალვისა და აზოტის კონცენტრაციის მიმართ [2].

სამუშაოს მიზანს შეადგენდა:

- ტორფის რბილ, კავიტაციურ რეჟიმში დესტრუქციის საშუალებით მალაქტოლექტული უხსნადი ჰუმატების დახლეჩა დაბალმოლეკულურ, ხსნად კომპონენტებად.
- დესტრუქტურირებულ ტორფში შემავალი ხსნადი კომპონენტების კომპლექსწარმოქმნის უნარის პირველადი შეფასება ქალაქის ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით (მათი გამოყოფის გარეშე).
- ხსნადი, კომპლექსწარმოქმნელი ჰუმატებისა და რკინის (II) მარილის ურთიერთმოქმედებით მდგრადი ხელატური ტიპის ნაერთის სინთეზი, რომელიც დეფიციტურ მიკროელემენტს – რკინას შეიცავს შიდაკომპლექსური ფორმით, მცენარისათვის ხელმისაწვდომი, არატოქსიური სახით.
- მიღებული ხელატურ-ჰუმატური სტიმულატორის ხსნარებით სხვადასხვა მცენარეული კულტურების თესლის დამუშავების და დათესვის შედეგად მიღებული ნარგავების აღმოცენებისა და ვეგეტაციის პროცესზე დაკვირვება (ლაბორატორიულ პირობებში).

კვლევა ჩატარდა ფოთის ადგილმდებარეობის ტორფზე (pH =7,5, სინესტე 17,60%), რომელიც გაფხვიერებისა და გაცრის შემდეგ დამუშავდა NaOH-ის 10%-იანი ხსნარით და დადისპერგირდა ულტრაბერით დისპერგატორზე 22 კვტერცის სიხშირის პირობებში. დისპერგაციის ხანგრძლივობა შეადგენდა 5-6წთ, ტემპერატურა 60-65°C. მიღებულ მასას ინტენსიური მორევის პირობებში ემატებოდა 50% H₂O₂, შემდეგ კი ტარდებოდა ხსნადი ჰუმატების ექსტრაქცია ცხელი წყლით.

ტორფის დესტრუქციით მიღებული ხსნადი ჰუმატების ნარევის კომპონენტების ხელატური კომპლექსწარმოქმნის უნარის შეფასება ჩატარდა ქალაქის ქრომატოგრაფიის (ალმაგალი) მეთოდის საშუალებით [3]. მეთოდს საფუძვლად უდევს ზოგიერთი პოლიფუნქციონალური ნაერთის უნარი, წარმოქმნას ტუტე არეში წყალში კარგად ხსნადი, ანიონური კომპლექსები. კომპლექსების ხსნარებში ლითონის თავისუფალი იონების კონცენტრაცია იმდენად მცირეა, რომ ისინი ჰიდროქსიდების სახით (ტუტე არეში) არ ილექებიან. ქრომატოგრაფიული ქალაქი მასზე დატანილი ჰუმატების ხსნარით ჩაშვებული იყო წინასწარ შერჩეული გამხსნელების სისტემაში – (ნ-ბუთანოლი : პირიდინი : ძმარმჟავა : წყალი = 9 : 6 : 1,3 : 7,2), ჰუმატების და რკინის ურთიერთმოქმედება მიმდინარეობს ქალაქზე,

ამისათვის ქრომატოგრამას ემსხურებოდა რკინის (II) ქლორიდის, შემდეგ კი ტუტის ხსნარები, ირეცხებოდა, მუშავდებოდა შემჟავებული სისხლის ყვითელი მარილის ხსნარით, რომელიც რკინის იონებთან იძლევა შესაბამის ლურჯ შეფერვას. გარეცხვისა და გაშრობის შემდეგ მიიღებოდა ქრომატოგრამები, რომლებზედაც ცისფერ ფონზე ხსნადი კომპლექსების პოზიცია (მათი გამორეცხვის შედეგად) ფიქსირდებოდა უფერული თეთრი ლაქების სახით. ჩვენს შემთხვევაში ამ წესით დამუშავებულ ქრომატოგრამაზე მიღებული იყო ერთი წაგრძელებული თეთრი ლაქა. კომპონენტების დაყოფის მიზნით ქრომატოგრამაზე გამოიჭრა კომპლექსწარმოქმნელი ფაზის არე (გამორეცხვის გარეშე), წყლით ექსტრაქციისა და ვაკუუმ ამაორთქლებელზე ($40-45^{\circ}\text{C}$) დაკონცენტრირებისა და ზემოთაღწერილი პროცედურის განმეორების შემდეგ ქრომატოგრამაზე დაფიქსირდა კომპლექსწარმოქმნელი ექვსი კომპონენტი, რომელთა R_f -ის (კომპონენტის გადაადგილების მანძილის ფარდობა გამხსნელის ძვრადობის მიმართ), მნიშვნელობები მოტანილია ცხრილის სახით.

ცხრილი 1. დესტრუქტურირებული ტორფის კომპლექსწარმოქმნელი კომპონენტების R_f -ის მნიშვნელობები

№	გამხსნელის ძვრადობა	ნივთიერების ძვრადობა	R_f
1.	24,3	10,5	0,43
2.	24,3	8,8	0,36
3.	24,3	6,6	0,29
4.	24,3	5,8	0,24
5.	24,3	4,5	0,18
6.	24,3	0	0

კვლევის შემდეგ საფეხურზე დადასტურებული ხელაჭწარმოქმნის უნარის მქონე ხსნადი ჰუმატების გაცხელებულ ხსნარს ემატებოდა რკინის (II) კარბონატი, რეაქცია აქაფებით მიმდინარეობს (გამოიყოფა CO_2), რეაქციის დამთავრების შემდეგ ნარევი იფილტრებოდა, მიიღებოდა მუქი ყავისფერი ხსნარი, რომლის $\text{pH}=3,5-4,0$ ფარგლებშია და შეიცავს $0,28-0,35\text{გ/ლ}$ Fe_2O_3 -ს. ამ გზით მიღებული ხელატურ-ჰუმატური ნაერთი $\text{pH}=1,5-11,0$ ინტერვალში ტუტე და მჟავური ზემოქმედების მიმართ მდგრადობით ხასიათდება. ხსნარის აორთქლების გზით ($70-80^{\circ}\text{C}$) შესაძლებელია მიღებული იქნას ნივთიერება ყავისფერი, წყალში კარგად ხსნადი, მშრალი, კრისტალური სახით.

სინთეზირებული რკინაშემცველი ხელატურ-ჰუმატური ნაერთი, როგორც ზრდის სტიმულატორი ლაბორატორიულ პირობებში გამოცდილი იყო სხვადასხვა მცენარეულ კულტურაზე (პომიდორი, წიწაკა, ბადრიჯანი). მცენარეების თესლი დამუშავდა ხელატის სხვადასხვა კონცენტრაციის (0,5; 1,0; 1,5; 2%) ხსნარებით 24სთ განმავლობაში. დაკვირვებამ აჩვენა, რომ საკონტროლო ნიმუშთან შედარებით ჩითილების აღმოცენებისა და კვებულების პროცესი დაჩქარებულია, ისინი თითქმის ორჯერ უფრო განვითარებული ვარჯით და ფოთლოვანი სისტემით ხასიათდებიან, ამასთან ყველაზე კარგი შედეგი იქნა მიღებული სტიმულატორის 1,0% ხსნარის გამოყენების შემთხვევაში.

ამგვარად პირველადი დაკვირვების საფუძველზე, შეიძლება გამოითქვას ვარაუდი, რომ ტორფის წყალბადის ზეჟანგისა და ულტრაბერითი დესტრუქციით წყალტუტოვან არეში შესაძლებელია მიღებული იქნას მცენარის ზრდის ეფექტური სტიმულატორი, რომელსაც კონცენტრირებული HNO_3 -ით ტორფის თერმოდესტრუქციის გზით მიღებულ ანალოგიურ ნაერთთან შედარებით დამზადების სისწრაფის, ეკოლოგიური უსაფრთხოების დაცვის თვალსაზრისით საგრძნობი უპირატესობა გააჩნია.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Горовая Л.И., Орлов Ф.С., Щепенко О.В. Гуминовые вещества, Киев: Наукова думка, 1995, 304с.
2. Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П. Способ получения органоминеральных удобрений и технологическая линия для его осуществления, Патент Р.Ф. №2296731 Б.И. 2007, №10.
3. М.Е. Шишняшвили, М.И. Гогуадзе, А.Я. Хорлин, Хелаты металлов природных соединений и их применение, Мецниереба, 1974, с. 26-33.

SYNTHESIS OF PEAT CHELATE – HUMATE MIXTURES

Leila Japaridze, Eter Salukvadze, Tsiala Gabelia, Spartak Urotadze

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Peat thermo destruction was conducted within soft, cavitation mode. Thermo destruction product's complex formation ability is confirmed by chromatographic methods of the paper. Through interaction of thermo destruction products and ferrous carbonate is synthesized chelate-humate mixture, which is tested on different cultures within laboratory environment.

СИНТЕЗ ХЕЛАТНО-ГУМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА

Л.К.Джапаридзе, Е.Ш.Салуквадзе, Ц.С.Габелиа, С.Л.Уротадзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

Проведена термодеструкция торфа в мягком, кавитационном режиме. Комплексообразовательная способность компонентов термодеструкции торфа доказана бумажно-хроматографическими исследованиями. Взаимодействием между продуктами термодеструкции торфа и карбонатом железа синтезирован хелатно-гуматный комплекс железа (II), который как стимулятор испытывался в лабораторных условиях.

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАТОВ МЕДИ (II), ЦИНКА И КАДМИЯ С ЛАРУСАНОМ

Г.М.Манвелидзе, Н.А.Майсурадзе

Грузинский технический университет

Нами были синтезированы сульфатные соединения меди (II), цинка и кадмия плохо растворимы в этаноле (ларусан не растворяется в воде), поэтому синтез проводили в водно-спиртовой среде. Координационные соединения получали при смешивании водных растворов сульфатов вышеуказанных соединений металлов и этанольного раствора ларусана в соотношении ($\text{MeSO}_4\text{:Лар}$) 1:1 в случае кадмия, 1:2 в случае цинка и меди (II). Осадок появляется сразу. Его фильтровали, промывали водой, этанолом и высушивали в вакуум-эксикаторе, затем анализировали (табл. 1).

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Лар})_2]\text{SO}_4$ – порошкообразное вещество жёлтого цвета, растворяется в воде, этаноле, ацетоне, эфире, диметилсульфоксиде (ДМСО).

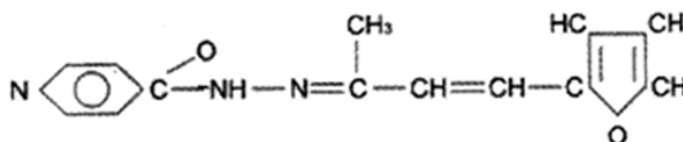
$[\text{ZnSO}_4(\text{Лар})_2]2\text{H}_2\text{O}$ – порошок жёлтого цвета. Растворяется в формамиде (ФА), частично растворяется диметилформамиде (ДМФА), нерастворим в воде, этаноле, ацетоне, эфире, ДМСО.

$[\text{CdSO}_4\text{Лар}(\text{H}_2\text{O})_2]$ – порошок жёлтого цвета. Растворяется в ФА, частично растворяется в ацетоне, этаноле, хлороформе, эфире, нерастворим диметилформамиде.

Таблица 1. Результаты химического анализа координационных соединений меди (II), цинка и кадмия с ларусаном (%)

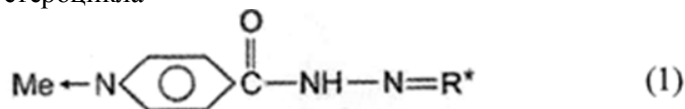
№	Соединение	Металл		Сера		Азот		Углерод		Водород		Температура плавления, °С
1	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Лар})_2]\text{SO}_4$	9,29	8,99	4,65	3,87	12,20	11,80	48,82	48,33	4,08	4,38	148
2	$[\text{ZnSO}_4(\text{Лар})_2]2\text{H}_2\text{O}$	9,23	8,78	4,26	4,02	11,87	11,84	47,75	46,96	4,45	4,55	220
3	$[\text{CdSO}_4\text{Лар}(\text{H}_2\text{O})_2]$	22,49	22,71	6,41	6,25	8,40	8,32	33,64	32,35	2,60	3,20	315

Ларусан-изоникотиноил гидразон фурфураль ацетона

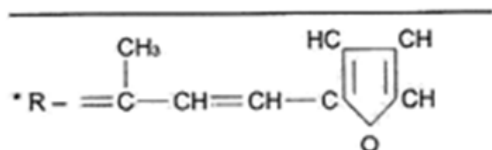
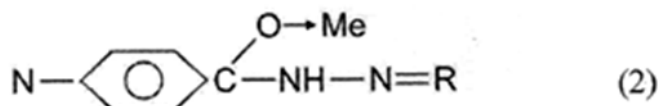


имеет несколько донорных атомов, поэтому он может координироваться с металлами по разному.

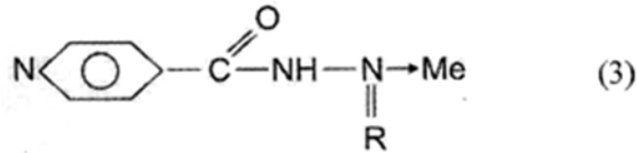
а) через атом азота гетероцикла



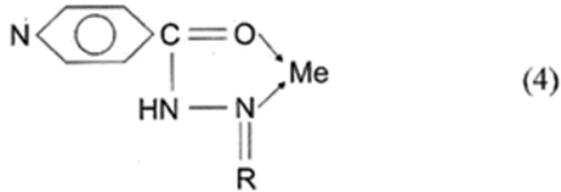
б) атома кислорода карбоксильной группы



г) через третичный атом азота



Во всех этих случаях молекула ларусана монодентатна. Ларусан может проявлять и бидентатную роль координирования с металлами через гидразидную цепь с образованием пятичленного металлоцикла



С целью установления строения координационных соединений выше указанных металлов были рассмотрены их ИК-спектры поглощения, в случае же кадмия – спектры коомбинационного рассеивания (КР, рис. 1).

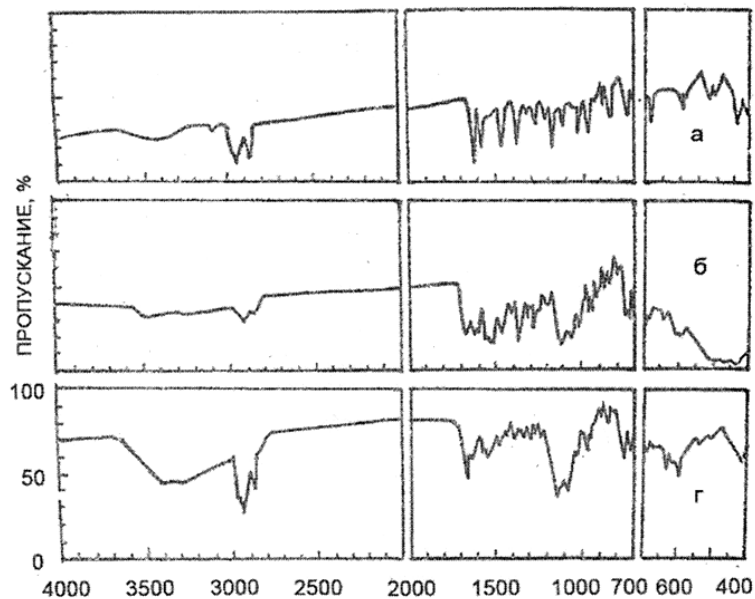


Рис. 1. ИК спектры поглощения в вазелиновом масле: 1) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Лар})_2]\text{SO}_4$; 2) $[\text{ZnSO}_4(\text{Лар})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3) $[\text{CdSO}_4\text{Лар}(\text{H}_2\text{O})_2]$

В ИК-спектре поглощения комплекса меди (II) (рис. 1а) $\nu(\text{CO})$ проявляется около $\sim 1610 \text{ см}^{-1}$, которая понижена на $\sim 35\text{--}40 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $\nu(\text{CO})$ некоординированного лиганда (таблица 2).

Таблица 2. Основные колебательные частоты (см^{-1}) найденные в ИК и КР – спектрах сульфатных координационных соединений меди (II), цинка, кадмия с ларусаном, (п – перегиб, ш – широкая полоса, наиболее интенсивные полосы подчеркнуты)

№	Соединения	νNH	Полосы «Амид»			$\nu_{\text{кольца}}$
1	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Лар})_2]\text{SO}_4$	3080 3400 N(OH)	1630	1540 (п)	1320	1580 1470 1020
2	$[\text{ZnSO}_4(\text{Лар})_2]2\text{H}_2\text{O}$	3240 (ш) 3540 (ш) N(OH)	1684	1530	1322	1630 1612 1580 1022 (п)
3	$[\text{CdSO}_4\text{Лар}(\text{H}_2\text{O})_2]$	3270 3400 (ш)	1670	1542	1322	1630 (ш)
4	КР	$\nu(\text{OH})$	1680 1678	1560	1330	1622 1585 1509 1024

Это обстоятельство указывает на координирование молекул ларусана с медью через атомы кислорода карбонильных групп. Кроме того, в спектре этого соединения около 3080 см^{-1} появляется малоинтенсивная полоса, которая по-видимому, указывает на наличие связи медь – азот иминогрупп. Об этом свидетельствует также отсутствие полосы поглощения в области $\sim 3200\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$, которая присутствует в спектре свободного ларусана. Колебания $\nu_{\text{кольца}}$ в спектре этого соединения не изменяется по сравнению с $\nu_{\text{кольца}}$ некоординированного лиганда, что отрицает наличие связи медь – азот гетероцикла. Таким образом, в комплексе меди молекулы ларусана образуют пятичленные металлоциклы (4).

В ИК-спектрах поглощения комплексов цинка и кадмия (рис. 1 б,г), около 1684 и 1670 см^{-1} (1678 , 1690 см^{-1} в спектре КР) (рис. 2).

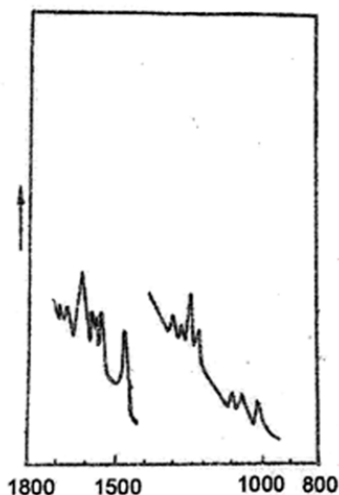


Рис. 2. КР спектр $[\text{CdSO}_4\text{Лар}(\text{H}_2\text{O})_2]$

Соответственно, присутствуют полосы, которые относятся к $\nu(\text{CO})$ некоординированных молекул ларусана. Полосы около 1612 , 1630 см^{-1} в ИК – спектре комплекса цинка и 1630 см^{-1} в ИК- спектре и 1622 см^{-1} в спектре КР, для комплекса кадмия, которые понижены по сравнению с $\nu_{\text{кольца}}$ некоординированного ларусана, по-видимому указывает на координирование ларусана с металлами

через атомы гетероцикла. Наличие плоских полос около 3000 см^{-1} в спектрах комплексов меди и кадмия указывает на существование координированных молекул воды. В спектре комплекса цинка полоса около $\sim 3540\text{ см}^{-1}$ относится к $\nu(\text{OH})$ некоординированных молекул воды.

Сравнивая ИК-спектры поглощения галогенидных, псевдогалогенидных и сульфато-комплексов металлов с ларусаном, можно заметить, что в области $\sim 1100\text{ см}^{-1}$, где обычно лежат полосы поглощения $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$. в спектрах всех исследуемых комплексов присутствуют полосы поглощения. Сложность спектров в этой области обуславливается в основном наличием органического лиганда. Тем не менее в спектрах комплексов цинка и кадмия эти полосы несколько расщеплены, а в спектре меди являются синглетными. То же самое можно сказать и о полосах $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$. В спектре комплекса меди эта полоса синглетна, а в спектрах комплексов цинка и кадмия – расщеплена. Это обстоятельство указывает на существование в комплексах цинка и кадмия мостиковых или бидентатных сульфатных групп.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Х.Х.Хакимов*. Конкурентная координация донорных групп аминокислот, их амидов и гидразидов. Тезисы докладов третьего Всесоюзного совещания по химии координационных соединений. Тбилиси, 1984, с. 218-219.
2. *К.Накамото*. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд. Мир. 1966, с. 45 – 46.
3. Ю.А.Харитонов, Э.И.Дейгман. Инфракрасные спектры поглощения некоторых сульфатных и оксалатных комплексов. Индия, жур. Неорганическая химия. 1965, №10, с. 853 – 857.

სპილენძის (II), თუთიის, კადმიუმის სულფატების კოორდინაციული ნაერთები ლარუსანთან, მათი სინთეზი და იწ-შთანთქმის სპექტრები

გულნარა მანველიძე, ნელი მაისურაძე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ჩვენს მიერ სინთეზირებულია სპილენძის (II), თუთიის და კადმიუმის სულფატების კოორდინაციული ნაერთები ლარუსანთან. იწ-შთანთქმის სპექტრების საშუალებით დადგენილია აღნიშნულ ნაერთებში ლარუსანის კოორდინირება. აღმოჩნდა, რომ თუთიის და კადმიუმის კოორდინაციული ნაერთების შემთხვევაში კოორდინირება ხდება ჰეტეროციკლის აზოტის საშუალებით (1), სპილენძის შემთხვევაში ლარუსანი წარმოქმნის ხუთწევრიან მეტალოციკლს (4).

SYNTHESIS AND IR-SPECTRA OF COORDINATION COMPOUNDS OF Cu(II), Zn AND Cd SULFATES WITH LARUSAN

Gulnara Manvelidze, Neli Maisuradze
Georgian Technical University

SUMMARY

The coordinate compounds of sulphates of copper (II), zinc and cadmium with laranum are synthesized by us. The coordination of above mentioned compounds with laranum is established by IR- spectroscopy. It was detected that in the case of complex compounds of zinc and cadmium the coordination is done by heterocyclic nitrogen (1) and in the case of copper, the laranum produces metal-cyclic compound with five members (4).

ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები

მცენარულ ალკალოიდებთან კიბოსსაწინააღმდეგო ბიოკოორდინაციული ნაერთების სინთეზი, აღნაგობა და თვისებები

თენგიზ წივწივაძე, რევაზ მაჩხოშვილი, ნოდარ ჩიგოვიძე, რევაზ კლდიაშვილი, რევაზ სხილაძე, ვია სულაქველიძე

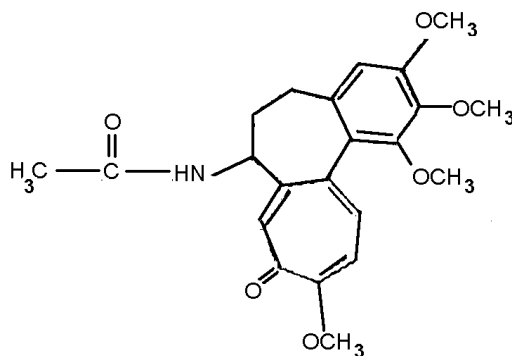
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა კვლევის სამეცნიერო ცენტრი

მცენარული წარმოშობის ალკალოიდ კოლხიციტან ($C_{22}H_{25}NO_6$ – Colchicum) $MX_2Colch nH_2O$ კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II), თუთიისა და კადმიუმის ქლორიდების, ბრომიდების, იოდიდებისა და თიოციანიტების ეთანოლ-წყალხსნარებში ურთიერთქმედებისას კრისტალურ მდგომარეობაში გამოყოფილია 20 ახალი ბიოკოორდინაციული ნაერთი შედგენილობით: $MX_2Colch nH_2O$ $M=Co(II)$, (სადაც, $M = Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, Zn , Cd ; $X = Cl^-$, Br^- , I^- , NCS^- ; Colch – კოლხიციტინი, $n = 1,2,3$). დადგენილია ბიოკოორდინაციული ნაერთების სინთეზის ოპტიმალური პირობები, სპექტრული ანალიზის საფუძველზე შესწავლილია მათი აღნაგობა, ხოლო წინაკლინიკური გამოკვლევებით გამოვლენილია კიბოსსაწინააღმდეგო თვისებები. ამ მიმართულებით მიზანდასახული სამუშაოები ინტენსიურად მიმდინარეობს.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა კვლევის სამეცნიერო ცენტრში ორ ათეულ წელზე მეტია გრძელდება ლითონთა ბიოკოორდინაციული ნაერთების ბუნებრივი და სინთეზური გზით მიღება და შესწავლა [1]. აღნიშნულ პერიოდში, ამ ტიპის სხვა სამუშაოების პარალელურად, ჩვენს მიერ შემუშავებულია მცენარული წარმოშობის ალკალოიდ კოლხიციტან ლითონების ბიოკოორდინაციული ნაერთების სინთეზის რამდენიმე მეთოდი, რომელთაგან ყველა პარამეტრით საუკეთესოდ მიჩნეულ მეთოდით სინთეზირებულია 20 ახალი ბიოკოორდინაციული ნაერთი კოლხიციტან ეთანოლ-წყალხსნარებში.

მოყვითალო-თეთრი ფერის მყარი კრისტალური ალკალოიდი – კოლხიციტინი პირველად მიღებულ იქნა შროშანისებრთა (*Liliaceae*) [2] ოჯახის საშემოდგომო საადრეო ჯიშებიდან (*Colchicum autumnale L.*). აღნიშნული მცენარეებიდან შემდგომ, კოლხიციტან ერთად, გამოყოფილი იქნა კოლხიციტინი (მოლეკულური ფორმულა $C_{21}H_{23}O_6N$) [3,4], გამოქვეყნდა მათი მიღების სამრეწველო პროცესის აღწერა [5]. კოლხიციტინის რაოდენობითი განსაზღვრის მეთოდიკა აღწერილია ბრიტანულ ფარმაკოპეაში (1932წ.), ხოლო ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური თვისებების კვლევებისადმი მიძღვნილი შრომები საკმაოდაა სამეცნიერო ლიტერატურაში [6-10]. სუფთა ალკალოიდი-კოლხიციტინი ადვილად მიიღება ქრომატოგრაფიული მეთოდით [11].

წყალხსნარებიდან კოლხიციტინი (ნახ. 1) გამოკრისტალდება ტრიპიძრატის, ხოლო ძმარეთანოლური ეთერიდან ნებისმიერი ფორმის კრისტალური ნივთიერების სახით, დნობის ტემპერატურა $155-157^{\circ}C$. ბენზოლშემცველი ხსნარებიდან კოლხიციტინი გამოკრისტალდება 1 მოლ გამხსნელთან ერთად, დნობის ტემპერატურა $140^{\circ}C$.



ნახ. 1. კოლხიციტინის სტრუქტურული ფორმულა $C_{22}H_{25}O_6N$

კოლხიციანი, რომლის მოლური მასაა 399,42, წყლიან სპირტსა და ქლოროფორმს შეერევა ნებისმიერი თანაფარდობით, ხოლო შედარებით მცირედ იხსნება წყალსა და უწყლო სპირტში. იგი ძალიან სუსტი ფუძე თვისებების მატარებელი ალკალოიდია.

როგორც სამკურნალო პრეპარატის, კოლხიციანის ძირითადი თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ იგი ხასიათდება ანტიმიტოტური აქტივობით, ითვლება კარიოკლასტიკურ შხამად და აქვს განსაკუთრებული უნარი დაამუხრუჭოს ავთვისებიანი ქსოვილების (უჯრედების) გამრავლება და ზრდა-განვითარება. კოლხიციანი თრგუნავს აგრეთვე, ლეიკო- და ლიმფობოზს. კიბოს სიმსივნით დაავადებულ კანზე მალამოს წასმისას ხდება ავთვისებიანი უჯრედების დაზიანება-დაშლა.

კოლხიციანის კოლხამინთან და სარკოლიზინთან ერთად კომბინაციაში პერორალური მიღებისას შეიმჩნევა დადებითი ეფექტი საყლაპავი მილის კიბოთი დაავადების მკურნალობის დროს. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მათი ნახავის ეფექტურობა კუჭის თავზე (კერძოდ, საყლაპავ მილში გადასასვლელთან) არსებული ავთვისებიანი სიმსივნის შემთხვევაში, რომელიც არ ექვემდებარება ოპერატიულ მკურნალობას.

როგორც კოლხიციანის გრაფიკული ფორმულიდან ჩანს, მისი მოლეკულა შეიცავს ჟანგბადის 6 და აზოტის 1 ატომს, რომლებსაც, უნარი აქვთ წარმოქმნან ქიმიური ბმები კომპლექსწარმოქმნელ ლითონთა ატომებთან. ამავე დროს, ორი კარბონილის ჯგუფის ორი ჟანგბადისა და ამინოჯგუფის აზოტის ატომების სივრცითი განლაგება ისეთია, რომ ისინი ხელს უწყობენ ლითონციკლების წარმოქმნას და სტრუქტურის სტაბილიზაციას.

ნაშრომში შეძლებისდაგვარად მოკლედ, მაგრამ მკაფიოდ და აღსაქმელად მარტივი ფორმით წარმოდგენილია კოლხიციანთან ზოგიერთი ბიოაქტიური ლითონის – კობალტი, ნიკელი, სპილენძი, თუთია, კადმიუმი და სხვა ბიოკოორდინაციული ნაერთის მიზანმიმართული სინთეზის, სინთეზირებული კომპლექსნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების, შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრებისა და აგრეთვე, ზოგიერთი ფიზიოლოგიური თვისების პირველადი (წინაკლინიკური) კვლევის შედეგები.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ჩატარებულმა სინთეზურმა სამუშაოებმა გვიჩვენა, რომ ლითონების შესაბამისი მარილებისა (ქლორიდები, ბრომიდები, იოდიდები, თიოციანატები) და კოლხიციანის (მოლური თანაფარდობა ლითონის მარილი : ლიგანდი 1:2 და 1:3) ეთანოლ-წყალხსნარებში რეაქციებისას ყოველთვის წარმოიქმნება კომპლექსნაერთი, რომელიც შეიცავს კოლხიციანის ერთ მოლეკულას ლითონის ერთ იონზე. აქედან გამომდინარე, კომპლექსწარმოქმნის შემდგომი რეაქციები მიზანდასახულად ჩატარდა მორეაგირე ნივთიერებათა კომპონენტების 1:1 თანაფარდობით.

ლითონების – Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd-ის მარილთა ქლორიდების, ბრომიდების, იოდიდებისა და თიოციანატების წყალხსნარებს ემატებოდა კოლხიციანის ცხელი ეთანოლ-წყალხსნარი, მოლური თანაფარდობა 1:1. შესაბამისი ხსნარების ურთიერთშერევა ხდებოდა მაგნიტური სარეველით და ცხელდებოდა წყლის აბაზანაზე დაახლოებით 3-4 საათის განმავლობაში. ხსნარების წყალბადური მაჩვენებლის (pH) მნიშვნელობა ექსპერიმენტის ფარგლებში არ იცვლებოდა და შეადგენდა დაახლოებით 6-7 (სუსტი მჟავურ-ნეიტრალური არე). ნალექის გამოყოფა არ შეიმჩნეოდა, ამიტომ მათ ვაყოვნებდით კრისტალიზატორებში. რამდენიმე დღე-ღამის შემდეგ კრისტალების სახით გამოყოფილ კომპლექსნაერთებს ვაცალკევებდით ხსნარებისაგან და ჩავრეცხავდით ეთანოლ-წყალხსნარით, ვაშრობდით ჰაერზე და ვაანალიზებდით. თუთიისა და კადმიუმის კომპლექსნაერთთა შემთხვევაში გამოიყოფოდა წებოსმაგვარი მასა, რომელსაც ვუმატებდით მცირე რაოდენობით აბსოლუტურ სპირტს და ხანგრძლივად ვსრესდით მინის წკირით. გარკვეული დროის შემდეგ (20-30 წთ) წებოსმაგვარი მასა მთლიანად გადადიოდა ფხვნილში, რომელსაც ვფილტრავდით, ჩავრეცხავდით ეთერით, ვაშრობდით ჰაერზე და ვაანალიზებდით.

სინთეზირებული კომპლექსნაერთების ქიმიური ანალიზის შედეგები და ზოგიერთი სხვა თვისება მოცემულია ცხრილში 1.

სინთეზირებული ბიოკომპლექსნაერთები წარმოადგენს წვრილკრისტალურ ან ფხვნილისებურ სხვადასხვა შეფერილობის ნივთიერებებს, რომლებიც დნება ან იშლება განსაზღვრულ ტემპერატურებზე. ყველა სინთეზირებული ნივთიერება ცუდად იხსნება წყალში, კარგად ხსნადია – ეთანოლსა და აცეტონში.

ცხრილი 1. კოლხიციბინთან ლითონების კოორდინაციული ნაერთების ქიმიური ანალიზის შედეგები და ზოგერთი სხვა თვისება

კომპლექსნაერთი	ნაპოვნია, %				გამოთვლილი, %				t _{მფ.} °C	შეფერხილობა		
	M	Hal ს.ს	C	N	H	M	Hal ს.ს	C			N	H
1. NiCl ₂ ·Colch·3H ₂ O	10,46	11,2	45,72	2,73	5,80	10,06	10,85	45,31	2,40	5,02	267	მოყვითალო
2. NiBr ₂ ·Colch·2H ₂ O	9,12	24,83	40,81	2,68	4,71	8,97	24,43	40,37	2,14	4,43	257	შურაფერი
3. NiI ₂ ·Colch·2H ₂ O	8,10	34,21	35,98	2,18	4,55	7,84	33,93	35,27	1,87	3,87	252	შუბი წითელი
4. Ni(NCS) ₂ ·Colch·H ₂ O	10,19	11,98	49,23	7,33	5,23	9,91	11,72	48,66	7,11	4,60	260	შუბი ყავისფერი
5. CoCl ₂ ·Colch·3H ₂ O	10,21	12,25	45,80	2,52	5,82	10,01	12,15	45,60	2,40	5,35	253	შუბი ლურჯი
6. CoBr ₂ ·Colch·2H ₂ O	9,44	24,80	40,72	2,57	4,68	9,00	24,42	40,35	2,14	4,38	248	მოდისფერი ლურჯი
7. CoI ₂ ·Colch·2H ₂ O	8,38	34,38	35,69	2,24	4,47	7,87	33,92	35,28	1,89	3,84	252	ლურჯი
8. Co(NCS) ₂ ·Colch·H ₂ O	10,28	11,34	4,96	6,81	5,31	9,94	10,88	48,64	7,09	4,60	250	შუბი ლურჯი
9. CuCl ₂ ·Colch·2H ₂ O	11,44	12,85	46,90	2,77	5,61	11,14	12,44	46,36	2,46	4,78	165	ლა მწვანე
10. CuBr ₂ ·Colch·2H ₂ O	10,08	24,55	40,47	2,48	4,82	9,64	24,25	40,07	1,81	4,40	168	შუბი მწვანე
11. CuI ₂ ·Colch·3H ₂ O	8,54	33,52	34,66	2,19	4,65	8,24	32,92	34,25	7,03	4,02	173	ცისფერი
12. Cu(NCS) ₂ ·Colch·H ₂ O	10,96	11,08	48,68	7,53	5,70	10,64	10,72	48,24		5,19	169	ლურჯი
13. ZnCl ₂ ·Colch·3H ₂ O	11,30	12,52	45,43	2,68	4,74	11,08	12,02	44,80	2,37	5,26	196	რუხი
14. ZnBr ₂ ·Colch·2H ₂ O	10,36	24,58	40,54	2,51	4,78	9,89	24,18	39,96	2,11	4,38	187	ლა ყვითელი
15. ZnI ₂ ·Colch·3H ₂ O	8,76	33,32	34,56	2,40	4,51	8,46	32,84	34,16	1,81	4,01	190	ყვითელი
16. Zn(NCS) ₂ ·Colch·H ₂ O	11,25	10,97	48,57	7,37	5,89	10,92	10,68	48,12	7,01	4,50	265	მოყვითალო
17. CdCl ₂ ·Colch·2H ₂ O	18,46	11,78	42,96	2,72	4,98	18,16	11,46	42,66	2,26	4,68	271	ლა ყვითელი
18. CdBr ₂ ·Colch·3H ₂ O	15,75	22,52	36,79	2,40	4,77	15,49	22,02	36,38	1,92	4,27	266	ყავისფერი
19. CdI ₂ ·Colch·3H ₂ O	13,96	21,44	32,65	2,20	4,12	13,71	30,96	32,21	1,70	3,78	274	შუბი მურაფერი
20. Cd(NCS) ₂ ·Colch·H ₂ O	17,77	10,52	45,14	7,79	4,87	17,40	9,90	48,66	7,11	4,22	245	მოყვითალო

სინთეზირებული ბიოკომპლექსნაერთების აღნაგობის კვლევა სპექტრული მეთოდით

შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების რეგისტრირება ხდებოდა გერმანული წარმოების სპექტროფოტომეტრზე UR-20, 400-4000სმ⁻¹ ფარგლებში და „პერკინ-ელმერ-180“-ზე. გამოიყენებოდა ნიმუშების გასრესვის მეთოდიკა KBr-ით და ვაზელინით.

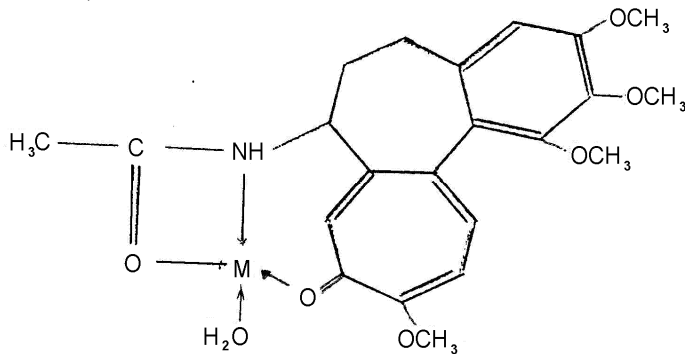
სინთეზირებული კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლით და მიღებული მონაცემების თავისუფალი (არაკოორდინირებული) კოლხიცილის სპექტრთან შედარებით დადგენილია, რომ კობალტის, ნიკელის, თუთიის და კადმიუმის ჰალოგენიდების (ქლორი, ბრომი, იოდი), კომპლექსებში ორგანული ლიგანდის – კოლხიცილის მოლეკულები ასრულებს ტრიდენტატურ – ციკლური ლიგანდის ფუნქციას, კოორდინირდება ზემოაღნიშნულ კომპლექსწარმოქმნელ ლითონებთან კარბონილთა ჯგუფების ჟანგბადატომებითა და ამიდური ჯგუფის აზოტის ატომის მეშვეობით. აღნიშნულის დასტურია, თავისუფალი (არაკოორდინირებული) კოლხიცილის შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში უპირატესად C=O ჯგუფის შესაბამისი სავალენტო რხევების ν(CO) სიხშირეთა 1660სმ⁻¹ გადანაცვლება კობალტის, ნიკელის, სპილენძის, თუთიისა და კადმიუმის ქლორიდული კომპლექსნაერთების სპექტრების შესაბამის რხევათა სიხშირეების გრძელტალღიან უბანში 1600სმ⁻¹ (ცხრილი 2), ე.ი. რხევათა სიხშირეების შემცირება შეადგენს 60სმ⁻¹, რაც აშკარად მიანიშნებს M←O=C ღონორულ-აქცეპტორული ანუ კოორდინაციული ბმების წარმოქმნაზე.

ცხრილი 2. ზოგიერთი რხევის სიხშირე (სმ⁻¹) და მათი მიკუთვნება კოლხიცილის შემცველ ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში

მიკუთვნება	CuCl ₂ Colch ₂ ·2H ₂ O	ZnCl ₂ Colch ₂ ·3H ₂ O	NiCl ₂ Colch ₂ ·3H ₂ O	Zn(NCS) ₂ Colch ₂ ·H ₂ O	Cd(NCS) ₂ Colch ₂ ·H ₂ O	Co(NCS) ₂ Colch ₂ ·H ₂ O	Ni(NCS) ₂ Colch ₂ ·H ₂ O
ν(OH), ν(NH)	≈3300	≈3440	≈3386 3263	3425 3278	3448	3420 3286	3417 3302
N(CH), ν(CH ₃)	2939 2840	3020 2939 2858	3050 2930 2854	≈3010 2939 2846	3054 2939 2846	2924 2854	3000 2939 2854
N(CN) _{NCS} ⁻	–	–	–	≈2075	2075	2067	2106 2160
N(C=O)	≈1601	1600	1600	1658	1658	1660	1658
N(CC) _{ბირთვის}	1590	1584	1589	1589	1589	1589	1589
δ _{as} (CH ₃)	1450	1442	1448	1457	1458	1458	1450
δ _s (CH ₃)	1392?	1385	1380	1396 (1350)	1396 (1350)	1386	1380
ν(C–O)	1257	1250	≈1253	1257	1252	1257	1250
ν(MN)	509 456	≈510 489?	≈504 ≈460	509 486	532? 486	509 424	≈500 445

მეორე მხრივ, ამინოჯგუფის NH-ის სავალენტო რხევის სიხშირე ν(NH), რომელიც დაფიქსირებულია თავისუფალი (არაკოორდინირებული) კოლხიცილის მოლეკულის ინფრაწითელი სპექტრის 3240სმ⁻¹ უბანში, სინთეზირებული კომპლექსნაერთების სპექტრებში შემცირებულია 3100-3140სმ⁻¹-მდე, რაც დასტურია იმისა, რომ აღნიშნულ კომპლექსებში ადგილი აქვს M←NH კოორდინაციული ბმების არსებობას.

საბოლოოდ შეიძლება ითქვას, რომ სინთეზირებული კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლის საფუძველზე დადასტურებულია, რომ კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II), თუთიისა და კადმიუმის ნაერთებში კოლხიციანის მოლეკულა არის ტრიდენტატური ლიგანდი – ორი კარბონილის ჯგუფის (2CO) ორი ჟანგბადისა და ამიდური ჯგუფის (-NH) აზოტის ატომებით და, შესაბამისად, 4- და 7-წევრიანი ლითონოციკლების წარმოქმნით (ნახაზი 2).



ნახ. 2. კოლხიციანის 4- და 7-წევრიანი ლითონოციკლები ჰალიდურ ბიოკომპლექს-ნაერთებში $[MColchH_2O]X_2 \cdot (n-1)H_2O$ (სადაც, $M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd; X = Cl^-, Br^-, I^-; Colch$ – კოლხიციანი, $n = 2,3$)

სრულიად განსხვავებული მდგომარეობაა კოლხიციანთან კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II), თუთიისა და კადმიუმის თიოციანატური კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში, სადაც ინტენსიური ზოლები შესაბამისობაშია კარბონილის ჯგუფის (C=O) სავალენტო რხევის სიხშირესთან $\nu(CO) \approx 1658 \text{ cm}^{-1}$ მაშინ, როდესაც თავისუფალი (არაკოორდინირებული) კოლხიციანის შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში კარბონილთა ჯგუფების (C=O) შესაბამის სავალენტო რხევათა სიხშირეებიც $\nu(C=O)$ თითქმის იმავე ფარგლებშია $\approx 1660 \text{ cm}^{-1}$. ზემოაღნიშნული ამკარად მიგვანიშნებს, რომ კომპლექსწარმოქმნელ ლითონთა ატომებთან თიოციანიტურ ნაერთებში კოლხიციანის 7-წევრიანი კარბონილური ჯგუფით კოორდინაცია გამოირიცხვება.

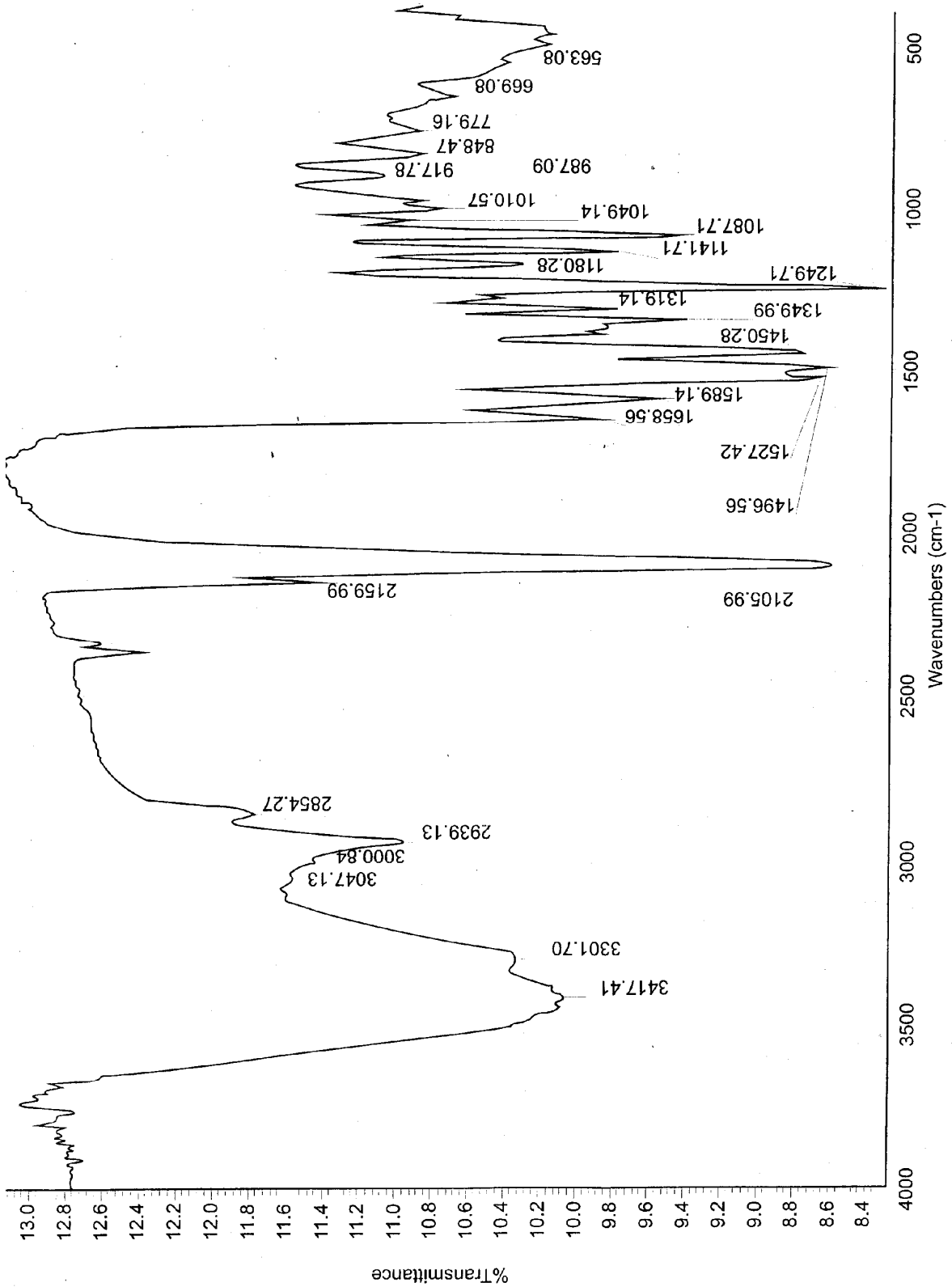
საკვლევი კომპლექსების ინფრაწითელ სპექტრებში ისევე, როგორც კოლხიციანთან ლითონთა ჰალოგენიდების კომპლექსნაერთთა შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში, ამინოჯგუფის შთანთქმის ზოლები $\nu(NH)$ გადანაცვლებულია გრძელტალღიან უბანში $\approx 90-150 \text{ cm}^{-1}$ -ით, თავისუფალი კოლხიციანის შთანთქმის სპექტრის შესაბამის ზოლთან შედარებით ($\approx 3240 \text{ cm}^{-1}$), რაც მიანიშნებს ლითონ-აზოტის ($M \leftarrow NH$) კოორდინაციული ბმის არსებობაზე. თიოციანატური კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში დაფიქსირებულია შთანთქმის ზოლები, რომლებიც შესაბამისობაშია კოლხიციანის 4-წევრიანი ლითონციკლის კარბონილის (C=O) ჯგუფის შესაბამის რხევის სიხშირე $\nu(CO)$ -თან ($\approx 1590-1601 \text{ cm}^{-1}$), ე.ი. შემცირებულია $\approx 50-60 \text{ cm}^{-1}$. სავალენტო რხევის სიხშირის აღნიშნული შემცირება მიანიშნებს ამ კარბონილური ჯგუფის ჟანგბადის ატომით ლითონთა კომპლექსწარმოქმნელ ატომებთან მისი კოორდინაციის შესახებ.

ცხრილში 2 მოცემულია რხევათა სიხშირის ზოგიერთი მიკუთვნება, რომლებიც ნაპოვნია სინთეზირებულ ბიოკომპლექსნაერთთა ინფრაწითელ სპექტრებში და სრულ შესაბამისობაშია სხვა მეცნიერ-მკვლევართა ნაშრომებში მოტანილ ანალოგიურ მონაცემებთან [12-14].

კომპლექსნაერთების $M(NCS)_2Colch \cdot H_2O$ (სადაც, $M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd; Colch$ – კოლხიციანი) შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში NCS^- ჯგუფის $\nu(CN)$ -ს შეესაბამება ძლიერი ინტენსიური შთანთქმის ზოლი $\approx 2075-2106 \text{ cm}^{-1}$ უბანში. აღნიშნულ კომპლექსნაერთთა შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში ასევე ნაპოვნია რხევების სიხშირეთა ზოლები $780-800 \text{ cm}^{-1}$ ფარგლებში, რომლებიც შესაბამისობაშია $\nu(CS)$ -ჯგუფის რხევის სიხშირესთან. ეს მონაცემები დასტურია იმისა, რომ თიოციანატო NCS^- -ჯგუფები უშუალოდ კოორდინირებულია კომპლექსწარმოქმნელ ლითონთა ატომებთან აზოტის ატომთა მეშვეობით (ნახ. 4), ე.ი. ხორციელდება იზოთიოციანატური სტრუქტურა $M \leftarrow NCS$.

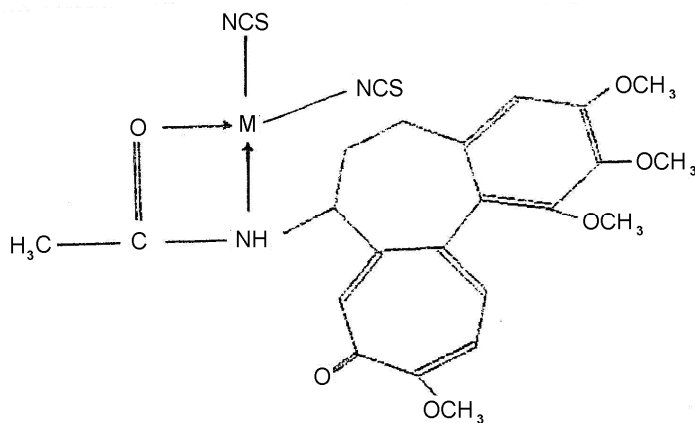
ამრიგად, შეიძლება ითქვას, რომ კოლხიციანთან ლითონების თიოციანატოკომპლექსებში მისი მოლეკულები გამოდის ბიდენტატურ-ციკლური (4-წევრიანი ციკლი), ხოლო NCS^- -აცილოჯგუფები შიგასფერული იზოთიოციანატური ლიგანდების როლში ტეტრაედრული ან ბრტყელ-კვადრატული კონფიგურაციით კომპლექსწარმოქმნელ ატომთა გარშემო. ამავე ბიოკომპლექსნაერთებში წყლის მოლეკულების შიგაკოორდინაციულ სფეროში განლაგების შემთხვევაში, რომლის ნიშნები ინფრაწითელ

სპექტრთან იკვეთება (იხ. ნახ. 3, რხევის სიხშირე $\nu(\text{OH}) \approx 3001\text{-}3417\text{cm}^{-1}$) მოსალოდნელია ოქტაედრული კოორდინაციის გაფორმება. ამჟამად მიმდინარეებს შესაბამის ბიოკომპლექსნაერთთა მონოკრისტალების მიღება და სრული რენტგენსტრუქტურული გამკვლევის ჩატარება, სპექტრული კვლევებით მიღებული მონაცემების გადასამოწმებლად.



ნახ. 3. ბიოკომპლექსნაერთის [Co(NCS)₂Colch]H₂O შთანქმის ინფრაწითელი სპექტრი

წინაკლინიკური პირველი კვლევის მიხედვით სინთეზირებული ბიოკომპლექსნაერთები კოლხინთან იწვევს ავთვისებიან სიმსივნეთა გარკვეულ რეგრესს თავებში და დიდი ალბათობაა იმისა, რომ ისინი დადებით გავლენას მოახდენენ სხვადასხვა სახის სიმსივნურ წარმონაქმნთა მკურნალობისას ძაღლებში. ჩვენს ხელთ არსებული მონაცემები სრულიად საკმარისია იმისათვის, რომ გაგრძელდეს როგორც თეორიული, ასევე ექსპერიმენტული მიზანმიმართული კვლევები, რამეთუ ალკალოიდთა და მის შემცველ ბიოკოორდინაციულ ნაერთთა გავლენის შესწავლა უჯრედული დაყოფის პროცესზე არ არის სპეციფიკური სიმსივნეთა უჯრედთათვის და, რომ ალკალოიდთა რაოდენობითი გადიდება აუცილებელი პირობაა დადებითი ეფექტის მოსახდენად, სიმსივნეთა ზრდის შესაჩერებლად (რაც აახლოებს კიდევ ლეტალურ დოზას).



ნახ. 2. კოლხინთან იზოთიოციანატური ბიოკომპლექსნაერთების $[M(NCS)_2Colch]H_2O$ (სადაც, $M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd$; Colch – კოლხინი) აღნაგობა იწ-სპექტრული მონაცემების საფუძველზე

ამ თვალსაზრისით წინაკლინიკური (in vitro) მონაცემები დამაიმედებელია, კერძოდ, ვირთხის ღვიძლის მიტოზზე ჩატარებული ექსპერიმენტის მიხედვით კობალტის ბიოკომპლექსნაერთის 10 მკ დოზის დროს მთლიანად იშლება უჯრედის ბირთვი, მაშინ, როდესაც 1 მკ დოზა თითქმის არ ახდენდა გავლენას უჯრედული დაყოფის პროცესზე.

მთლიანობაში, შეიძლება ითქვას, რომ ჩვენს მიერ შესრულებული ექსპერიმენტულ-თეორიული სახის სამუშაოების პირველ ეტაპზე მიღებულია საკმარისი კარგი შედეგები: ზოგიერთი ბიოლითონის მარილისა (ქლორიდი, ბრომიდი, იოდიდი, თიოციანატი) და ალკალოიდ კოლხინის ეთანოლ-წყალხსნარებიდან კრისტალურ მდგომარეობაში მიღებულია 20 ახალი (საწყის ეტაპზე 7, ხოლო შემდგომ 13) ბიოკოორდინაციული ნაერთი, დადგენილია მათი სინთეზის ოპტიმალური პირობები, ქიმიური შედგენილობა, ნაერთთა ინდივიდუალობა, შეფერილობა, ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელში, დნობის ტემპერატურები, შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლით მათი სავარაუდო აღნაგობა, ქიმიური ბმის ტიპები და სხვ.

დადასტურებულია სამეცნიერო ლიტერატურაში არსებული ვარაუდი იმის შესახებ, რომ ბიოკომპლექსნაერთებში კოლხინი შეიძლება აღმოჩნდეს პოლიდენტატური ლიგანდის როლში. ჩატარებული სპექტრული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ბიოლითონთა ჰალოგენიდურ ნაერთებში კოლხინი ასრულებს ტრიდენტატურ-ციკლურ ფუნქციას – ორი კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ორი ატომისა და ამინოჯგუფის აზოტის ატომის მეშვეობით მაშინ, როდესაც თიოციანატურ ბიოკომპლექსნაერთებში კოლხინი გვეკვლინება ბიდენტატურ-ციკლური ლიგანდის როლში – ერთი კარბონილური ჯგუფის ჟანგბადატომისა და ამინოჯგუფის აზოტატომის მეშვეობით.

ორივე ტიპის კომპლექსნაერთში ძირითადად ხორციელდება ტეტრაედრული კოორდინაცია: პირველ შემთხვევაში – ტრიდენტატურ-ციკლური კოლხინის და წყლის მოლეკულის საშუალებით (ჰალოგენები განლაგებულია კომპლექსის გარე სფეროში), ხოლო მეორეში – ბიდენტატურ-ციკლური კოლხინის მოლეკულისა და ორი მონოდენტატური თიოციანატური ჯგუფის (განლაგებულია კომპლექსის შიგა სფეროში) აზოტის ატომებით (იზოთიოციანატური სტრუქტურა).

ექსპერიმენტით დადგენილია, რომ ყველაზე მაღალი ანტიმიკრობული აქტივობით გამოირჩევა ტეტრაედრული აღნაგობის კობალტის იზოთიოციანატური ბიოკომპლექსნაერთი $[Co(NCS)_2Colch]H_2O$ ანუ მისი ალტერნატიული ოქტაედრული კონფიგურაციის კომპლექსი $[Co(NCS)_2Colch \cdot 2H_2O]$, რომლის ანტიმიკრობული აქტივობა ზოგიერთი ავთვისებიანი სიმსივნის მიმართ 2-3-ჯერ უფრო მაღალია თავად

კოლხიციინთან შედარებით. ექსპერიმენტული სამუშაოები მიმდინარეობს თბილისის ვაქცინებისა და შრატების („ბაქტერიოფაგი“) სამეცნიერო ცენტრში.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Machoshvili P.I., Tsvitsivadze T.I., Mirvelashvili D.M., Didmanidze N.N. Координационные соединения металлов с колхицином. Химический Журнал Грузии. 2005, 5(3).
2. Pelletier, Caventon. Ann. Chim. Phys., 1820 (II), 14, 82.
3. Albo, Arch. Sci. phys. nat. 1901, IV, 12, 227.
4. Oberlin. Monatsh., 1888, 9, 870.
5. Chemnitius. J. pr. Chem., 1928, 118, 29.
6. Grier. Yearbook Pharm., 1923, 611.
7. Saifert. Deut. Apoth. Z., 1943, 58, 71.
8. Gillet. Ann. Pharm. Franc. 1944, 2, 152.
9. Coll, Preoni. Rev. Farm. 1930, 72, 187.
10. Boyland, Mawson. Biochem. j., 1938, 32, 1204.
11. Merck. Pharm. Zentralhalle, 1916, 57, 619.
12. Буллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. 1963, М., ИЛ.
13. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. 1966, М., Мир.
14. Machoshvili P.I. Химия гидразиδοკომპლექსვ металлов. 1966, М., Наука.

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF ANTI-CANCER BIO-COORDINATION COMPOUNDS WITH PLANT ALKALOIDS

T.I.Tsvitsivadze, R.I.Machoshvili, N.Sh.Chigogidze, R.Sh.Kldiashvili, R.A.Skhiladze, G.A.Sulakvelidze
Research Centre for Study of Biologically Active Substances of the Georgian Technical University

SUMMARY

20 new bio-coordination compounds had been extracted in crystalline form from water-ethanol solutions based on chlorides, bromides, iodides and thiocyanates of cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium with plant alkaloid of colchicine (molecular formula $C_{22}H_{25}NO_6$ – Colchicum) of following composition: $MX_2 \cdot Colch \cdot nH_2O$; where $M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd$; $X=Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-$; Colch – colchicine, $n=1, 2, 3$. Optimal conditions for synthesis of bio-coordination compounds had been determined. Their structure had been studied on the basis of spectral analysis. Preliminary clinical studies revealed their anti-tumor properties. Intensive purposeful works are conducted in this direction.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ БИОКООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ АЛКАЛОИДАМИ

Т.И.Цивцивадзе, Р.И.Мачхошвили, Н.Ш.Чигогидзе, Р.Ш.Клдиашвили, Р.А.Схиладзе,
Г.А.Сулаквелидзе

*Научный центр по исследованию биологически активных веществ
Грузинского Технического Университета*

РЕЗЮМЕ

Выделены в кристаллическом состоянии из водно-этанольных растворов 20 новых биокоординационных соединений на основе хлоридов, бромидов, иодидов и тиацианатов кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия с растительным алкалоидом колхицином (молекулярная формула $C_{22}H_{25}NO_6$ - Colchicum) состава: $MX_2 \cdot Colch \cdot nH_2O$; где $M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd$; $X=Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-$; Colch – колхицин, $n=1, 2, 3$. Установлены оптимальные условия синтеза биокоординационных соединений. На основе спектрального анализа изучено их строение, а по предварительным клиническим исследованиям выявлены противоопухолевые свойства. В этом направлении ведутся интенсивные научные работы.

ფიტოჰორმონების როლი კარტოფილის *in vitro* ბამრავლებაში

რუსუდან მდივანი, ნიკოლოზ ზარნაძე, ვენედიქტე წერეთელი

ახალგაზრდა მეცნიერთა ცენტრი (კავშირი) იზოტოპები

შესწავლილია ფიტოჰორმონების (Indole-3-butiric acid და Gibberellic acid, Ga3) გავლენა კარტოფილის ქსოვილის უჯრედიდან *in vitro* მიკროკლონალური გამრავლებით გენეტიკურად ერთგვაროვანი, ვირუსული, ბაქტერიული და სოკოვანი დაავადებისაგან თავისუფალი სათესლე მასალის მიღება მერისტემული კულტურის გამოყენების გზით.

დადგენილია, *in vitro* პირობებში მცენარის მწვანე მასისა და ფესვთა სისტემის განვითარებისათვის საკვები არის საუკეთესო შემადგენლობა: მურაშიგე - სკუვის ერთობლივი კომბინაცია გიბერელინთან (1 მგ/ლ) და აუქსინთან (0,1 მგ/ლ). შედეგი განპირობებულია ფიტოჰორმონების გარკვეული ზემოქმედებით უჯრედის და ქსოვილის გენეტიკურ პროგრამაზე.

მცენარის ჰორმონალური სისტემები, რომელსაც ეძღვნებოდა ჩვენი ადრეული მიმოხილვა [1], წარმართავენ მცენარის ვეგეტაციის ყველა ეტაპზე მიმდინარე ქიმიური და ბიოქიმიური პროცესების გასაოცარ მრავალფეროვნებას. ფიტოჰორმონების მრავალფუნქციურ მოქმედებას განპირობებს ერთი და იგივე ჰორმონის სხვადასხვა რეცეპტორთან დაკავშირება და შესაბამისი შემსვედრი რეაქციების განხორციელება [2-4]. *in vitro* კულტურაში, პროცესების მართვისათვის, აუცილებელია ზრდა-განვითარების ბიოლოგიური რეგულატორების - ფიტოჰორმონების მონაწილეობა.

კარტოფილს აქვს მიდრეკილება მრავალი დაავადების მიმართ, რაც საგრძნობლად ამცირებს მოსავლიანობას და ბოლქვების ხარისხს. ამასთან, კარტოფილის ბოლქვებში და ნიადაგში, რომელშიც მცენარე იზრდება, გროვდება პათოგენები. ამიტომ, დაავადებების მიმართ მდგრადი კარტოფილის წარმოება დამოკიდებულია მუდმივად განახლებადი უვირუსო სათესლე მასალის მარაგზე.

სამუშაოს მიზანია: კარტოფილის ქსოვილის უჯრედიდან *in vitro* მიკროკლონალური გამრავლებით მივიღოთ გენეტიკურად ერთგვაროვანი, ვირუსული, ბაქტერიული და სოკოვანი დაავადებისაგან თავისუფალი სათესლე მასალა მერისტემული კულტურის გამოყენების გზით; ფიტოჰორმონების მონაწილეობით განვახორციელოთ უჯრედის და ქსოვილის გენეტიკურ პროგრამაზე გარკვეული ზემოქმედება [5,6].

ეგზოგენური ფიტოჰორმონების სხვადასხვა პროპორციების დამატება არეგულირებს ენდოგენური ჰორმონების სინთეზს, რაც მქლავდება უჯრედის და ქსოვილის სხვადასხვაგვარ მორფოგენეტიკურ რეაქციებში [7]. ამდენად, ჩვენს მიერ, კარტოფილის *in vitro* მიკროკლონალური გამრავლებისათვის სტიმულატორებად შერჩეულ იქნა შემდეგი ნივთიერებები:

- აუქსინი (Indole-3-butiric acid), ფესვწარმოქმნის დასაჩქარებლად, რომელიც, აუქსინებს შორის, გამოირჩევა მცენარეთა ქსოვილებში შედარებით მაღალი მდგრადობით [8];
- გიბერელინის მჟავა (Giberellic acid, Ga3), რომელიც მოქმედებს მცენარის ზრდა-განვითარების ყველა ძირითად პროცესზე [9].

ფიტოჰორმონები ცუდად იხსნებიან წყალში, ამიტომ წინასწარ 100 მგ ნივთიერებას ვხსნიდით მცირე რაოდენობის სპირტში (0,5 - 2,0 მლ) ვაცხელებდით სრულ გახსნამდე და მიგვყავდა 100მლ-მდე (1 მლ შეიცავდა 1 მგ ნივთიერებას).

სტიმულატორების სხვადასხვა კონცენტრაციები ემატებოდა კომბინირებულ საკვებ არეებს (M&S - მურაშიგე და სკუვი ვიტამინებით) სტერილიზაციის წინ (10). ცდებში გამოიცადა გიბერელინის 3 ვარიანტი კონცენტრაციებით 1 მგ/ლ, 1,5 მგ/ლ და 2 მგ/ლ. აუქსინის საცდელი კონცენტრაციები იყო 0,1 მგ/ლ, 0,3 მგ/ლ და 1 მგ/ლ. თვითოეული სტიმულატორის ცალკეული კონცენტრაციებისთვის გამოიცადა ყველა შესაძლო კომბინაცია წინასწარ შემუშავებული სქემით (ცხრილი 1).

ცხრილი 1. სტიმულატორების გავლენა *in vitro* მცენარეთა ზრდასა და ფესვთა სისტემის განვითარებაზე

დასახელება / კონცენტრაცია	აუქსინი 0,1 მგ/ლ	აუქსინი 0,3 მგ/ლ	აუქსინი 1,0 მგ/ლ	კონტროლი (M&S ვიტამინებით)
გიბერელინი 1,0 მგ/ლ	9	5	4	6
გიბერელინი 1,5 მგ/ლ	10	6	5	7
გიბერელინი 2,0 მგ/ლ	7	4	3	2
კონტროლი (M&S ვიტამინებით)	5	3	2	1

თვითოეული კომბინაცია გამოიცადა 1000 მცენარეზე. მცენარეთა ზრდა და ფესვთა სისტემის განვითარების ხარისხი შეფასდა 10 ბალიანი სისტემით.

ცდების შედეგებით დადგინდა, რომ *in vitro* პირობებში მცენარეთა მწვანე მასისა და ფესვთა სისტემის განვითარებისათვის საუკეთესო პირობა არის კომბინაცია: გიბერელინის 1,5მგ/ლ და აუქსინის 0,1მგ/ლ რაოდენობების ერთობლივად საკვებ არეებში დამატება. აღნიშნული კომბინაციის გამოყენების დროს სინჯარის მცენარეების მწვანე მასა კარგად არის განვითარებული, ფოთლის ფირფიტა სრულყოფილად არის ჩამოყალიბებული, ხოლო ფესვთა სისტემა წარმოადგენს უხვად დატოტვილ ძლიერ მასას. აღინიშნება მცენარეთა სწრაფი ზრდა, რაც *in vitro* მცენარეების დაჩქარებული (2 კვირა, ნაცვლად სტანდარტული სამი კვირისა) მიკროკლონური გამრავლების საშუალებას იძლევა. აღნიშნული მეტად მნიშვნელოვანია კარტოფილის სათესლე მასალის კომერციული წარმოებისათვის.

ჰორმონალური სისტემა მჭიდრო კავშირშია უჯრედის გენეტიკურ აპარატთან. ფიტოჰორმონები მოქმედებენ არა მხოლოდ დნმ-ის მეთილირების ხარისხზე, რითაც არეგულირებენ გენების ექსპრესიას, არამედ უკავშირდებიან ცილებს - რეპრესორებს, რასაც მივყავართ სტრუქტურული გენების აქტივაციასთან და განსაზღვრული ფერმენტების სინთეზთან. შესაბამისად, საკვებ არეში ჰორმონების შეფარდების ცვლილებით შესაძლებელია, გარკვეული ხარისხით, შევცვალოთ უჯრედის და ქსოვილის გენეტიკური პროგრამები. ეს პროცესები ცნობილია როგორც უჯრედების და ქსოვილების დედიფერენციაცია, რედიფერენციაცია და დიფერენციაცია. ფიტოჰორმონებს აქვთ უნარი შეცვალონ უჯრედის მემბრანებში შეღწევადობა. აუქსინების და გიბერელინების მოქმედებით ხორციელდება უჯრედიდან პროტონების გამოტანა, რასაც მივყავართ უჯრედის კედლის შემყავებადდე, რითაც სუსტდება კავშირები ცელულოზურ ფიბრილებს შორის პექტინოვანი ნივთიერებების ნაწილობრივი მჟავური ჰიდროლიზის შედეგად. ამიტომ უჯრედის კედელი ხდება უფრო ელასტიური და ამით იძენს გაჭიმვადობის უნარს [11-16].

სწორედ ეს პროცესები რეგულირდება, ჩვენს შემთხვევაში, აუქსინის და გიბერელინის გარკვეული კონცენტრაციებისათვის. *in vitro* მცენარეების საუკეთესო ზრდა-განვითარება მიიღწევა მურაშივე - სკუვის საკვები არეების ერთობლივი კომბინაციით გიბერელინთან (1 მგ/ლ) და აუქსინთან (0,1 მგ/ლ).

სამუშაო შესრულებულია შოთა რუსთაველის
ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ხელშეწყობით
(გრანტი № 10/07)

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. რ. მღვიანი, ნ.ზარნაძე, ვ.წერეთელი. ფიტოჰორმონები. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 38, №2-3, 234-243.
2. Hartweck L. M. 2008. Gibberellin signaling. *Planta*. 2008, 229, 1—13.
3. Griffiths J., Murase K., Rieu I., Zentella R., Zhang Z.L., Powers S.J., Gong F., Phillips A.L., Hedden P., Sun T.P., Thomas S.G. Genetic characterization and functional analysis of the GID1 gibberellin receptors in *Arabidopsis*. *Plant Cell*. 2006. 18, 3399—3414.
4. Chow B., McCourt P. 2006. Plant hormone receptors: perception is everything. *Genes Develop.* 2006, 20, 1998—2008.

5. Бутенко Р.Г. Биология культивируемых клеток высших растений *in vitro* и биотехнологии на их основе. Монография, ФБК-Пресс, 1999. 159 с.
6. Катаева Н.В., Бутенко Р.Г. Клональное микроразмножение растений. М., 1983.
7. Калинин Ф.Л., Кушнир Г.П., Сарнацкая в.в. Технология микрклонального размножения растений. Киев, Наукова думка, 1992.
8. Ауксин и его синтетические аналоги. <http://eco-siol.ru/htmls/auksin.htm>.
9. Аксенова Н.П., Константинова Т.Н., Ложникова В.Н., Голяновская С.А. Влияние длины дня и фитогормонов на клубнеобразование у картофеля в культуре *In Vitro*. Физиология растений, 2009, 56, № 4, 500-509.
10. Сорокина И.К., Старичкова Н.И., Решетникова Т.Б., Гринь Н.А. Основы биотехнологии растений. Культура клеток и тканей. www.sgu.ru/files/nodes/10465/1.
11. Ауксины. Физиология растений. <http://fizrast.ru/razvitie/rost/fitogormony.html>.
12. Андреев. И.М., Тимофеева Г.В., Минкина Ю.В., Ковалева Л.В. Изменения внутриклеточного pH пыльцевых зерен *Petunia hybrida* под действием экзогенных фитогормонов. Физиология растений, 2007, 54, № 5, 707-714.
13. Бутенко Р.Г. Рост и дифференциация в культуре клеток растений. Рост растений и природные регуляторы. М., изд. Наука, 1977, 280 с.
14. Гамбург К.З., Рекославская Н.И., Швецов С.Г. Ауксины и культурах тканей и клеток растений. Новосибирск, изд. Наука, 1990, 190с.
15. Головацкая И.Ф. Регуляция гиббереллинами роста, развития и гормонального баланса растений *Arabidopsis*. Физиология растений, 2008, 55, №3, 348-354.
16. Olszewski N., Sun T.P., Gubler F. Gibberellin signaling: biosynthesis, catabolism, and response pathways. *Plant Cell*. 2002, 14, 61-80.

IMPORTANCE OF PHYTOHORMONES FOR *IN VITRO* MULTIPLICATION OF POTATO

Rusudan Mdivani, Nikoloz Zarnadze, Venedikte Tsereteli
The Center of Young Scientists Isotope

SUMMARY

The results of testing of potato micro multiplication are given in the article. Effects of different composition of media on regeneration and plants' forming have been investigated. The right way of media preparation for *in vitro* cultivation of cells and tissue culture has been selected the following composition: Murashige-scug + Gibberellic acid (Ga3) 1.5 mg/l + Aucsin 0.1 mg/l, which gives highest possible effect.

ГОРМОНАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И РАЗМНОЖЕНИЕ РАСТЕНИЙ *IN VITRO*

Р.В.Мдивани, Н.К.Зарнадзе, В.С.Церетели
Центр (союз) молодых ученых – Изотопы

РЕЗЮМЕ

Проведены работы по микрклональному размножению картофеля *in vitro*. Изучено влияние состава питательной среды на процессы регенерации и формирования растений. Правильным направлением приготовления питательных сред для культивирования клеток и тканей *in vitro* можно считать применение композиций: среда Мурашиге-Скуга + Гиббереллиновая кислота (Гк3) 1,5 мг/л + Ауксин 0,1 мг/л, что способствует достижению максимального эффекта.

ზოგიერთი ორბანული საღებრის შემცველი ჩამდინარე წყლების გაწმენდის რეაგენტული, რადიაციული და ოზონური მეთოდების ეფექტურობის შეფასება

რიმზეტ თუშურაშვილი, მერაბ ფანჩვიძე, ციური ბასილაძე, გივი ხიდეშელი, გენრიეტა შანიძე, მანანა მამარდაშვილი, ნინო კვიციანი
*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
 რაფიელ ავლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

ჩატარებულია საღებრის „პირდაპირი წითელი-2C“-ს შემცველი ჩამდინარე წყლების გაწმენდის რეაგენტული, რადიაციული-ქიმიური და ოზონური მეთოდების ეფექტურობის შეფასება. ნაჩვენებია, რომ რეაგენტულ-ქიმიურ მეთოდებში ზოგიერთი დანამატის გამოყენება სხვადასხვა კომბინაციით ეფექტურად აუფერულებს საღებრს 97%-დე, მაგრამ ამ დროს დიდია რეაგენტების ხარჯი. დადგენილია, რომ საღებრის 1,66.10⁻⁵ მ/ლ წყალხსნარის გამა-დასხივებისას (D = 0,15 კგრი) გაუფერულების ხარისხი შეადგენს მხოლოდ 47%-ს, მაშინ როცა 0,5გ/ლ ნატრიუმის პერსულფატის დამატებისას ეს სიდიდე 82%-ია. საღებრის ხსნარებზე ოზონის ზემოქმედების შესწავლამ აჩვენა, რომ 1,66.10⁻⁵ მ/ლ ხსნარის 10 წამით ოზონირებისას გაუფერულების ხარისხი აღწევს 100%-ს. ამრიგად, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ოზონური მეთოდი ყველაზე ეფექტურია საღებრების შემცველი ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად.

საქართველოში და, კერძოდ, ქ.თბილისში ძალზედ აქტუალურია სხვადასხვა მინარევებით დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გაწმენდის საკითხი. ამის ერთ-ერთი მაგალითია საქსოვ-სამღებრო სამაქროების ჩამდინარე წყლები, რომლებიც დიდი რაოდენობით შეიცავენ სხვადასხვა ორგანულ საღებრს, კერძოდ, არომატული ჯგუფის შემცველ ტოქსიკურ ნაერთებს, რომლებიც განსაკუთრებით მავნა მოსახლეობისათვის. ამდენად, ასეთი წყლების გასუფთავება ეკოლოგიური მნიშვნელობის პრობლემაა.

დღეისათვის ცნობილია ჩამდინარე წყლების გაწმენდის რამდენიმე მეთოდი. განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს სამი მათგანი: რეაგენტული, რადიაციული-ქიმიური და ოზონური, რომლებიც, ჩვენი აზრით, ძალზედ საინტერესოა და პერსპექტიული. სამუშაოში შესწავლილია აღნიშნული მეთოდების გამოყენება საღებრის – „პირდაპირი წითელი-2C“-ს მაგალითზე და ჩატარებულია მათი ეფექტურობის შეფასება. განვიხილოთ ეს მეთოდები ცალ-ცალკე.

1. რეაგენტული მეთოდი

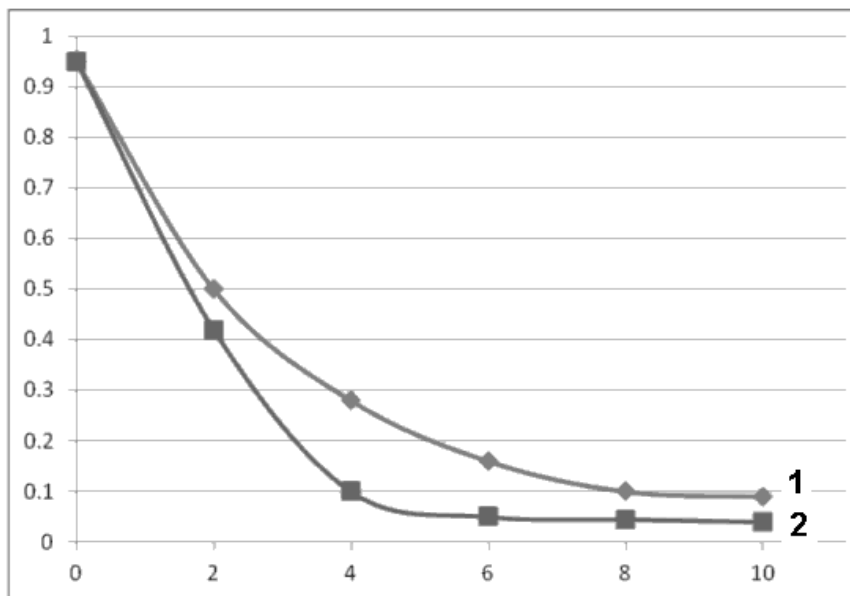
რეაგენტულად გამოყენებულ იყო მანგანუმშემცველი ნაერთები, კალციუმის ოქსიდი, ორ- და სამვალენტური რკინის მარილები, ასკანას თიხა. ამ რეაგენტების ქმედების შესწავლა ხდებოდა როგორც ცალ-ცალკე, ასევე მათი კომბინაციით სხვადასხვა თანაფარდობით.

ჩვენს მიერ ჩატარდა ცდები სამაქროდან აღებულ ჩამდინარე წყლებზე. მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ როგორც ორ- ასევე სამვალენტური რკინის სულფატი ჩაუმქრალი კირის თანაობისას წმენდს ხსნარებს „პირდაპირი წითელი-2C“-საგან 92-97%-ით. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ კოაგულანტების დანახარჯები საკმაოდ დიდია: 1გრამ საღებრზე საშუალოდ იხარჯება 25-30 გრამი რკინის მარილი და 2-3 გრამი ჩაუმქრალი კირი. ამდენად, ხელოვნურად მიღებული არაორგანული კოაგულანტების გამოყენება არ არის მიზანშეწონილი ტექნიკურ - ეკონომიკური თვალსაზრისით.

მეთოდის მანათიანობის გასაუმჯობესებლად კოაგულანტად გამოყენებულ იქნა საქართველოში არსებული ბენტონიტები, კერძოდ, ასკანას თიხა. მაგრამ მხოლოდ მისი გამოყენება არ იძლევა პრაქტიკულ შედეგს. ამიტომ ჯერ ვამატებდით კალციუმის ოქსიდს, შემდეგ კი ასკანას თიხას. ამ დროს წარმოიქმნებოდა მღვრიე ხსნარი, რომელიც იწმინდებოდა 20-30 წუთში და გამოიყოფოდა ფერადი ნალექი, ხსნარი კი უფერულდებოდა. გაუფერულების ხარისხი დამოკიდებულია თიხის, კალციუმის ოქსიდის და საღებრის ხსნარის მოცულობით თანაფარდობაზე. გაუფერულების ხარისხის მაქსიმალური მნიშვნელობა შეადგენს 97%-ს [1].

ასევე ჩატარდა ცდები სხვადასხვა მეთოდით მიღებული მანგანუმის დიოქსიდის დამატებით „პირდაპირი წითელი-2C“-ს 8,3.10⁻⁵ მ/ლ ხსნარზე შემდგომი დაყოვნებით. გაუფერულების ხარისხს ვადგენდით ფოტოკოლორიმეტრ KФК – 2-ით.

ნახ.1-ზე მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ რადიაციულად მიღებული MnO_2 -ს დამატებისას და 2 საათით დაყოვნების შემდეგ ხსნარი უფერულდება 50%-ით. დიოქსიდის რაოდენობის ზრდით პროცესი ინტენსიურდება და დაწყებული 8გ/ლ დიოქსიდიდან დაწყებული გარდაქმნა პრაქტიკულად უცვლელია. ანალოგიური შედეგები მიიღება ქიმიურად სინთეზირებული დიოქსიდის დამატებისას, იმ განსხვავებით, რომ ამ შემთხვევაში სტაციონარული მდგომარეობა მიიღწევა 8გ/ლ დიოქსიდის დამატებისას.



ნახ. 1. „პირდაპირი წითელი-2C“-ს $8,3 \cdot 10^{-5}$ მ/ლ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება დამატებული რადიაციულად (1) და ქიმიურად (2) მიღებული მანგანუმის დიოქსიდის რაოდენობაზე (გ/ლ)

თუ შევადარებთ ქიმიურად და რადიაციულად სინთეზირებული მანგანუმის დიოქსიდის გამოყენებით მიღებულ შედეგებს შეიძლება დავასკვნათ, რომ ქიმიურად მიღებული დიოქსიდის დანამატი (4გ/ლ) უფრო ეფექტურად მოქმედებს „პირდაპირი წითელი-2C“-ს შემცველი ხსნარების გაუფერულებაზე (89%), მაშინ როცა მეორე შემთხვევაში იგი მხოლოდ 71%-ია.

გარდა ამ რეაგენტებისა გამოვიყენეთ მანგანუმის შემცველი კარბონატული მადანი. ცდებმა გვიჩვენა, რომ ამ მადნის დამატება 2-8გ/ლ რაოდენობით პრაქტიკულად არ იწვევს ხსნარის გაუფერულებას. მადნის რაოდენობის შემდგომი ზრდით კი გაუფერულების ხარისხი იზრდება და 22გ/ლ მადნის დამატებისას აღწევს მაქსიმუმს - 90%-ს. ასეთი რაოდენობით კარბონატული მადნის დამატება კი არ არის მიზანშეწონილი არ არის. ამიტომ დანამატად ავიღეთ 8გ/ლ მადანი და 4გ/ლ ქიმიურად სინთეზირებული მანგანუმის დიოქსიდი. მიღებული შედეგების საფუძველზე აღმოჩნდა, რომ მხოლოდ 8გ/ლ მადნის დამატებისას გაუფერულების ხარისხი 10%-ია, ხოლო 8გ/ლ დიოქსიდის დროს - 71%, მაშინ როცა მათი ერთობლივი დამატებისას ეს სიდიდე აღწევს 99%-ს.

ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ სხვადასხვა დანამატის საგრძნობლად ნაკლები რაოდენობების ერთობლივად გამოყენებისას მიიღწევა ხსნარის პრაქტიკულად სრული გაუფერულება.

2. რადიაციული მეთოდი

საღებრების წყალხსნარების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა მკვლევართა ინტერესს იწვევს უკანასკნელი ათწლეულების მანძილზე [2]. ეს ინტერესი, პირველ რიგში, განპირობებულია იმით, რომ დასხივებისას საღებრების ინტენსიური შეფერილობა სუსტდება და, ამდენად, შესაძლებელია მათი გამოყენება, როგორც მაღალმგრძობიარე დოზიმეტრებისა. ეს გაუფერულება შეიძლება იყოს შექცევადი ან შეუქცევადი. პირველი პროცესი განპირობებულია საღებრის რეაქციით ჰიდრატირებულ ელექტრონთან ან წყალბადის ატომთან. ამ პროცესების ცოდნა ხელს უწყობს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების მექანიზმის დადგენას ისეთ ბიოლოგიურად მნიშვნელოვან სისტემებში, როგორიცაა, მაგალითად, სხვადასხვა კოფერმენტები (ფლავინები, ნიკოტინამიდები, უბიქინონები), რადგანაც საღებრების და აღნიშნული ნაერთების რადიოლიზის მექანიზმში გარკვეული ანალოგიები შეინიშნება.

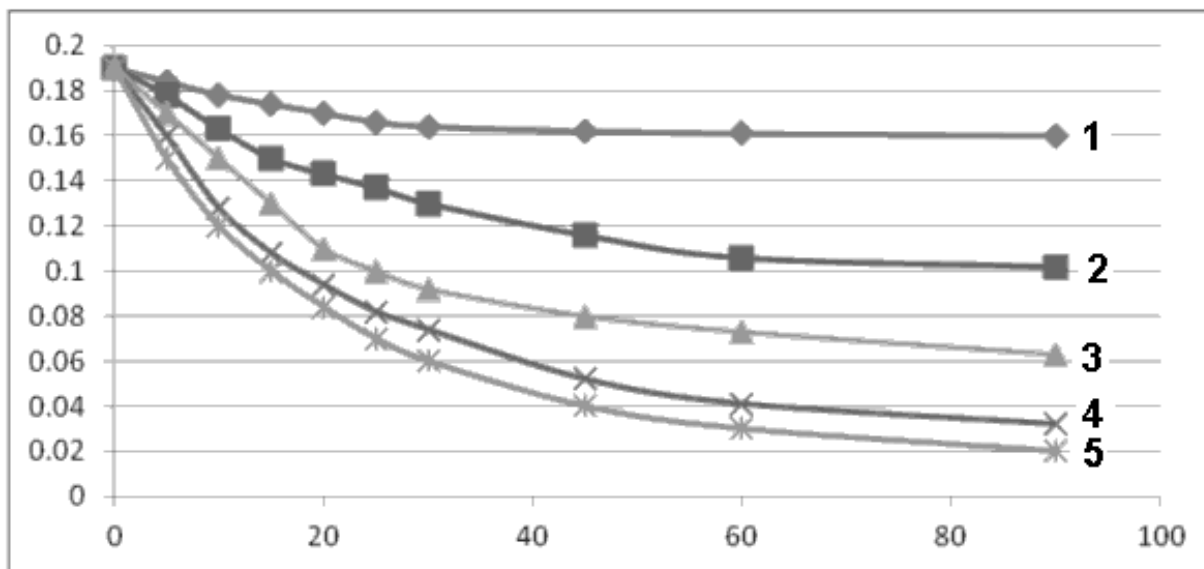
მეორე მხრივ, საღებრების წყალხსნარების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა სახალხო - სამეურნეო მნიშვნელობისაა, კერძოდ, საწარმოო ჩამდინარე წყლების გაწმენდის დარგში.

წინამდებარე სამუშაოში შესწავლილია საღებრის „პირდაპირი წითელი-2C“-ს წყალხსნარების გარდაქმნა. დასხივება ტარდებოდა კობალტ 60-ს გამა-დანადგარზე ოთახის ტემპერატურაზე 0,1 კგრეი/სთ დოზის სიმძლავრით.

ექსპერიმენტული მონაცემების თანახმად, დასხივებისას ადგილი აქვს საღებრის გაუფერულებას. კერძოდ, 8,3.10⁻⁵ მ/ლ წყალხსნარის 90 წუთით დასხივებისას ოპტიკური სიმკვრივის მნიშვნელობა მცირდება 0.19-დან 0,1-დე (ნახ.2). გაუფერულების ინტენსიურობის გაზრდის მიზნით ხსნარს ვუმატებდით დამჟანგველს - ნატრიუმის პერსულფატს ზრდადი რაოდენობით: 0,025 - 7,5გ/ლ. პირველ რიგში შევისწავლეთ მხოლოდ დამჟანგველის გავლენა გაუფერულების პროცესზე. ცდებით დამტკიცდა, რომ ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს საღებრის უმნიშვნელო გაუფერულებას 90 წუთის განმავლობაში - =0.19-ან 0.16-დე (ნახ.2,1).

მხოლოდ რადიაციის ზემოქმედება იწვევს ხსნარის შედარებით ინტენსიურ გაუფერულებას (ნახ.2.2). გაუფერულების ხარისხი 90 წუთი დასხივების შემდეგ შეადგენს 55%-ს.

გამოსხივების და დანამატის ერთდროული ქმედების შედეგები მოტანილია ნახ.2.3-5-ზე. ცხადია, რომ დანამატის კონცენტრაციის ზრდით 0,025 - 0,5გ/ლ ინტერვალში გაუფერულების ხარისხი იზრდება, ხოლო 1,2- 7,5გ/ლ ინტერვალში პრაქტიკულად უცვლელია და შეადგენს 90%-ს[3].



ნახ. 2. საღებრის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება გასხივების დროზე:

- 1 - 2 გ ნატრიუმის პერსულფატის დამატება გასხივების გარეშე, 2 - საღებარი დანამატის გარეშე,
- 3 - 0,005 გ პერსულფატი, 4 - 0,1 გ პერსულფატი, 5 - 1,5 გ პერსულფატი

მიღებული შედეგებიდან ცხადია, რომ შესწავლილი საღებრის მაქსიმალური გაუფერულება გამოსხივების და დამჟანგველის ერთდროული ქმედებისას მეტია, ვიდრე დამჟანგველის გარეშე დასხივებისას. ამავე დროს, დასხივების და დამჟანგველის ერთობლივი გავლენა მეტია არა მარტო მათი ცალ-ცალკე ქმედებისა, არამედ მათი ჯამისაც. ცხადია, რომ რადიაციის და დამჟანგველის კომბინირებული ზემოქმედება ხასიათდება ე.წ. სინერგიზმით.

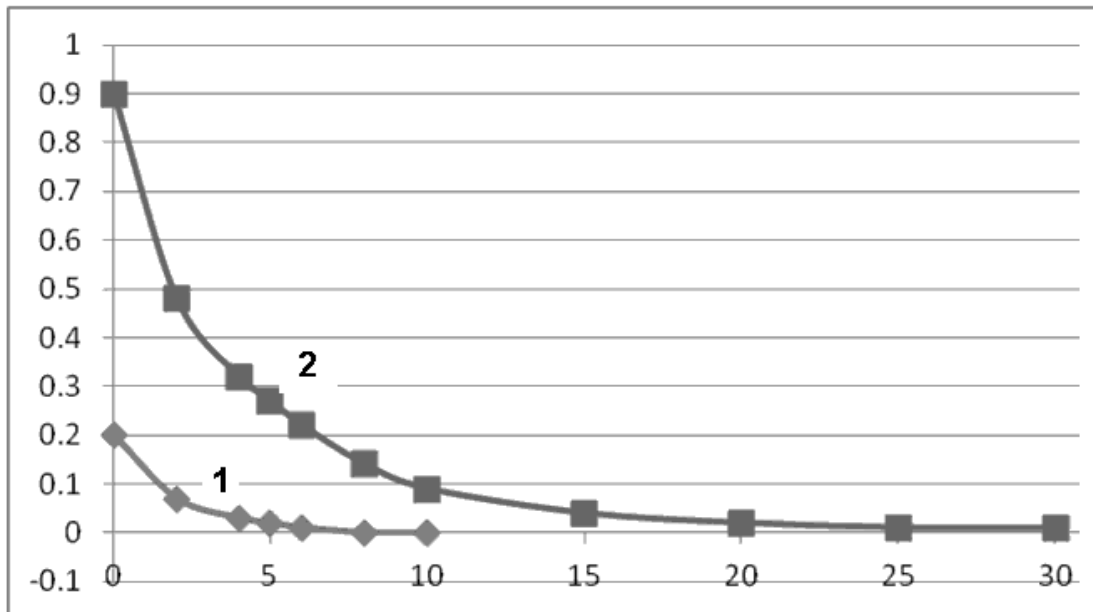
ცდების მონაცემების საფუძველზე აგებულია შესწავლილი ხსნარების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის კინეტიკური მრუდები, რომელთა საშუალებით გამოთვლილია საღებრის გარდაქმნის რადიაციულ-ქიმიური გამოსავლის მნიშვნელობები. დანამატის კონცენტრაციის ზრდით (0,025 - 1გ/ლ ინტერვალში) იზრდება 0,4-დან 1,4*1/100 ელექტრონვოლტამდე. 1,25 - 7,5 გ/ლ კონცენტრაციებისას გამოსავალი უცვლელია და შეადგენს 1,5*1/100ევ.

მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ რადიაციის და დამჟანგველის ერთობლივი ქმედება საგრძნობლად ზრდის მაღალი ენერგიების გამოყენების გამოყენების სფეროს.

3. ოზონური მეთოდი

გარდა ზემოაღნიშნული მეთოდებისა, გამოვიყენეთ დესტრუქციული მეთოდი, რომელიც ეფუძნება ორგანული ნაერთების მოლეკულების დრმა გარდაქმნას, რაც გამოწვეულია ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციებით. ამ მიზნით არჩეულ იქნა ისეთი ძლიერი დამჟანგველი, როგორცაა ოზონი. ცდები ჩატარდა „პირდაპირი წითელი-2C“-ს სხვადასხვა კონცენტრაციის მოდელოურ ხსნარებზე ლაბორატორიაში აგებული ოზონატორის გამოყენებით. ოზონ-ჰაერის ნაკადის კონცენტრაცია შეადგენდა 0,013 გ/ლ, წარმადობა - 3გ/სთ. საღებრის კონცენტრაციას ვადგენდით ფოტოელექტროკოლორიმეტრ KΦK – 2-ით 540 ნმ-ზე.

ცდებით დადგენილია, რომ ოზონის ზემოქმედებისას ადგილი აქვს პირდაპირი წითელი-2C-ს ეფექტურ გარდაქმნას, რომლის ხარისხი დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე. 8,3.10⁻⁵მ/ლ ხსნარისათვის ოზონოლიზის პროცესში ოპტიკური სიმკვრივის მნიშვნელობა ექსპონენციალურად მცირდება და 30 წამის შემდეგ პრაქტიკულად ნულის ტოლია (ნახ.3.1). 1,66.10⁻⁵მ/ლ ხსნარში თუ საწყისი D=0,2, უკვე 10 წამის შემდეგ ეს სიდიდე ასევე პრაქტიკულად ნულია. ანალოგიური სურათია უფრო მაღალი კონცენტრაციის ხსნარებში, იმ განსხვავებით, რომ აქ გაუფერულების პროცესი უფრო ნელია.



ნახ. 3. „პირდაპირი წითელი-2C“-ს შემცველი წყალხსნარების გარდაქმნა ოზონირების დროსთან დამოკიდებულებით: 1 – 8,3·10⁻⁵მ/ლ, 2 – 1,66·10⁻⁵მ/ლ

თუ შევადარებთ სამივე მეთოდით მიღებულ შედეგებს, ცხადია, რომ ერთი და იგივე კონცენტრაციის ხსნარის (1,66.10⁻⁵მ/ლ) რადიოლიზისას (1,5სთ) ოპტიკური სიმკვრივის მნიშვნელობა მცირდება 0.19-ან 0.1-დე და, შესაბამისად, გაუფერულების ხარისხი 47%-ია. ნატრიუმის სულფატის დამატებით (0,5გ/ლ) კი ეს სიდიდე 82%-ია. ოზონოლიზის დროს კი იგივე ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის მნიშვნელობა 10 წამის შემდეგ ნულს უტოლდება, რაც შეესაბამება 100%-იან გაუფერულებას.

რაც შეეხება რეაგენტულ მეთოდს, მართალია, ამ შემთხვევაში გარკვეულ პირობებში გაუფერულების ხარისხი აღწევს 97%-ს, მაგრამ ცდებით მტკიცდება, რომ, უპირველეს ყოვლისა, წარმოიქმნება ნალექი, რაც მოითხოვს ხსნარის დამატებით გაფილტვრას, რითაც საგრძნობლად უარესდება გაწმენდის ხარისხი. ამავე დროს აუცილებელი ხდება დანამატის დიდი რაოდენობით შეტანა, რაც არ არის მიზანშეწონილი ტექნიკურ - ეკონომიკური თვალსაზრისით.

ამრიგად, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ საღებრების შემცველი ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად ყველაზე ეფექტურია ოზონური მეთოდი.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. ქარცივაძე ი., შანიძე გ., კვიციანი ნ., ფანჯიძე მ. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, ტ. 34, №3, გვ. 340-342.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газом и жидкостей. М. «Наука», 1986, 440 с.
3. Тушурашвили Р.Г., Панчвидзе М.В., Шанидзе Г.В. Известия Национальной Академии Наук Грузии, Серия химическая, 2009, т. 35, № 4, с. 461-463.

ESTIMATION OF THE EFFICIENCY OF REAGENT, RADIATION AND OZONE METHODS OF PURIFICATION OF THE SEWAGE, CONTAINING VARIOUS ORGANIC DYES

Rimzet Tushurshvili, Merab Panchvidze, Tsiuri Basiladze, Givi Khidesheli, Genrieta Shanidze, Manana Mamardashvili, Nino Kvirkvekia

*Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Estimation of the efficiency of reagent, radiation-chemical and ozone methods of purification of the sewage, containing the dye "Direct red - 2C" has been carried out. It was shown that in some cases the use of various reagents as the additives in various combination leads to efficient decolouration of the dye up to 97%, but it should be noted a high consumption of the reagents in this case. It was established that at gamma-irradiation ($D=0,15\text{kGy}$) of aqueous solution of the dye ($1,66\cdot 10^{-5}\text{M}$) decolouration degree comprises 47% whereas at an addition of 0,5g/l sodium persulfate this value attains 82%. The study of ozone action on mentioned solutions has shown that at ozonization of $1,66\cdot 10^{-5}\text{M}$ solution decolouration degree attains 100%. Thus, from the comparison of obtained data it should be concluded that ozone method is the most efficient for purification of sewage, containing organic dyes.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТНОГО, РАДИАЦИОННОГО И ОЗОННОГО МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ НЕКОТОРЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Ц.М.Басиладзе, Г.И.Хидешели, Г.В.Шанидзе,
М.И.Мамардашвили, Н.М.Квирквелия

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе
Тбилисский государственный университета им. И. Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

Проведена оценка эффективности реагентного, радиационно-химического и озонного методов очистки сточных вод, содержащих краситель «Прямой красный – 2С». Показано, что в отдельных случаях использование некоторых добавок в различной комбинации приводит к эффективному обесцвечиванию красителя до 97%, однако, в этом случае надо отметить большой расход реагентов. Установлено, что при гамма-облучении ($D = 0,15 \text{ кГр}$) $1,66\cdot 10^{-5} \text{ м/л}$ водного раствора красителя степень обесцвечивания составляет только 47%, тогда как при добавлении 0,5г/л персульфата натрия это значение достигает 82%. Исследование воздействия озона на упомянутые растворы показало, что при озонировании $1,66\cdot 10^{-5} \text{ м/л}$ раствора в течение 10 секунд степень обесцвечивания достигает 100%. Таким образом, из сравнения полученных данных можно заключить, что озонный метод является наиболее эффективным для очистки сточных вод, содержащих красители.

**ზოგიერთი მძიმე ლითონის შემცველობა სამკურნალო მცენარეულ ნედლეულში –
სალბი სამკურნალოს ფოთლებში (SALVIA OFFICINALIS L.) მისი ფენოლოგიური
ბანვითარების სხვადასხვა ეტაპზე**

ლიანა ენუქიძე, თამარ ჭელიძე, მანანა ჩანკაშვილი, თონა ლოლაძე, მანანა ჭურაძე*
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

*თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი, იოველ ქუთათელაძის ფარმაცოქიმიის ინსტიტუტი

დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიული მეთოდით განისაზღვრა მძიმე ლითონების – სპილენძის, ტყვიის, კადმიუმისა და თუთიის შემცველობა სამკურნალო ნედლეულში – სალბი სამკურნალოს ფოთლებში. ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ სალბი სამკურნალოს ფოთლებში განსაზღვრავი მიკროელემენტები ხასიათდებიან კონცენტრაციის კანონზომიერი შემცირებით გაზაფხულიდან შემოდგომამდე. კონცენტრაციის მინიმალური შემცირება ემთხვევა ვეგეტაციის ორ ბოლო ეტაპს და შეესაბამება განვითარების ფენოლოგიურ ეტაპებს – „ზრდასრული ფოთლები“ და „ძველი ფოთლები“, ანუ როცა ხდება სამკურნალო მცენარის შეგროვება

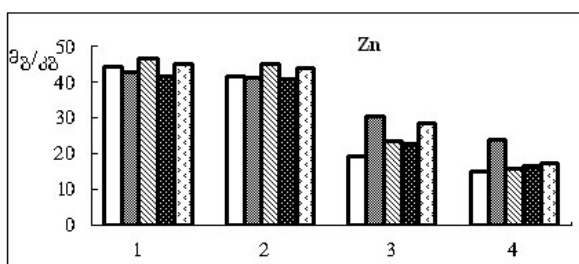
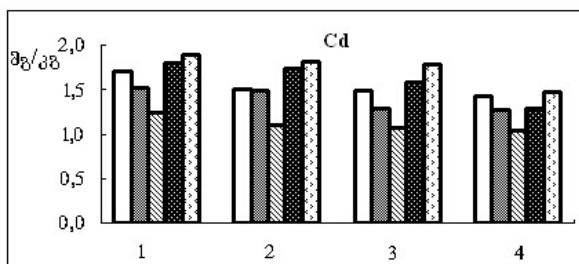
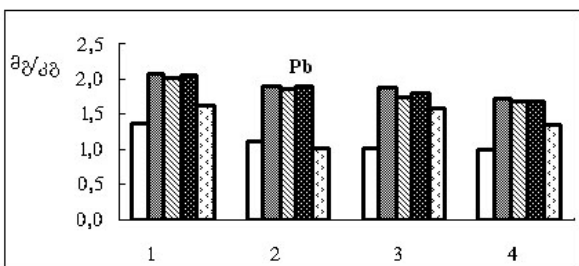
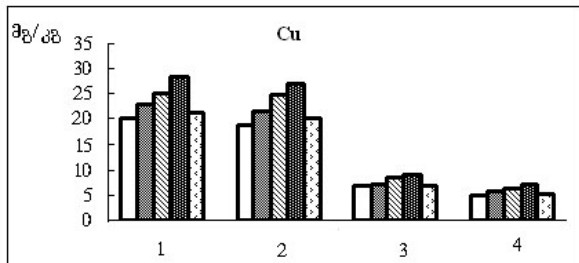
გარემოს – წყლის, ჰაერისა და ნიადაგის ტექნიკური დაბინძურების ზრდასთან დაკავშირებით აუცილებელი ხდება სამკურნალო მცენარეების ხარისხისა და ეკოლოგიური სისუფთავის კონტროლის წარმოება. დაბინძურებულ ტერიტორიაზე შეგროვებული სამკურნალო მცენარეები საფრთხეს უქმნის მოსახლეობის ჯანმრთელობას, ახდენს რა უარყოფით გავლენას შინაგანი ორგანოების მუშაობასა და მათში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ პროცესებზე. მძიმე ლითონები სამკურნალო ნედლეულიდან გადადიან წამალ-ფორმებში, ხოლო შემდეგ ხვდებიან ადამიანის ორგანიზმში [1]. აქედან გამომდინარე განსაკუთრებით აქტუალური ხდება სამკურნალო მცენარეებში მძიმე ლითონების რაოდენობრივი შემცველობის დადგენა. მძიმე ლითონების მარილებიდან ყველაზე მეტად ტოქსიკურია კადმიუმის, ტყვიის, თუთიის, სპილენძის, კობალტისა და ნიკელის მარილები, რომლებსაც ახასიათებთ კანცეროგენული თვისებები [2]. ამავე დროს, მძიმე ლითონები გარკვეული რაოდენობით წარმოადგენენ შეუცვლელ კომპონენტებს ორგანიზმის ნორმალური ფუნქციონირებისათვის. ისინი არიან ფერმენტული სისტემის შემადგენელი კომპონენტები და ფერმენტების აქტივატორები [3,4], იღებენ მონაწილეობას ჟანგბადის გადაადგილებაში. მცირე დოზებით მძიმე ლითონები ასტიმულირებენ ფოტოსინთეზურ აქტივობასა და მცენარეების სხვა სასიცოცხლო პროცესებს [5-6].

კვლევების დიდი ნაწილი ეძღვნება მძიმე ლითონების დაგროვებას იმ მცენარეებში, რომლებიც იზრდებიან ავტომაგისტრალებსა და მსხვილ სამრეწველო ცენტრებთან ახლოს [7]. ზოგიერთ ნაშრომში [8] წარმოდგენილია მონაცემები მძიმე ლითონების შემცველობის განსაზღვრის შესახებ საერთო სინჯში სეზონური დინამიკის გაუთვალისწინებლად. ნაშრომში [9] შესწავლილია ტყვიისა და კადმიუმის შემცველობა ნიადაგში, სალბის ფესვებში, ღეროსა და ფოთლებში. ნაჩვენებია, რომ სალბის ორგანოები მძიმე ლითონებს აგროვებენ არათანაბრად. კადმიუმის ყველაზე დიდ რაოდენობას აკუმულირებენ ფოთლები, ტყვიისას – ყვავილოვანი ნაწილი. კადმიუმის მაქსიმალური რაოდენობა აღმოჩენილი იქნა სალბში „Salvia nutans L.“, ტყვიის – სალბში „Salvia Tesquisola Klok. Et Pobed“. ამასთან დაკავშირებით განსაკუთრებულ ინტერესს წარმოადგენდა მძიმე ლითონების დაგროვების შესწავლა სამკურნალო მცენარეებში, კერძოდ, სალბი სამკურნალოს (Salvia officinalis L.) ფოთლებში მათი შეგროვების პერიოდში. ეს უკანასკნელი კი ითვალისწინებს კვლევის ჩატარებას მცენარის ფენოლოგიური განვითარების სხვადასხვა ეტაპზე.

სალბი სამკურნალო მრავალწლიანი ნახევრადუჩქოვანი მცენარეა. სამედიცინო მიზნით გამოიყენება მისი ფოთლები. სალბის შეგროვება ხდება ივნის-ივლისსა და სექტემბერ-ოქტომბერში. მისი გალენური პრეპარატები გამოიყენება ხახის, ცხვირ-ხახისა და ზედა სასუნთქი გზების ანთებითი დაავადებების დროს. არსებობს აღნიშნული პრეპარატებით გასტრიტის, კუჭისა და თორმეტგოჯა ნაწლავის წყლულოვანი დაავადებების მკურნალობის კლინიკური გამოცდილება [10].

ჩვენს მიერ ადრე დადგენილი იქნა [11] მძიმე ლითონების შემცველობის ცვლილება კავკასიური ცაცხვის ფოთლებში მათი ფენოლოგიური განვითარების ოთხ ეტაპზე. ნაჩვენებია, რომ მძიმე ლითონების შემცველობა კავკასიური ცაცხვის ფოთლებში მცირდება პირველი ეტაპიდან მეოთხე ეტაპამდე.

სალბი სამკურნალოს ფოთლებში მძიმე ლითონების განსაზღვრის მიზნით კვლევები ტარდებოდა 2012 წლის აპრილიდან სექტემბრის ჩათვლით. ფოთლების ნიმუშები მისი განვითარების სხვადასხვა ფენოლოგიურ ეტაპზე მოწოდებული იქნა თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის ფარმაკობოტანიკის ლაბორატორიის მიერ და ის აღებული იყო ინსტიტუტის საცდელი ნაკვეთიდან. სინჯის შერჩევა, მომზადება და დამუშავება ხდებოდა ჩვენს მიერ



ადრე შემუშავებული მეთოდის მიხედვით [12]. ისევე, როგორც ნაშრომში [11], სალბის ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობის სეზონური ცვლილების შესწავლისას ვითვალისწინებდით მათი განვითარების ოთხ ფენოლოგიურ ეტაპს. თითოეული ფენოლოგიური ეტაპის დახასიათება ჩვენს მიერ არის მოცემული ნაშრომში [11]. მძიმე ლითონებს (სპილენძი, ტყვია, კადმიუმი, თუთია) სალბის ფოთლებში ვსაზღვრავდით დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიული მეთოდით IV-1 პოლაროგრაფის გამოყენებით.

ნახ. 1. სალბის 5 ბუჩქის ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობის დიაგრამა მათი განვითარების სხვადასხვა ფენოლოგიურ ეტაპზე: 1 – ზრდის დასაწყისი; 2 – ინტენსიური ზრდა; 3 - ზრდასრული ფოთლები; 4 - ძველი ფოთლები

სალბის 5 ბუჩქის ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობის ცვლილების დინამიკის შესწავლამ სხვადასხვა ფენოლოგიურ ეტაპზე აჩვენა კანონზომიერება, რომელიც წარმოდგენილია ნახ. 1-ზე. სალბის ფოთლებში ყველა შესწავლილი მიკროელემენტის შემცველობა მაქსიმალური იყო განვითარების პირველ ფენოლოგიურ ეტაპზე – “ზრდის დასაწყისი”. განვითარების მეორე ფენოლოგიურ ეტაპზე – “ინტენსიური ზრდა” - აღინიშნება საკვლევი მიკროელემენტების კონცენტრაციის უმნიშვნელო შემცირება. მათი კონცენტრაციის შემცირება უფრო შესამჩნევი ხდება შემდეგი ფენოლოგიური ეტაპისას – “ზრდასრული ფოთლები”. ამ პერიოდში აწარმოებენ სალბის ფოთლების პირველ მოკრეფას. და ბოლოს, მძიმე ლითონების, განსაკუთრებით სპილენძის, ყველაზე დაბალი კონცენტრაცია შეიმჩნევა ბოლო, ყველაზე დაბალი კონცენტრაცია შეიმჩნევა ბოლო,

დამამთავრებელ ფენოლოგიურ ეტაპზე - “ძველი ფოთლები” – სექტემბერში, როცა აწარმოებენ სალბის ფოთლების მეორე მოკრეფას.

მძიმე ლითონების კონცენტრაციის კანონზომიერი სეზონური ცვლილებები სხვადასხვა ხის ფოთლებში აღნიშნულია როგორც ჩვენს მიერ [11], ასევე სხვა მკვლევარების შრომებშიც [13]. ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით მძიმე ლითონების შემცველობის სეზონურმა რყევამ შეიძლება მიაღწიოს ათჯერად მნიშვნელობას. თუმცა კი, როგორც წესი, ბევრი სახეობის მცენარეებში კონცენტრაცია იცვლება 1.5-3-ჯერ.

ჩვენს კვლევებში კავკასიური ცაცხვის ხის შემთხვევაში დარეგისტრირდა ცალკეული მიკროელემენტის კონცენტრაციის დაახლოებით 4-6-ჯერ შემცირება [11], სალბის ფოთლების შესწავლილ ნიმუშებში კი – 1.5-4-ჯერ. მაგალითად, სპილენძის ყველაზე მაღალი კონცენტრაცია – 20.01÷28.6 მგ/კგ მშრალ ნარჩენში შეინიშნება ფოთლებში, რომლებიც არიან გაფურჩქნის სტადიაში. შემდეგ ფენოლოგიურ ეტაპებზე სპილენძის კონცენტრაცია კანონზომიერად მცირდება და „ძველ ფოთლებში“ მინიმალურია – 5.0÷7.15 მგ/კგ მშრალ ნარჩენში. ანალოგიურად მცირდება სხვა მძიმე ლითონების კონცენტრაციებიც: თუთიის შემთხვევაში ფოთლების გაფურჩქნის სტადიაზე მისი კონცენტრაცია

შეადგენს $42 \div 46.5$ მგ/კგ-ს, „ძველ ფოთლებში“ კი – $14.8 \div 17.3$ მგ/კგ-ს; ანალოგიურად ტყვიისათვის საწყის ეტაპზე – $1.62 \div 2.07$ მგ/კგ-ს, ხოლო „ძველ ფოთლებში“ – $0.99 \div 1.725$ მგ/კგ-ს; კადმიუმის შემთხვევაში – $1.24 \div 1.9$ მგ/კგ და $1.03 \div 1.46$ მგ/კგ.

ამრიგად, ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ მიკროელემენტების (სპილენძი, ტყვია, კადმიუმი, თუთია) შემცველობა სალბი სამკურნალოს ფოთოლში გამოირჩევა არსებითი სეზონური დინამიკით. ბუნებრივია, რომ მათი კონცენტრაცია დამოკიდებულია მცენარის პოპულაციურ-სახეობრიობაზე, ინდივიდუალურ განსაკუთრებულობასა და გარემოს ეკოლოგიური ფაქტორების გარე კომპლექსებზე.

სალბი სამკურნალოს ფოთლებში განსასაზღვრავი მიკროელემენტები ხასიათდებიან კონცენტრაციის კანონზომიერი შემცირებით გაზაფხულიდან შემოდგომამდე. კონცენტრაციის მინიმალური შემცირება ემთხვევა ვეგეტაციის ორ ბოლო ეტაპს და შეესაბამება განვითარების ფენოლოგიურ ეტაპებს – „ზრდასრული ფოთლები“ და „ძველი ფოთლები“, ანუ როცა ხდება სამკურნალო მცენარის შეგროვება.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. ქარცივაძე ი., შანიძე გ., კვიციანი ნ., ფანჯიძე მ. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, ტ. 34, №3, გვ. 340-342.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М. «Наука», 1986, 440 с.
3. Тушурашвили Р.Г., Панчвидзе М.В., Шанидзе Г.В. Известия Национальной Академии Наук Грузии, Серия химическая, 2009, т. 35, № 4, с. 461-463.

MAINTENANCE OF SOME HEAVY METALS IN MEDICINAL VEGETATIVE RAW MATERIALS – LEAVES OF THE SAGE (*SALVIA OFFICINALIS* L.) AT VARIOUS PHENOLOGICAL STAGES OF ITS DEVELOPMENT

Liana Enukidze, Tamar Chelidze, Manana Chankashvili, Teona Loladze, Manana Churadze*

*Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

**Tbilisi State Medical University, I.Kutateladze Institute of Farmacochemistry*

SUMMARY

Determined the content of heavy metals - copper, lead, cadmium and zinc in the leaves of medicinal materials - sage by differential pulse polarography. Studies have shown that the content of these metals in the leaves of sage differs significant from spring to autumn. The minimal concentration observed at the two final stage that corresponds to the "trained leaves" and "old leaves", when collect indicated leaves.

СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛЕКАРСТВЕННОМ РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ – ЛИСТЯХ ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО (*SALVIA OFFICINALIS* L.) НА РАЗЛИЧНЫХ ФЕНОЛОГИЧЕСКИХ ЭТАПАХ ЕГО РАЗВИТИЯ

Л.Г.Енукидзе, Т.Р.Челидзе, М.В.Чанкашвили, Т.Ж.Лоладзе, М.В.Чурадзе*

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

Тбилисский государственный университета им. И. Джавахишвили

**Тбилисский Государственный Медицинский Университет, Институт фармакохимии им. И.*

Кутателадзе

РЕЗЮМЕ

Методом дифференциально-импульсной полярографии определено содержание ионов тяжелых металлов – меди, свинца, кадмия и цинка в лекарственном растительном сырье - листьях шалфея лекарственного. Проведенные исследования показали, что определяемые микроэлементы характеризуются снижением концентрации в листьях шалфея лекарственного от весны к осени. Максимальное снижение концентрации приурочено к двум последним этапам вегетации и соответствует фенологическим этапам развития «зрелые листья» и «старые листья», т.е. когда происходит сбор лекарственного сырья.

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

МИНЕРАЛЬНЫЙ И ОРГАНИЧЕСКИЙ СОСТАВ СОПОЧНОЙ ГРЯЗИ (ПЕЛОИДА) ПОЛПОЙ-ТЕБИ

Н.В.Бокучава, Д.Г.Джинчарадзе, Л.О.Эбаноидзе
Грузинский Технический Университет

Впервые изучены физические и физико-химические показатели сопочной грязи Полпой-Теби, а также химическая природа, качественный и количественный состав минеральных и органических веществ, в том числе биологически активных, таких, как гуминовые вещества, микроэлементы, органические кислоты и малоизученные, ранее неидентифицированные полициклические ароматические углеводороды.

Сопочные грязи - это продукт извержения грязевых вулканов. Глинистые образования выходят на поверхность по трещинам земной коры в местностях, богатых нефтью и газом. Пелоид представляет собой бархатистую на ощупь, маслянистую, густую, вязкую массу серовато-белого цвета. Состоит из нерастворимых (кремнезем, глинозем, оксид железа и др.) и растворимых (соли различных металлов) минеральных и органических веществ (углеводов, жиров, продуктов разложения животных и растений) [2,3,5].

Сопочные грязи обладают высоким индексом пластичности, большой липкостью и сравнительно высокой влажностью при крайне низком содержании сероводорода [1]. Этими свойствами, а также химическим, гранулометрическим составом обусловлено лечебное воздействие грязей.

Наличие в Грузии грязевых вулканов предопределило традиционное и многолетнее применение пелоидов для лечебных целей, что успешно продолжается в настоящее время и имеет перспективы развития.

В рамках проводимого нами систематического исследования химического состава, физических и физико-химических свойств пелоидов Грузии [1] данное сообщение представляет собой характеристики ранее не исследованного месторождения сопочной грязи Полпой-Теби, расположенного в крайне восточной части Грузии.

Месторождение Полпой-Теби представляет собой 165 действующих и 15 потухших холмов, грифонов и сальз. Относительная высота холмов 0,5 - 1,0 метр. Действующие грифоны и сальзы выделяют грязь, воду, нефть и газ.

Лечебная грязь как природное образование представляет собой сложную физико-химическую систему, отдельные компоненты которой находятся в динамическом равновесии между собой. В составе грязи выделяют органическую и неорганическую (минеральную) части, находящиеся в твердом (твердая фаза), жидком (жидкая фаза) и газообразном (газовая фаза) состоянии. В структурном отношении лечебную грязь принято разделять на три основные части: грубодисперсную (остов), тонкодисперсную (коллоидный комплекс) и жидкую (грязевой раствор). Грязевой раствор (отжим) являет собой жидкую часть грязи и обычно состоит из воды и растворенных в ней минеральных солей, органических веществ и газов. Это наиболее подвижная, а следовательно, и наиболее активная в терапевтическом отношении часть пелоида. Содержание солей в грязевом растворе составляет 0,01 - 400,00 г/л и более.

Минерализация грязевого раствора пелоида Полпой-Теби составляет 16,7 г/л. Ионно-солевой состав относится к хлоридно-натриевому типу (табл.1).

Таблица 1. Химический состав грязевого раствора пелоида Полпой-Теби, г/л

Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	Минерализация
5,7050	0,0060	0,0480	0,0008	5,3700	0,0783	5,4360	0,0430	16,6871
<p>формула химического состава $M_{16,7} \frac{Cl_{60}(HCO_3^- + CO_3^{2-})_{39}}{(Na^+ + K^+)_{98} Mg_2}$</p>								

Минеральная (зольная) часть лечебных грязей состоит из нерастворимых в воде минералов и соединений, трудно- и легкорастворимых солей. Эти минеральные вещества могут находиться в грязях в различном состоянии - в виде твердых частиц, гелей, растворов.

Из нерастворимых в воде веществ преобладают глинистые породы, глинистые минералы, минералы группы кремнезема, известняки и доломиты. Встречаются также железосодержащие минералы. Соединения алюминия почти всегда присутствуют как часть глинистых пород.

Химический анализ твердой фазы Полпой-Теби (табл.2) показал, что содержание SiO_2 составляет 47,8%, Al_2O_3 - 15,2%, сумма кальциево-магнезиального скелета колеблется в пределах 13%.

Таблица 2. Оксидный состав твердой фазы пелоида Полпой-Теби, %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
47,8	15,2	5,9	7,5	3,9	1,8	4,6	2,2

Грубодисперсная часть или остов грязи представляет собой твердую основу или так называемый "скелет" грязевой массы, состоящий из частиц диаметром более 0,001мм различного происхождения - кристаллов, солей, минералов и т.д. Остов грязи различается как по механическому (гранулометрическому), так и по минералогическому составу. Засоренность грязи частицами размером более 0,25мм не должна превышать 2-3%. В то же время излишне мелкий состав скелета грязи делает её чрезмерно "мягкой", текучей, неспособной "держать форму" (грязевую аппликацию, грязевую лепешку).

Лечебная грязь Полпой-Теби содержит 17,6% частиц размером менее 0,001мм, что даёт основание характеризовать её как мелкодисперсную. Кристаллический скелет составляет 26% (табл.3).

Таблица 3. Механический состав сопочной грязи Полпой-Теби, %

Кристаллический скелет	Частицы размером, мм				
	>0,25	0,25÷0,1	0,1÷0,01	0,01÷0,001	<0,001
26	0,1	0,1	2,2	6,0	17,6

Тонкодисперсная часть, или коллоидный комплекс грязи представляет собой её пластичную, гидрофильную основу, обеспечивающую влагеёмкость, а следовательно и тепловые свойства грязи. Обычно коллоидный комплекс включает в себя в различных соотношениях гидротроиллит, разложившееся органическое вещество и минеральные (чаще глинистые) частицы, а также некоторое количество кремниевой кислоты, поглощенные ионы и др. Количество тонкодисперсной части достигает 60-70% и более от массы сухого вещества грязи.

Исследование физических и физико-химических свойств пелоида Полпой-Теби показало значительное содержание влаги - 60%, высокие показатели липкости и сопротивления сдвигу, определяющие пластичность. Реакция среды щелочная (рН - 8,6). Содержание золы составляет 88%, что обусловлено, в основном, наличием глинистых прослоек. Для исследуемой грязи характерна восстанавливающая способность, на что указывает величина окислительно-восстановительного потенциала (табл.4).

Таблица 4. Физические и физико-химические параметры пелоида Полпой-Теби

Влажность, %	Объемный вес, мг/см^3	Липкость, дин/см^2	Сопротивление сдвигу, дин/см^2	Теплоемкость, кал/см^2 , сек	Теплоудерживающая способность, сек	Теплопроводность, кал/см^2 , сек	рН	Eh, mV	Зольность, %
60	1,28	2782	1992	0,69	223	0,0037	8,6	-120	88

Газы в сопочных глинах образуются как за счет биологических процессов, так и в результате химических реакций. Газы чаще находятся в растворенном состоянии, но могут находиться и в свободном состоянии. Среди газов, прежде всего надо отметить сероводород (0,1%). По химическому составу газы в пелоиде Полпой-Теби относятся к углеводородным. Основными компонентами являются метан и его гомологи (92,7-92,9%). Содержание диоксида углерода колебалось в пределах 1,1-9%. Содержание аргона составило 0,0826-0,3640%, гелия - 0,0014-0,0045%. В итоге можно отметить, что газы в изучаемом объекте имеют показатели, присущие газам нефтяных и газовых месторождений.

Известно, что в лечебных глинах в большом количестве содержатся микроэлементы, многие из которых биологически активны и играют определенную роль в лечебном действии пелоидов.

Таблица 5. Элементный состав пелоида Полпой-Теби, %

Rb	Pb	Sr	Fe	Mn	Ag	Cr	Ba	Sn	Co	Ni	Ti	I	Br	Ca	Zn
$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 6,0 \cdot 10^{-2}$	3,6±4,6	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	0	0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,29±0,56	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$4,56 \cdot 10^{-2}$	5,6	$8,6 \cdot 10^{-2}$

При рассмотрении полученных результатов можно отметить, что для пелоида Полпой-Теби характерны относительно высокие концентрации биологически активных элементов Fe, Ba, Sr, особенно йода и брома.

Химический состав органических веществ лечебных грязей весьма сложен и зависит от состава исходного материала, характера и кратности его биологической переработки. Важнейшими компонентами органических веществ являются битумы 4-20% органической массы, водорастворимые 1-12%, гуминовые 17-60%, легкогидролизующиеся 8-52%, трудногидролизующиеся вещества 2-14%. При наличии органических веществ нефтяного происхождения в их составе появляются нафтеновые кислоты, непредельные углеводороды, асфальтены. Разложившееся органическое вещество в большинстве своем является коллоидом, входит в гидрофильно-коллоидный комплекс и придает глинам хорошие тепловые и вязко-пластичные свойства. Многие органические вещества имеют лечебное значение (битумы, гуминовые кислоты, жирные кислоты, аминокислоты и др.).

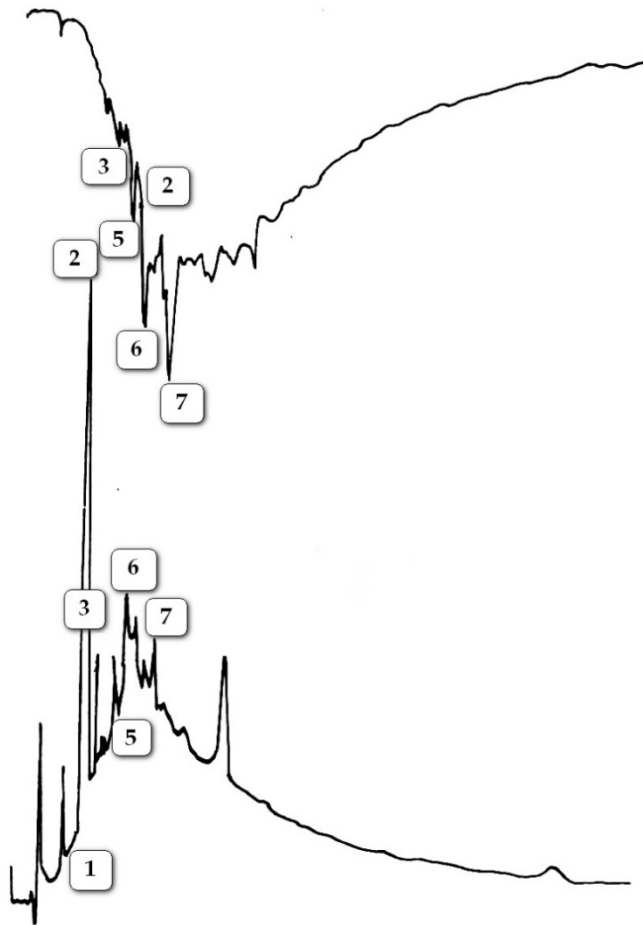
Таблица 6. Содержание основных органических компонентов пелоида Полпой-Теби

Доля от общего содержания органических веществ, %			
Битумы	Углеводороды, смолы, асфальтены	Гуминовые вещества	Органические кислоты
28	4,5	28	16

Среди специфических, ранее не исследованных органических соединений обращает внимание наличие полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в том числе и обладающих высокой токсичностью (нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, флуорантрен, пирен, хризен).

Анализ ПАУ был выполнен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (рис.1). Наряду с информацией о качественном составе ПАУ были получены данные, характеризующие их количественное содержание.

На хроматограмме отмечены пики: 24 при использовании ультрафиолетовых детекторов (УФ) и 20 в случае люминесцентных детекторов (ЛЮМ), принадлежащие ароматическим соединениям невыявленной природы. Из них лишь некоторая часть была идентифицирована (табл.7).



რის. 1. Хроматограммы разделения ПАУ

Таблица 7. Содержание полициклических ароматических углеводородов в пелоиде Полпой-Теби

ПАУ	Время удерживания Rt, (сек) по УФ	Подтверждение по ЛЮМ	Содержание, мкг/г в сухой грязи
Нафталин	410	+	0,30
Аценафтен + Флуорен	449	-	1,90
Фенантрен	509	+	0,10
ДМБА* + Флуорантрен	599	+	0,40
Пирен	672	+	0,20
Хризен	839	+	0,50

* - диметилбензантрацен

Таким образом, проведенные комплексные исследования позволили впервые получить сведения о химической природе пелоида Полпой-Теби, включая данные о количественном содержании и качественном составе неорганических и органических соединений, в том числе обладающих биологической активностью. К ним относятся как вещества, присутствие которых в других лечебных глинах установлено или предполагается (гуминовые вещества, микроэлементы, минеральные микрокомпоненты, нефтяные компоненты, органические кислоты и др.), так и малоизученные, ранее неидентифицированные соединения ПАУ.

Наряду с полученными нами данными о физических и физико-химических свойствах, минералогическом и механическом составе, эти сведения могут служить основой, на которой по-новому, научно обоснованно могут решаться вопросы, связанные с объяснением механизма лечебного

действия пелоида и оценкой перспективности использования сопочной грязи Полпой-Теби и пелоидов других месторождений в профилактических, лечебных и других (косметических, агрономических) целях.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Нана Бокучава. Лечебные грязи Грузии, "Технический Университет", 2009, 150 стр.
2. Эбралидзе Т.И., Бидзинашвили Г.П. и др. Грязевые вулканы Грузии, Тбилиси, ВНИГНИ, 1976, стр. 37-112
3. Мария Полевая. Целебная глина, лечебные грязи, Санкт-Петербург, Изд-во "Весь", 2004, 95 стр.
4. Лечебные грязи Киргизской ССР, Фрунзе, 1973, вып. 10, стр. 22-60
5. Мария Милаш. Целебная глина и лечебные грязи, Москва, Изд-во "Сева", 2006, 155 стр.
6. В.Д. Казьмин. Грязелечение. Ростов-на-Дону, "Феникс", 2001, 285 стр.

პოლპოი-თების ვულკანური ტალახის (პელოიდის) მინერალური და ორგანული შემადგენლობა

ნანა ბოკუჩავა, დავით ჯინჯარაძე, ლიანა ებანოიძე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

პირველად შესწავლილია პოლპოი-თების ვულკანური ტალახის ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები, ქიმიური ბუნება, მინერალური და ორგანული ნაერთების თვისებრივი და რაოდენობრივი შედგენილობა, მათ შორის ბიოლოგიურად აქტიურების, როგორცაა ჰუმინური ნივთიერებები, მიკროელემენტები, ორგანული მჟავები, ასევე ნაკლებად შესწავლილი, ადრე არაიდენტიფიცირებული პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადები.

MINERAL AND ORGANIC COMPOSITION OF POLPOI-TEBI VOLCANIC MUD (PELOID)

Nana Bokuchava, David Jincharadze, Liana Ebanoidze
Georgian Technical University

SUMMARY

The study of Polpoi-Tebi volcanic mud performed for the first time. Namely, stated physical and physicochemical data, chemical nature, qualitative and quantitative composition of mineral and organic matter, including biologically active ones, like humic substances, microelements, organic acids and fairly studied, non-identified earlier polycyclic aromatic hydrocarbons.

ჭიათურის მანგანუმის მადნის ლამისებრი ნარჩენების საცავში არსებული მასალის ბუნების შესწავლა

ეკატერინე მაცაბერიძე, ეკატერინე ნიკოლეიშვილი, არჩილ სარუხანიშვილი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შესწავლილია ჭიათურის მადნის გამდიდრების ლამისებრი ნარჩენების ქიმიური და მინერალოგიური შედგენილობა, ნაჩვენებია, რომ კულსაყარში ხანგრძლივი განთავსების გამო ნარჩენების მინერალოგიური შედგენილობა შეიცვალა. დადგენილია, რომ მანგანუმის ჯგუფის მინერალების შემცველობა 20,7 მას. %-დან შემცირდა 17,6 მას. %-მდე.

ჭიათურის მადნის გამდიდრების ლამისებრი ნარჩენები არაერთი ათეული წლის განმავლობაში ინახება მათთვის განკუთვნილ საცავში და საორიენტაციო გათვლებით მათი ოდენობა 20 მლნ ტ-მდე უნდა იყოს. ამ მაჩვენებლით ისინი იმ სიდიდეს უტოლდება, რომელიც ტექნოგენურად წოდებულ ნელეულს ახასიათებს.

მრავალი კვლევებით დადგენილია, რომ საცავში არსებული მასალა შეიძლება გამოყენებული იყოს მანგანუმის კვლავწარმოებისათვის, თუმცა ღიად რჩება მეორადი ნარჩენების საკითხი, რომელთა ოდენობა არ იქნება მითითებულზე ნაკლები და ისევე უარყოფითად იმოქმედებს გარემოზე, როგორც მოქმედებს დღეს არსებული. გარდა ამისა, არსებული ნარჩენებიდან მანგანუმის მაქსიმალურად ამოღებისათვის აუცილებელია იმის ცოდნაც, თუ როგორი იქნება ლამისებრი მასა მრავალი ათეული წლის განმავლობაში საცავში შენახვისას.

აქედან გამომდინარე, აუცილებელია იმის გარკვევა, რა ბუნებისაა საცავში განთავსებული მასალა. სწორედ ამ მიზნის მისაღწევადაა გამოზრდილი ჩვენს მიერ შესრულებული კვლევა.

ლამისებრი ნარჩენები ათეული წლების განმავლობაში, სხვადასხვა ტექნოლოგიებით რამდენადმე განსხვავებულ ოთხ გამამდიდრებელ ფაბრიკაში მიიღებოდა [1, 2]. ლამი, ზოგადად, წარმოიქმნებოდა წვრილმარცვლოვანი მასების (0-16მმ) დამუშავებით (გამორეცხვით, გაუწყლოებით, დალექვით და ა.შ.) და მიიმართებოდა საცავში, რომელიც დღეს დამბებით გამოყოფილ ფართობებს წარმოადგენს. ბუნებრივი „დაწურვის“ შედეგად გამოყოფილმა წყალმა „ღურღუმელას“* ხეობის ქანობზე ტბა წარმოქმნა.

იმისათვის, რომ მოგვეცოდინა საშუალება შეგვეფასებინა ის, თუ რა ცვლილებები განიცადა ლამისებრმა მასამ დროის განმავლობაში, საჭირო იყო დაგვედგინა შედარების ამოსავალი „წერტილი“ – ლამის საწყისი ქიმიური და მინერალოგიური შედგენილობა. ეს ზემოთ მითითებულ ნაშრომთა დახმარებით შეეძლო.

გამოქვეყნებული მონაცემებით [1, 2], ელემენტთა და ოქსიდთა შედგენილობა, აგრეთვე მინერალოგიური შედგენილობა ცხრ. 1 და 2-შია მოცემული.

ცხრილი 1. რივ ელემენტთა და ოქსიდთა შედგენილობა

მასალა	ელემენტთა ოდენობა, მას. %			ოქსიდთა შემცველობა, მას. %						ხურებითი დანაკარგები
	Mn	P	S _{საერთო}	MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	
საწყისი მადანი	23,4	0,16	0,21	17,8	34,6	5,62	4,50	1,35	2,6	13,03
ლამი	14,00	0,17	0,20	6,9	55,8	8,30	3,56	1,77	3,4	9,10

ცხრილი 2. მადნისა და ლამის მინერალოგიური შედგენილობა, მას. %

მასალა	ფოსფატები და სოლიკატები სზე	კვარცი	მარმურული ფაზა	Mn-ის შემცველობა	მანგანიტი		პიროლუ-ზიტი		ფსილო-მელანი		მადნეული კარბონატები		
					მინერალი	Mn	მინერალი	Mn	მინერალი	Mn	მინერალი	Mn	
მადანი	0,6	26,9	28,1	44,4	23,4	18,4	11,5	3,6	3,5	4,1	2,56	18,3	5,5
ლამი	0,7	34,2	44,4	20,7	11,0	4,4	2,8	1,4	0,9	4,3	2,56	10,6	2,8

* ასე უწოდებს ამ ხეობას ადგილობრივი მოსახლეობა

ჩვენი ყურადღება ცხრ. 2-ში მოტანილმა მონაცემებმა მიიპყრო. მათი მიხედვით გამოდის, რომ გამდიდრების შედეგად მანგანიტიდან მხოლოდ ~24, პიროლუზიტიდან ~78, კარბონატული მადნეულიდან ~58 მასური პროცენტი (მას.%) ამოიღება ცალკეული მინერალიდან, ხოლო ფსილომელანის ოდენობა თითქმის უცვლელი რჩებოდა. ეს მონაცემები გვიჩვენებს სხვადასხვა მინერალების დამოკიდებულებას წყალთან. ამ მხრივ ყველაზე უმდგრადი პიროლუზიტი გამოდის, შემდეგ კარბონატული მადნეული და მანგანიტი. რაც შეეხება ფსილომელანის უცვლელობას, იგი მისი ბუნებით უნდა აიხსნას, რომელსაც ნათლად მისი ოქსიდური ფორმულა ამჟღავნებს ($mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$).

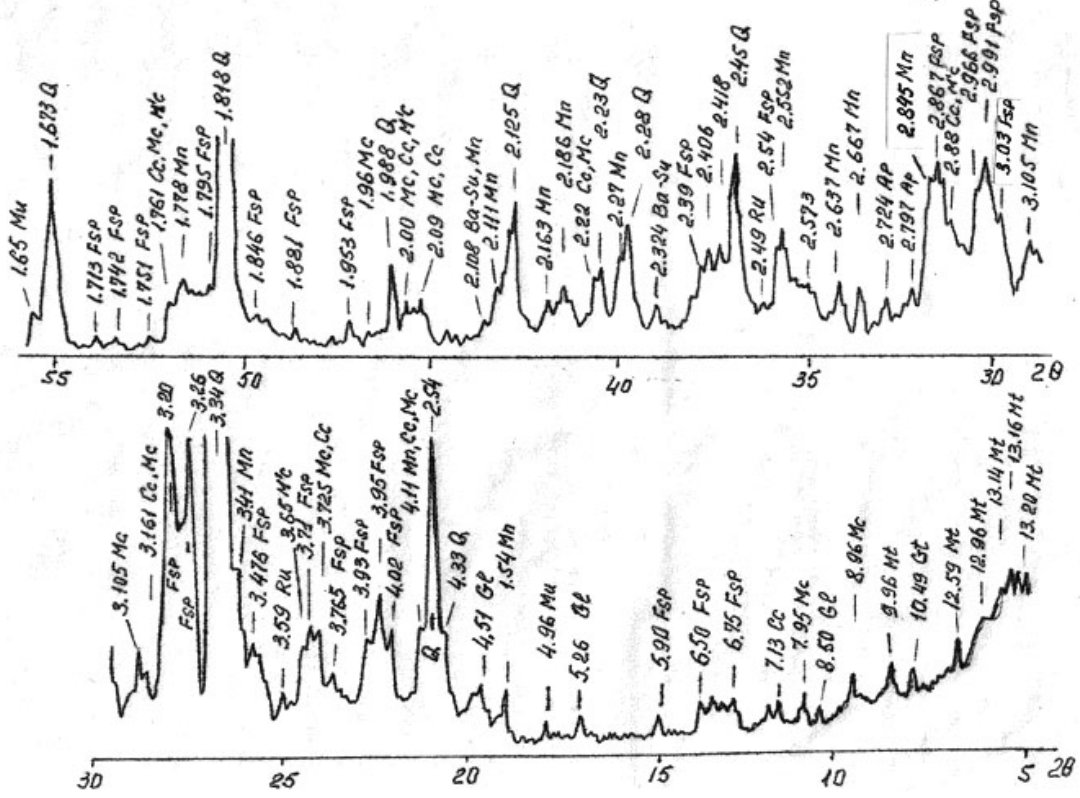
ღლეს ლამად (slime) ხსენებული, საცავში მოთავსებული მასალა მორუხო-შავი ფერის წვრილდისპერსიულ ქვიშის მსგავსია. ამ ქვიშის გრანულომეტრიის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ მისი ძირითადი მასა 0,2-0,6 ზომის მარცვლებისგან შედგება (~88 მას.%) და მარცვლების მხოლოდ ~12 მას.% ხასიათდება 0,1-0,2 მმ ზომით.

უკანასკნელი ათი წლის განმავლობაში დაკვირვების შედეგად ჩვენ გამოვიტანეთ დასკვნა, რომ საცავის მასალის ოქსიდური შედგენილობა უმნიშვნელოდ იცვლება, თუ არ ჩავთვლით მასში შემავალი წყლის შემცველობას, რომელიც უშუალოდაა დაკავშირებული სინჯების აღების დროზე. ამ მასალის გასაშუალოებული შედგენილობა შემდეგია (მას. %-ში): $P_2O_5 - 0,35$; $SiO_2 - 54,23$; $MnO_2 - 7,86$; $TiO_2 - 0,27$; $Al_2O_3 - 7,73$; $Fe_2O_3 - 0,23$; $MnO - 6,30$; $CaO - 3,76$; $MgO - 1,27$; $BaO - 0,69$; $K_2O - 1,82$; $Na_2O - 1,02$; $CO_2 - 3,59$; $SO_3 - 0,63$; $H_2O - 7,35$.

თუ შევადარებთ ჩვენს მიერ მიღებულ შედეგებს [1,2]-ში მოცემულ „სალი“ ლამისებრი ნარჩენების ოქსიდურ შედგენილობას (ცხრ. 1), ადვილად შევაჩვენებთ, რომ დამთხვევა SiO_2 -ის, Al_2O_3 -ის, CaO -ის, MgO -სა და Fe_2O_3 -ის შემთხვევაში დამაკმაყოფილებელია, გარდა MnO_2 -სა, რადგან ცხრ. 2-ში მოტანილი მონაცემების გადაანგარიშებით მიიღება ჩვენს მიერ მოცემული სიდიდეების შესადარებელი მნიშვნელობა.

ჩვენს მიერ დადგენილი საცავის მასალის ქიმიური შედგენილობის ცხრ. 1-ის მონაცემებთან შედარებით ირკვევა, რომ ამ მასალას თითქმის არ განუცდია ცვლილებები. სინამდვილეში ცვლილებები საგრძნობია, რაც მჟღავნდება საკვლევი მასალის მინერალოგიური შედგენილობით.

პეტროქიმიამში მიღებული მრავალკომპონენტური სისტემის ქიმიური შედგენილობის მინერალოგიურზე გადაანგარიშების ხერხით [3,4] დაფიქსირებული შედეგები მოცემულია ცხრ. 3-ში.



ნახ. 1. საცავში განთავსებული მასალის დიფრაქტოგრამა

ცხრილი 3. საცავის მასალის მინერალოგიური შედგენილობა

მასალის შემადგენელი ინგრედიენტები	რაოდენობა, მას. %	მასალის შემადგენელი ინგრედიენტები	რაოდენობა, მას. %	
Ap: $10\text{CaO}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$ აპატიტი	0,84	Or: $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ორთოკლაზი	8,74	
Ru: TiO_2 რუტილი	0,27		Ab: $\text{Fsp Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ალბიტი	8,13
Ba-Su: BaSO_4 ბარიტი	1,05		An: $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ანორთიტი	5,98
FeS ₂ : პირიტი	0,58	Cc: CaCO_3 კალციტი	3,12	
Gtt: $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ გოეთიტი	2,91	Mc: MgCO_3 მაგნეზიტი	2,52	
Tt: $\text{K}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ კაოლინიტი	0,70	Mc': MnCO_3 როდოქროზიტი	2,36	
Mu: $\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ მუსკოვიტი	1,99	Mang: $\text{MnO}_2\cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$ მანგანიტი*	5,00	
Gl: $(\text{K}_2\text{Na}_2)_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ გლაუკონიტი	1,71	Psi: $\text{H}_2\text{O}\cdot 1,14\text{MnO}\cdot 2,26\text{MnO}_2$ ფსილომელანი*	5,00	
H: $\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ჰეილანდიტი	4,12	Ptr: $27,33\text{MnO}_2\cdot \text{MnO}\cdot 2,83\text{H}_2\text{O}$ პიროლუზიტი*	1,50	
Mt: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ მონტმორილიონიტი	0,94	Wad: $\text{MnO}_2\cdot 2\text{MnO}\cdot 7,62\text{H}_2\text{O}$ ვადი	3,04	
Ht: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ჰალუაზიტი	0,80	Q: SiO_2 კვარცი	31,35	
		Op: $\text{SiO}_2\cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ ოპალი	3,53	
* - მოცემულია [3]-ში არსებული მონაცემები		H ₂ O – არასტრუქტურული წყალი	3,99	
			Σ100,17	

პეტროქიმიური გადაანგარიშების შედეგები დამაკმაყოფილებელ შესაბამისობაშია რენტგენოფაზური ანალიზით მიღებულთან. ნახაზზე 1 მოცემული დიფრაქტოგრამა საკმაოდ მკაფიოდ აფიქსირებს გაანგარიშებით მიღებული მინერალებისათვის დამახასიათებელ რეფლექსებს, თუმცა მათი გაშიფვრისას წყალშემცველი ალუმინსილიკატებისა და მანგანუმშემცველი (მადნეული) ფაზების, ისევე, როგორც მინდვრისშპატურის, ინდივიდუალიზაცია ვერ მოხერხდა. ამის მრავალი ობიექტური მიზეზი არსებობს, რომელთა შორის ძირითადად კარკასული და ფენოვანი სილიკატების კრისტალოქიმიური ჯგუფების ფარგლებში შესაძლო იზომორფიზმია და სტრუქტურათა შერევა. რაც შეეხება მადნეულ ფაზას, მასში შეძვარილი მინერალების ინდივიდუალიზაციას ართულებდა მანგანუმშემცველი მინერალების მარცვლების მცირე ზომები და რეფლექსების სიახლოვე – ცხრ. 3-ში მითითებული ამ ფაზების კრისტალოქიმიური ჯგუფების იდენტიფიკაცია საკმაო სიზუსტით მოხერხდა.

კვლავ შევადაროთ მიღებული შედეგები არსებულთან (ცხრ. 2). ამისათვის საჭირო გახდა ჩვენი მონაცემები დაგვეფიქსირებინა ცხრ. 2-ის ფორმაში, რამაც გამოიწვია როდოქროზიტის მადნეულის ნაწილში გადატანა, რადგან ეს მინერალი სხვა კარბონატებთან იზომორფულია. გარდა აღნიშნულისა,

ცხრ. 3-ში მოტანილი შედგენილობიდან მოცილებულ იქნა მიერთებული წყალი და მასა გადაანგარიშებულ იქნა 100%-ზე.

მიღებული შედეგები ცხრ. 4-შია მოცემული.

ცხრილი 4. „სალი“ ლამის (1) და საცავში მოთავსებული მასალის (2) მინერალოგიური შედგენილობის შედარება (მას. %)

მასა- ლები	ფოსფატები	სილიკატები და სხვ.	კვარცი	მადნეული, ფაზა	Σ	მადნეული ფაზის შედგენილობა				
						მანგანოზი	პაროლუზიტი	სილიმენი	მადნეული კარბონატი	Wad, MnO ₂ ·2MnO·7,62H ₂ O კაიდი
1	0,7	34,2	44,4	20,7	100,00	18,4	3,6	4,1	18,3	-
2	0,87	45,30	36,26	17,57	100,00	5,20	1,56	5,20	2,45	3,16
	+0,17	+11,1	-8,14	-3,13		-13,2	-2,04	+1,1	-15,85	+3,16

ირკვევა, რომ ლამის საცავში ათწლეულობით შენახვის გამო მინერალოგიური შედგენილობა საგრძნობლად შეიცვალა. [1,2]-ში ფოსფატებად ხსენებული შემადგენელი (ჩვენს შემთხვევაში – აპატიტი) რამდენადმე იზრდება. იზრდება მნიშვნელოვნად „სილიკატებად და სხვად“ ხსენებული შემადგენელი, რომელშიც, ჩვენი ვარაუდით, შედიან აქცესორული მინერალები (Ru, Ba-Su, FeS₂, Gtt), წყალშემცველი ფენოვანი (Kt, Mt, Ht, Mu, Cl) და კარკასული (H) ალუმინსილიკატები, მინდვის შპატები (Fsp, Or, Ab, An) და კარბონატები (Cc და Mc), ასევე მნიშვნელოვნად მცირდება კვარცის და ოპალის ოდენობა (Q და Op) და საგრძნობლად – „მადნეული ფაზა“.

იმის დადგენა, რა უნდა იყოს ლამის მინერალოგიური ცვლილების მიზეზები, საჭიროებს დეტალურ შესწავლას, თუმცა წარმოდგენილი მონაცემების მიხედვით რიგი მოსაზრების შემოთავაზება შესაძლებელია.

გასაგებია, რომ ლამიდან რიგი შემადგენლის მოცილებით დანარჩენის მატებაა მოსალოდნელი. ამდენად კვარცისა და მადნეული ფაზის კლება უნდა იყოს დანარჩენ შემადგენელთა ზრდის მიზეზი. „კვარცის“ შემთხვევაში შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ კვარციც და ოპალიც ლამში წვრილდისპერსულ მდგომარეობაშია და ნაწილი მათგანი, რომელთა მარცვლების ზომა კოლოიდურს უახლოვდება, გაჰყვება იმ წყალს, რომელიც დღეს დამბებს მიღმაა. რატომ არ შეეძლო მაშინ წყლიან ალუმინსილიკატებსაც გაჰყოლოდნენ ამ წყალს, რადგან ეს მინერალები ძირითადად კოლოიდმაგვარებია, მეტადრე თუ მათზე იმოქმედებს წყალი, მოხვედრილი წვიმისა და მლხობი თოვლის სახით? სავარაუდოდ, ნაწილი წლის გარკვეულ დროს გაჰყვება წყალს, თუმცა რიგი მათგანი წყლის „შთანთქმისადმი“ მიდრეკილი, მაგალითად Mt, H, დარჩება მათთვის ჩვეულ მდგომარეობაში. დარწმუნებით მხოლოდ „მადნეული ფაზის“ შემცირების მიზეზებზე შეიძლება მსჯელობა – იგი ნამდვილად მიჰყვება ალნიშნულ წყალს, რაზედაც ამ ფაზის თვისებრივი მინერალოგიური შედგენილობა მეტყველებს.

აქ გამოთქმული მოსაზრებები მეტწილად ვარაუდის დონეზეა. უფრო დამაჯერებლად დადგენილ მოვლენებზე შესაძლებელია მსჯელობა სალი ლამის ისეთივე დეტალური მინერალოგიური შედგენილობის არსებობისას, როგორც შემოთავაზებულია წინამდებარე ნაშრომში.

დასასრულს შეიძლება დავასკვნათ, რომ საცავში მოთავსებულმა ლამმა, ამ საცავის არსებობის დროის განმავლობაში ~3 მას.% მანგანუმის ოქსიდები „დაკარგა“ და რაც უფრო მეტხანს „შეინახავით“ მინერალთა მიღებულ კონგლომერატს, მით უფრო დაკარგავს იგი მეორადი მანგანუმის მიღების პერსპექტივებს. ამ შემთხვევაში კონგლომერატი მხოლოდ რიგი სამშენებლო მასალებისა და ნაკეთობათა მისაღებად ვარგისი ტექნოგენური ნედლეული გახდება.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Отчет по теме «Определение оптимального содержания кремнезема в Чиатурских концентратах, используемых для выплавки силикомарганца». №369/79. Рук. С.М. Мазмишвили, 1978 – 504с.
2. З.Н. Симонгулов . Разработка технологии выплавки силикомарганца из низкосортных марганцевых концентратов, обеспечивающая повышение извлечения марганца. Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. по спец. 05.16.02. Тб., ГПИ, 1983, - с. 27-49.
3. მულტიმინერალურ სისტემებში სილიკატებისა და მინის წარმოქმნის შესაფასებლად თერმოდინამიკურ მონაცემთა ბაზის შექმნა. ე. მაცაბერიძის ავტორეფერატი დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად. სტუ, თბ., 2011.
4. ე.თ. ნიკოლეიშვილი. „Seime-SiO₂-CaCO₃-Na₂CO₃“ ფსევდოლოთხმაგი სისტემების რიგი კომპოზიციის მაღალტემპერატურული ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შესწავლა. საკანდ. დის. ავტ., თბ., 2005, 42 გვ.
5. Г.А. Авалиани. Марганцевые месторождения Грузии. М., Наука, 1982, - 172с.

STUDY OF NATURE OF MATERIAL SITUATED IN THE STORAGE OF SLIME SCRAPS OF CHIATURA MANGANESE ORE

E.Matsaberidze, E.Nikoleishvili, A.Sarukhanishvili
Georgian Tehnical University

SUMMARY

Chemical and mineralogical composition of material situated in the storage, intended for slime scraps of Chiatura manganese ore dressing, is considered. It is shown that mineralogical composition of this material is changed as a result of long-term “keeping”. It is established that the amount of minerals of manganese group contained in it, is reduced from 20,7 mass % to 17,6 mass %.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ МАТЕРИАЛА, НАХОДЯЩЕГОСЯ В ХРАНИЛИЩЕ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ЧИАТУРСКОЙ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ

Э.Л.Мацаберидзе, Э.Т.Николеишвили, А.В.Саруханишвили
Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

Рассмотрен химический и минералогический состав материала, находящегося в хранилище, предназначенном для шламовых отходов обогащения чиатурской марганцевой руды. Показано, что в результате продолжительного «хранения» существенно изменился минералогический состав этого материала. Установлено, что количество содержащихся в нем минералов марганцевой группы уменьшилось с 20,7 мас. % до 17,6 мас. %.

საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგის ორგანიზების მეთოდური რეკომენდაციები

დამიტრი ერისთავი, ნაზიბოლა კუციავა, ლეილა გვერდწითელი, მარინე დემეტრაძე, ქეთევან ციხისელი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

განხილულია საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგის ორგანიზების მეთოდური რეკომენდაციები, საზოგადოების შესაძლო ჩართვისა და მონაწილეობის საკითხები სახელმწიფო ეკოლოგიურ პროგრამებში, საზოგადოებრივი ორგანიზაციების მიერ ალტერნატიული საინფორმაციო არხების შექმნა ინფორმაციის მიღებისა და შემდგომი გავცელებისათვის, “კონტროლისა” და დამოუკიდებლობის უზრუნველსაყოფად სახელმწიფო ეკოლოგიური სამსახურებისაგან, რომლებიც ხშირად განიხილავენ გარემოს მდგომარეობის შესახებ არსებულ ინფორმაციას თავისი ინტერესებიდან გამომდინარე.

ეკოლოგიური მონიტორინგი არის ბუნებრივ გარემოში მიმდინარე ცვლილებებზე დაკვირვების, შეფასებისა და პროგნოზირების ერთიანი საინფორმაციო სისტემა, რომელიც აგროვებს, სისტემაში მოყავს და ანალიზებს ინფორმაციას: ბუნებრივი გარემოს მდგომარეობაზე; გარემოს დამაბინძურებელ წყაროებზე და ზემოქმედების ფაქტორებზე; მთლიანობაში გარემოს დასაშვებ ცვლილებებზე და დატვირთვაზე; ბიოსფეროს არსებულ რეზერვებზე.

ამრიგად, ეკოლოგიური მონიტორინგის სისტემაში შედის დაკვირვება როგორც ბიოსფეროს ელემენტების მდგომარეობაზე, ასევე ანთროპოგენული ზემოქმედების წყაროებზე და ფაქტორებზე [1,3].

არსებული ამოცანების გადაწყვეტის ხასიათის მიხედვით, ეკოლოგიური მონიტორინგის კლასიფიკაციის მიმართ არსებობს სხვადასხვა მიდგომა. პირველ ცხრილში წარმოდგენილია კლასიფიკაცია, რომელიც მოიცავს ეკოლოგიური მონიტორინგის მთელ ბლოკს – დაკვირვებას ბიოსფეროს აბიოტური შემადგენლების ცვლილებებზე და ეკოსისტემების უკურუაქციებს ამ ცვლილებებზე.

ცხრილი 1. ეკოლოგიური მონიტორინგის კლასიფიკაციის ბლოკი

გარემოზე ზემოქმედების წყაროების მონიტორინგი	ზემოქმედების წყაროები	
გარემოზე ზემოქმედების ფაქტორების მონიტორინგი	ზემოქმედების ფაქტორები	
ბიოსფეროს მდგომარეობის მონიტორინგი	ბუნებრივი გარემო	
	გეოფიზიკური მონიტორინგი: ატმოსფერო; ოკეანე; ხმელეთის ზედაპირი მდინარეებითა და ტბებით, მიწისქვეშა წყლები.	ბიოლოგიური მონიტორინგი: ბიოტა

მონიტორინგის სისტემა ხორციელდება რამდენიმე დონეზე, რომელსაც შეესაბამება სპეციალური პროგრამები:

- იმპაქტური - ძლიერი დაბინძურების ზემოქმედების შესწავლა ლოკალურ მასშტაბში – (ი);
- რეგიონული - დამაბინძურებელი ნივთიერებების მიგრაციისა და ტრანსფორმაციის, რეგიონული ეკონომიკისთვის დამახასიათებელი სხვადასხვა ფაქტორების ერთობლივი ზემოქმედების პრობლემების წარმოჩენა - (რ);
- ფონური - ბიოსფერული ნაკრძალების, სადაც გამოირიცხულია ნებისმიერი სამეურნეო მოღვაწეობა - (ფ).

მორე ცხრილში მოცემულია ბუნებრივი გარემოს მონიტორინგის გლობალურ სისტემაში მიღებული დამაბინძურებელი ნივთიერებების კლასიფიკაცია პრიორიტეტულობის კლასების მიხედვით [1,3].

იმის გათვალისწინებით, რომ ბუნებრივი გარემოს სისუფთავეს საზოგადოების არსებობისათვის კარდინალური მნიშვნელობა აქვს, დღესდღეობით მსოფლიოს ბევრ ქვეყანაში დასმულია საკითხი გარემოს გაჭუჭყიანებაზე სახელმწიფო ორგანიზაციის პარალელურად საზოგადოებრივი მონიტორინგის წარმოების აუცილებლობის შესახებ.

კონკრეტული საწარმოს მიერ გარემოს დაბინძურების დონის ობიექტური განსაზღვრისათვის, მავნე ემისიების კონცენტრაციის გაზომვა სახელმწიფო ორგანიზაციის პარალელურად, უძვობესია წარმოებდეს აგრეთვე დამოუკიდებელი კომერციული ან არასამთავრობო ორგანიზაციის მიერ, რომელიც მუშაობს და კომპეტენტურია გარემოს დაცვის საკითხებში, რაც უზრუნველყოფს გაზომვების მეთოდისა და აპარატურის უნიფიცირებას და გამორიცხავს მიღებული შედეგების შეუთანხმებლობასა და სიჭრელეს. ცხადია, რომ ასეთი მიდგომა გამორიცხავს გარემოს დაბინძურების ხარისხის მიკრომომხდელ მიდგომას.

ცხრილი 2. დამაბინძურებელი ნივთიერებების კლასიფიკაცია პრიორიტეტულობის კლასების მიხედვით

კლასი	დამაბინძურებელი ნივთიერება	გარემო	პროგრამის ტიპი
1	გოგარდის დიოქსიდი	ჰაერი	ი; რ; ფ
	რადიონუკლიდები	საკვები	ი; რ.
2	ოზონი	ჰაერი	ი. (ტროპ.) ფ. (სტრატ.)
	ქლორორგანული შენაერთები და დიოქსინები	ბიოტა, ადამიანი	ი; რ.
	კადმიუმი	საკვები, წყალი, ადამიანი	ი.
3	ნიტრატები, ნიტრიტები	წყალი, საკვები	ი.
	აზოტის ოქსიდები	ჰაერი	ი.
4	ვერცხლისწყალი	საკვები, წყალი,	ი; რ.
	ტყვია	ჰაერი, საკვები	ი.
	ნახშირბადის დიოქსიდი	ჰაერი	ფ.
5	ნახშირბადის ოქსიდი	ჰაერი	ი.
	ნავთობის ნახშირწყალბადები	ზღვის წყალი	რ; ფ
6	ფტორიდები	მტკნარი წყალი	ი.
7	აზბესტი	ჰაერი	ი.
	დარიშხანი	სასმელი წყალი	ი.
8	მიკრობიოლოგიური დაბინძურება	საკვები	ი; რ.
	რეაქტივისუნარი ნახშირწყალბადები	ჰაერი	ი.

მესამე ცხრილში წარმოდგენილია საზოგადოების მონაწილეობის შესაძლებლობის ადგილი ეკოლოგიურ მონიტორინგში.

ცხრილი 3. საზოგადოების მონაწილეობა ეკოლოგიურ მონიტორინგში

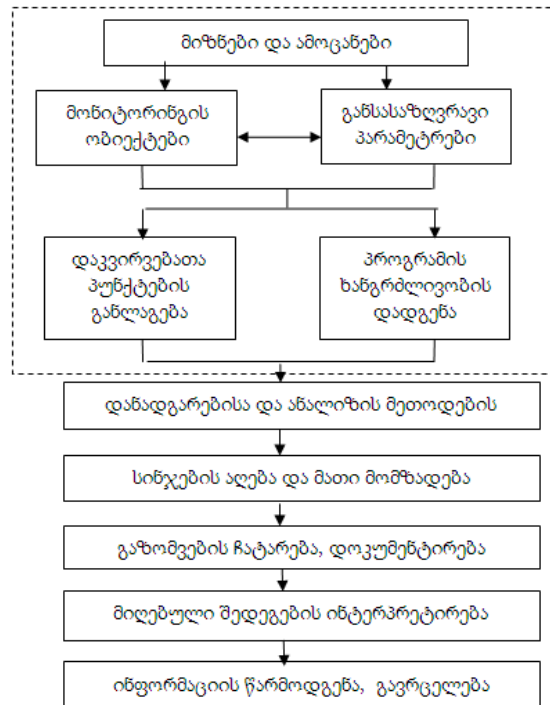
მონიტორინგის სახეები	დაკვირვებისა და შეფასების ობიექტები	საზოგადოების მონაწილეობის შესაძლებლობა
დამაბინძურებელი წყაროებისა და ნარჩენების გარემოზე ზემოქმედების მონიტორინგი	ჩანადენები, ემისიები, ნარჩენების განთავსება და შემდგომი უტილიზება, რესურსებისა და მზა პროდუქციის გამოყენება	საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგი სწორი ორგანიზაციის შემთხვევაში ზემოქმედების წყაროებზე შესაძლებელია იყოს ძალზე ეფექტური. მძლავრი ხელსაწყოების ბაზა აუცილებელი არ არის: უამრავი ამოცანა შესაძლებელია გადაწყდეს მარტივი მეთოდებით, მათ შორის ისეთი, რომელიც არ საჭიროებს სპეციალურ აღჭურვილობას (ვიზუალური დაკვირვებები, ფოტოდოკუმენტირება და ა.შ.).
ზემოქმედების შედეგების მონიტორინგი	ფიზიკური, ქიმიური, ბიოლოგიური ზემოქმედების ფაქტორები	ამ სახის მონიტორინგის ეფექტურობა ასევე შესაძლებელია იყოს ძალზე მაღალი. როგორც წესი, ის საჭიროებს ზოგიერთ აღჭურვილობას, რომლის არჩევა დამოკიდებულია მუშა ჯგუფის მიერ არჩეული ამოცანის გადაჭრაზე.
ბიოსფეროს მდგომარეობის მონიტორინგი	გეოფიზიკური მონიტორინგი ატმოსფერო; ოკეანე; ხმელეთის ზედაპირი მდინარეებითა და ტბებით. ბიოლოგიური მონიტორინგი (ბიოტა)	საზოგადოების მოქმედების არეალი აქაც არსებობს – ძირითადად ინტენსიური ზემოქმედების ზონებში ბიოტის დაცვის ნაწილში. მაგრამ, მთლიანობაში საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგის ეფექტურობა ამჟამად არცთუ ისე მაღალია.

ყველა სამუშაო, რომელსაც ასრულებს სახელმწიფო ეკოლოგიური მონიტორინგი, არ არის აუცილებელი შეასრულოს საზოგადოებამ, რადგანაც ძირითად მიზანს, რომელსაც ისახავს საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგი, მდგომარეობს ეკოლოგიური ინფორმაციის ხელმისაწვდომობის გაზრდაში საზოგადოებისათვის. ეს კი მიიღწევა ინფორმაციაზე სახელმწიფო მონოპოლიის შემცირებით, დამატებითი ინფორმაციის მოპოვებით, რომელსაც არ ფლობს სახელმწიფო სამსახურები და ასევე მთელი არსებული ინფორმაციის განზოგადებული ანალიზით და მისი ადაპტაციით ყველა დონის აუდიტორიისათვის.

როგორც წესი, საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგი ხორციელდება აქტიური ზომების გატარების მიზნით. ზოგიერთ შემთხვევაში საზოგადოებრივი ორგანიზაციები არჩევენ მიმართვას სახელმწიფო სტრუქტურებში, ზოგიერთ შემთხვევაში ახდენენ ზეწოლას უშუალოდ საწარმოებზე, ზოგჯერ გეგმავენ პირდაპირ მოქმედებებს შერჩეული ობიექტის ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუმჯობესების მიზნით. ამ თვალსაზრისით შეიძლება ვთქვათ, რომ საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგი განუყოფელია საზოგადოებრივი ეკოლოგიური კონტროლისგან და წარმოადგენს მისთვის საინფორმაციო ბაზას.

საზოგადოებრივ ეკოლოგიურ მონიტორინგს შეუძლია ეფექტურად შეასრულოს შემდეგი ფუნქციები: ალტერნატიული საინფორმაციო არხის შექმნა; ეკოლოგიური კონტროლის ოპერატიულობის ამაღლება და მოსახლეობის ეფექტური ინფორმირება საგანგებო შემთხვევებში; დაკვირვება ობიექტებზე, რომლებიც არ არიან ჩართული სახელმწიფოს გარემოს დაცვითი სამსახურების ეკოლოგიური მონიტორინგის პროგრამაში; იმ პრობლემებზე ყურადღების მიპყრობა, რომლებიც ადრე გამოკვეთილი არ იყო; ეკოლოგიური განათლების ამაღლება და განვითარება.

საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგის ორგანიზების მეთოდური რეკომენდაციები შეგვიძლია სრულად და, ამავე დროს, კომპაქტურად წარმოვადგინოთ შემდეგ ბლოკ-სქემაზე:



მეოთხე ცხრილში მოტანილია დანადგარები და ანალიზის მეთოდები, რომლითაც შესაძლებელია საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგის განხორციელება.

ცხრილი 4. საზოგადოებრივი ეკოლოგიური მონიტორინგის განხორციელებლად საჭირო დანადგარები და ანალიზის მეთოდები.

დანადგარის ტიპი	შესაძლებელი გამოყენების სფერო
კონდუქტომეტრი ანუ წყალხსნარების წინაღობის გასაზომი ხელსაწყო	წყლის მინერალიზაციის შეფასება, ელექტროლიტების (მარილების, ტუტეების, მჟავების) ჩამონადენის წყაროების ლოკალიზაცია.
pH-მეტრი, იონომეტრი	წყალბადის მაჩვენებლის დადგენა, ხოლო იონო-სელექტური ელექტროდების გამოყენებისას – ვადგენთ ნიტრატების, ქლორიდების და სხვა იონების არსებობას.
აირანალიზატორი	ატმოსფერულ ჰაერში ძირითადი მავნე მინარევები ნახვერადრაოდენობრივად განსაზღვრა.
ფოტოელექტრო-კოლორიმეტრი	სინჯების სათანადო მომზადებისას, წყლის ჰაერის, ნიადაგის, ბიოლოგიური ქსოვილების ანალიზი.
აირადი ქრომატოგრაფი	ატმოსფეროს და წყლის შემადგენლობაში ორგანული მინარევების განსაზღვრა.

უმეტეს შემთხვევაში საზოგადოებრივი ორგანიზაციები, რომლებიც მოღვაწეობენ ეკოლოგიური მონიტორინგის სფეროში, მიღებულ შედეგებს გადასცემენ:

- გადაწყვეტილების მიმღებ პირებს;
- გარემოს დაცვის სფეროს სპეციალისტებს;
- საზოგადოების ფართო ფენებს.

ეს ფართო აუდიტორია მოიცავს ეკოლოგიური განათლების სხვადასხვა დონის ჯგუფებს. ამიტომ, მიზნის მისაღწევად უნდა მომზადდეს რამდენიმე დონის საინფორმაციო მასალა, ცალკე სახელმწიფო

მოხელეებისათვის, ამ დარგის სპეციალისტებისათვის, ფართო საზოგადოებისათვის. იმისათვის, რომ მოპოვებული ინფორმაცია მიღებული და გასაგები იყოს ყველა დაინტერესებული პირისათვის, საჭიროა სამი-ოთხი დონის (სხვადასხვა სიროთულის) საინფორმაციო მასალის მომზადება.

ყველაზე სრული, ობიექტური ინფორმაცია, ცხადია, უნდა აისახოს სამეცნიერო-ტექნიკურ ანგარიშში, რომლის მიზანია მთელი კვლევის პროცესის საფუძვლიანი აღწერა, ყველა დეტალის დოკუმენტირება, მიღებული შედეგების ინტერპრეტაცია, დასკვნების გამოტანა და რეკომენდაციების წარმოდგენა.

გარემოს დაცვის სფეროში ჩატარებულ კვლევებს თან უნდა სდევდეს ანოტაცია, რომელშიც აღწერილია ჩატარებული სამუშაოს ძირითადი შედეგები, დასკვნები და რეკომენდაციები. ამ ანგარიშის ნაწილის გადაცემა შესაძლებელია უფრო ფართო წრის დაინტერესებული პირებისათვის.

ამრიგად, გარემოს ეკოლოგიურ მდგომარეობაზე, როგორც სახელმწიფო, ასევე საზოგადოებრივი მონიტორინგის ჩასატარებლად საჭიროა ფართომასშტაბური კვლევების ჩატარება გარემოში მოხვედრილი ანთროპოგენული და ბუნებრივი ნივთიერებების შემცველობის და შემადგენლობის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის. ამისათვის აუცილებელია ატმოსფერული ჰაერის, წყლის, ნიადაგის დაბინძურების ხარისხის დადგენა, რომლისთვისაც იღებენ შესაბამის სინჯებს და ახდენენ ამ სინჯების გამოკვლევას ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. სინჯების აღება უნდა მოხდეს სპეციალური ხელსაწყოებისა და დანადგარების საშუალებით სერთიფიცირებულ, მათ შორის არასამთავრობო ორგანიზაციაში, რაც უზრუნველყოფს მიღებული შედეგების თავსებადობას ეკოლოგიური მონიტორინგის სხვა სისტემებით მიღებულ შედეგებთან [1,2].

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гусева Т.В. и др. Как организовать общественный экологический мониторинг. М.Соц.-Эколог. Союз 1998 254 с.
2. Манита М.Д. и др. “Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест”. Изд. „Медицина“, Москва, 1980, 254с.
3. Назаров И.М., Николаев А.Н., Фридман Ш.Д. „Основы дистанционных методов мониторинга загрязнения природной среды”. Ленинград, Гидрометеиздат.1983, 265с.

METHODOLOGICAL RECOMMENDATIONS ON ORGANIZATION OF PUBLIC ECOLOGICAL MONITORING

D.V.Eristavi, N.A.Kutsiava, L.V.Gverdsiteli, V.B.Demetradze, K.O.Tsikhiseli

Georgian Technical University

SUMMARY

In the paper are considered methodological recommendations on organization of public ecological monitoring, possibility of community involvement and participation in national ecological programs, establishment of alternative information channels for acquisition and dissemination of information with the purpose of “control” and independency from government ecological services, often interpreting the information on the environmental condition proceeding from their own interests.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ ОБЩЕСТВЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Д.В.Эристава, Н.А.Куцава, Л.В.Гвердцители, М.Б.Деметрадзе, К.О.Цихисели

Грузинский Технический Университет

РЕЗЮМЕ

Рассматриваются методические рекомендации по организации общественного экологического мониторинга, возможности подключения и участие общественности в государственных экологических программах, создание ими альтернативных информационных каналов получения и распространения информации, для „контроля“ и независимости от государственных экологических служб, часто трактующих информацию о состоянии окружающей среды, исходя из своих интересов.

სამთო წარმოების ნარჩენების ბიოქიმიური გამდიდრების ეფექტურობის შეფასება

ლია ცერცვაძე, ჟუჟუნა პეტრიაშვილი, თემურ იაშვილი, შორენა პეტრიაშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ნაშრომში მოცემულია სამთო წარმოების ნარჩენების და ქანების ბიოქიმიური მეთოდით გამდიდრების შედეგები გალწარმოქმნილი მიკროორგანიზმების გამოყენებით. დამუშავებული მეთოდის წარმოებაში გამოყენება იძლევა საბადოების უნარჩენო ათვისების საშუალებას, რაც გამოიხატება არა მარტო ძირითადი, არამედ თანმსლები კომპონენტების მოპოვებაში, მაგალითად, ოქროსი და იშვიათი ლითონების, რომლებიც აუცილებელია ტექნიკური პროგრესისთვის.

სამთო ტექნოლოგიების განვითარების თანამედროვე დონე ვერ უზრუნველყოფს სასარგებლო წიაღისეულის მაქსიმალურ გამოყენებას, რის შედეგადაც ბევრი საჭირო და ძვირადღირებული კომპონენტის მოპოვება ვერ ხერხდება და ის რჩება ნარჩენებში. თუ მივიღებთ მხედველობაში აგრეთვე იმას, რომ დროთა განმავლობაში კონდიციური მადნები მცირდება, ხოლო ტექნიკის მოთხოვნები ზოგიერთ იშვიათ ელემენტებზე იზრდება, გასაგებია, თუ რა დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ისეთი ტექნოლოგიების დამუშავებას, რომლებიც უზრუნველყოფენ საჭირო ელემენტების მოპოვებას არაკონდიციური მადნებიდან, ნარჩენებიდან და ზოგადად ქანებიდან.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ჰიდროგეოლოგიის და საინჟინრო გეოლოგიის ინსტიტუტში ორ ათეულ წელზე მეტია ტარდება კვლევები გალებებაში მონაწილე მიკროორგანიზმების მეშვეობით წარმოების ნარჩენებიდან და ქანებიდან სხვადასხვა ელემენტის ამოღების პერსპექტივის დადგენის მიზნით. საერთაშორისო სამეცნიერო ტექნიკური ცენტრის გრანტის ფარგლებში ჩატარდა სამუშაოები რადიოაქტიური და იშვიათი ლითონების ღარიბი მადნებიდან, ნარჩენებიდან და ქანებიდან მიღების მიზნით (1). შემდგომ წლებში ეს კვლევები სხვადასხვა სუბსტრატებზე გაგრძელდა, რის შედეგადაც შესაძლებელი გახდა მეთოდის დაზუსტება, დახვეწა, შეფასება და სათანადო რეკომენდაციების ჩამოყალიბება.

ძირითადი სამუშაოები ჩატარდა ჭიათურის მანგანუმის საბადოს და მადნეულის სპილენძის საბადოს წარმოების ნარჩენებიდან ბიოქიმიური დამუშავებით იშვიათი და კეთილშობილი ლითონების ამოწვლილვის მიზნით.

ლითონების გამოტუტვისთვის გამოყენებული იყო მიკრობული თანასაზოგადოება, რომელიც მონაწილეობას იღებს გალებების პროცესებში. გამონატუტ ხსნარში მიკროორგანიზმების შემადგენლობის და რაოდენობის შესწავლამ აჩვენა, რომ გამოტუტვაში მონაწილეობს ცნობილი მიკროორგანიზმების ფართო სპექტრი. შესწავლილი იყო მიკროორგანიზმების სხვადასხვა ჯგუფი, რომელმაც გვიჩვენა, რომ ლითონების გამოტუტვის პროცესში ჩართულია მიკრობების ძალიან დიდი რაოდენობა, რომელთა შემცველობა მილიონობითაა გამომტუტავ სუსპენზიის 1 მილიმეტრში.

სხვადასხვა ტიპის წარმოების კულების და ნარჩენების ბაქტერიული გამოტუტვის შესწავლამ გამოავლინა რიგი ლითონების გამდიდრების ან გამოტუტვის გარკვეული ტენდენციები (3). აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ფაქტობრივად გამოტანა ხდება ამა თუ იმ ლითონის გამდიდრების დროსაც, მაგრამ ამ შემთხვევაში გამოტუტვის, ანუ გამოტანის სიჩქარე ნაკლებია გამდიდრების სიჩქარესთან შედარებით სხვა, უფრო მოძრავი ელემენტების გამოტანის ხარჯზე და საბოლოოდ ვლბულობთ გამდიდრების ეფექტს. ბაქტერიული გამოტუტვის შედეგების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ გამდიდრება ხდება ბიოლოგიურად კარგად გამომტუტავი როგორც არაიშვიათი, ასევე იშვიათი ელემენტების გამოტუტვის ხარჯზე.

ელემენტების საკმაოდ მკაფიო დაყოფა გამოტუტვის და გამდიდრების უნარით საშუალებას იძლევა დამუშავებული მეთოდიკა გამოვიყენოთ წარმოების ნარჩენების და ქანების გამდიდრებისთვის, რათა ელემენტების შემცველობა მიტანილ იქნას ტრადიციული მეთოდებით მოპოვებისთვის საჭირო კონდიციამდე. ფაქტობრივად, მეთოდის გამოყენება იძლევა ქანის ან ნარჩენის მადნად გადაქცევის საშუალებას. ჩვენ შევეცადეთ შეგვესწავლა მადნეულის სამთო-გამდიდრებელი წარმოების მაგალითზე ოქროს გამდიდრება მისი შემდგომი მიღების მიზნით, რაც ხელს შეუწყობს საბადოს უფრო რაციონალურად გამოყენებას.

როგორც კვლევებმა გვიჩვენა, ოქრო არის ერთ-ერთი იმ ლითონების რიგიდან, რომელთა კონცენტრაცია ბაქტერიული დამუშავების შედეგად მკვეთრად იზრდება გამოტუტულ მასაში. ჩატარებულმა ლაბორატორიულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ მადნეულის წარმოების ნარჩენებში და ამ რეგიონის ქანებში არსებული ოქროს მცირე რაოდენობა შეიძლება მიტანილ იქნას მისი მიღების საჭირო კონდიციამდე. მაგალითად, თუ ოქროს შემცველობა ბარიტ-პოლიმეტალური მადნების გამდიდრების კულებში შეადგენდა 0.875გ/ტ, 20 დღიანი ბაქტერიული დამუშავების შედეგად მისი შემცველობა გახდა 1.07 გ/ტ. ამასთან ერთად გამოტუტავ ხსნარშიც, მისი აორთქლების შემდეგ ოქროს შემცველობა შეადგენდა 0.252გ/ტ (ცხრ. 1).

ცხრილი 1. ზოგიერთი ლითონიური ელემენტების შემცველობა მადნეულის წარმოების მადნებისა და ნარჩენების საწყის ნიმუშებში (500-იანი ინდექსით), გამოტუტავ ხსნარებში (300-იანი ინდექსით.) და გამოტუტულ ნარჩენში (400-იანი ინდ.)

ნიმუშის ნომერი	Au (0,0043)		Th (13)		Sr (340)		Rb (150)		Sc (10)		Ta (2,5)	
	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%
510	0,875	100	1,91	100	704	100	15,8	100	2,77	100	0,493	100
310	0,252		0,385		424				2,51		0,023	
410	1,07	118	2,02	102,1	732	100,4	10,4	34	3,36	116	0,631	123,5
511	6,86	100	0,601	100	492	100	9,04	100	2,48	100		
311	0,02		0,098		71,8		2,19		3,04		0,056	
411	9,14	128,5	1,12	179,6	397	22	9,77	104	3,42	132	0,302	
515	0,0216	100	3,00	100	75,6	100	23,3	100	7,66	100	0,76	100
315	0,0106		0,63		151				6,00			
415	0,385	1875	3,49	113	83,4	107	23,1	3	8,70	110	1,23	156,5
512	5,56		0,388	100	59,8	100	8,76	100	1,55	100	0,11	100
312	0,022		0,125		160				3,29			
412	1,45	75	1,13	288	50,2	17	19,1	215	4,14	263	0,287	258
517	0,0046	100	1,92	100	165	100	20,3	100	6,86	100	0,428	100
317	0,0047				174				1,56		0,0201	
417	0,0036	61,2	1,97	100,8	183	108	20,4	100,4	7,51	107	0,371	14,9
518	0,009	100	12,5	100	58,5	100	150,0	100	6,06	100	1,45	100
318	0,005		9,23		185		11,1		4,47		0,14	
418	0,168	1824	11,2	12	190	317	144,0	7	6,26	100,9	1,60	107,9

ნიმუში 510-ბარიტ-პოლიმ. მადნის კულები., 511-სპილ. კონც., 512-სპილ.კოლჩ. მადნ. ნარჩ., 515-მეორადი კვარც. ნარჩ., 517-გაკვარც. ტუფი., 518-კვარცპორფირული ტუფი.

მეორადი კვარციტების ნარჩენებში ოქროს შემცველობა შეადგენდა 0.0216გ/ტ, გამოტუტულ მასაში- 0.385გ/ტ, აორთქლებულ მასაში - 0.0106გ/ტ. საინტერესოა რეგიონის მცირე რაოდენობის ოქროს შემცველი ქანების გამდიდრების შედეგები. მაგალითად, კვარცპორფირული ტუფის ბაქტერიული დამუშავების შედეგად ოქროს 0.009გ/ტ შემცველობით მისი რაოდენობა გაიზარდა 0.168გ/ტ-მდე, რაც შეადგენს 1824%-ით ზრდას. ზემოთ მოცემული შედეგები მოღებულია გამოტუტვის და გამდიდრების 1 ციკლის შედეგად, ხოლო გამოტუტვის ციკლის განმეორება უკვე გამოტუტული ნარჩენებიდან ზრდის ლითონის შემცველობას საჭირო კონდიციამდე (ცხრ.2).

ცხრილი 2. ზოგიერთი ლითოფილური ელემენტის შემცველობა ქანებში, გამონატუტ ხსნარში და გამოტუტულ მასაში

ქანის ტიპი	Au (0,0043)		Th (13)		Cs (3,7)		Sr (340)		Rb (150)		Sc (10)		Ta (2,5)	
	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%	გ/ტ	%
გრანიტი (საწყისი)	0,013	100	19,7	100	0,85	100	119	100	103	100	9,0	100	1,03	100
გრანიტი (ხსნარი)	0,0146		9,43				223				7,05			
გრანიტი (გამოტუტული მასა)	0,062	193,8	31,6	157	1,37	157,1	190	156	98,3	7	11,1	120,0	1,59	151,1
ქვიშაქვა (საწყისი)	0,0051	100	13,8	100	7,35	100	103	100	53,9	100	23,1	100	1,26	100
ქვიშაქვა (ხსნ.)	0,0054		0,51				173				4,60			
ქვიშაქვა (გამოტუტ.მასა)	0,0054	103	17,6	124,2	7,82	101,3	116	109	63,5	114	29,7	125	1,66	128,4
კვარციტი (საწყ.)	0,0216	100	3,00	100			75,6	100	23,3	100	7,66	100	0,76	100
კვარციტი (ხსნარი)	0,0106		0,63				151				6,00			
კვარციტი (გამოტუტ.მასა)	0,385	1875	3,49	113	0,124		83,4	107	23,1	3	8,70	110	1,23	156,5
კვარცპორფირი (საწყისი)	0,009	100	12,5	100	1,91	100	58,5	100	150,0	100	6,06	100	1,45	100
კვარცპორფ. (ხსნ.)	0,005		9,23		0,172		185		11,1		4,47		0,14	
კვარცპორფირი (გამოტუტ.მასა)	0,168	1824	11,2	12	1,69	13,5	190	317	144,0	7	6,26	100,9	1,60	107,9

შესწავლილი იშვიათი ელემენტებიდან გალიუმი და ინდიუმი მიეკუთვნება იმ ელემენტთა კატეგორიას, რომლებიც მდიდრდება ბაქტერიული დამუშავების შედეგად. ლითოფილური ელემენტებისაგან გამდიდრების ტენდენციას ამჟღავნებს ცეზიუმი - 101-204%-მდე, სკანდიუმი - 263%-მდე, ტანტალი - 108-434%-მდე, ცირკონიუმი - 500%-მდე.

ძალიან საინტერესო ვგუფს შეადგენს ლანთანიდები, რომელთაგანაც გამდიდრების მკაფიო ტენდენციით გამოირჩევა ლანთანი, ტერბიუმი, იტერბიუმი, ლუტეციუმი, ნეოდიმი, ერბიუმი. დანარჩენი ელემენტები ხასიათდება უფრო მეტად გამოტანის ტენდენციით. უნდა ითქვას, რომ სხვადასხვა სუბსტრატში ერთიდაიგივე ელემენტმა შეიძლება გამოამჟღავნოს ხან გამდიდრების, ხან გამოტანის ტენდენცია. ამიტომ ფაქტიურად ყველა ელემენტის გამდიდრება შესაძლებელია, რასაც დიდი მნიშვნელობა აქვს მისი დეფიციტის დროს.

მოცემულ ცხრილებში ნაჩვენებია ნარჩენებსა და ქანებში ზოგიერთი ელემენტის საწყისი და მისი გამდიდრებული შემცველობა 20 დღიანი ბაქტერიული დამუშავების შედეგად.

უნდა ითქვას, რომ ცხრილებში მოტანილი მონაცემები განსაზღვრულია საზღვარგარეთის სხვადასხვა ლაბორატორიებში გამოყენებული თანამედროვე მეთოდებით, როგორცაა: ნეიტრონულ-აქტივაციური, რენტგენო-ფლოუორესცენტური, ატომურ-ემისიური, და ატომურ-აბსორბციული.

მიღებული შედეგები გვაძლევს აღნიშნული მეთოდების წარმოებაში დანერგვის რეკომენდაციის საფუძველს, რაც ხელს შეუწყობს როგორც ძირითადი, ისე თანმხლები ელემენტების მოპოვებას და საბოლოოდ, საბადოების უფრო რაციონალურ ათვისებას.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Церцвадзе Л.А., Петриашвили Ш. Г., Использование гелеобразующих микроорганизмов в целях утилизации отходов горного производства. Сб. «Сергиевские чтения», вып. 7, Москва, ГЕОС, 2005.
2. Церцвадзе Л.А., Петриашвили Ж.Д., Яшвили Т.Г., Петриашвили Ш.Г. Биохимическая очистка хвостов и отходов горно-обогатительных производств Грузии. Тр. Международной научно-технической конференции «Охрана окружающей среды и устойчивое развитие», ТГУ, Тбилиси, 2010.
3. Челидзе Т., Церцвадзе Л., Меликадзе Г., Петриашвили Ж. Моделирование геомиграционных процессов загрязнения прилегающих к маднеульскому месторождению территорий. Сб. «Сергиевские чтения», вып. 11, 2009.
4. Mosulishvili L., Kirkesali E., Tsertsvadze L. etc. Biotechnology in Georgia for various applications. Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences, vol. 2№3, 2008.

THE MINING WASTES BIOCHEMICAL TREATMENT'S EFFECT ASSESSMENT

Lia Tsertsvadze, Zhuzhuna Petriashvili, Temur Iashvili, Shorena Petriashvili
Georgian Technical University

SUMMARY

The article illustrates the possibilities of enriching the expensive and precious metals using gleying microorganisms. Introducing our method will allow to make mining of the deposits waste-free or reduced wastes. Apart from this it will be possible to produce not only the main metals, but also the associated expensive components, including the gold and rare metals for technicaproggress.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ ГОРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Л.А.Церцвадзе, Ж.Д.Петриашвили, Т.Г.Яшвили, Ш.Г.Петриашвили
Грузинский Технический Университет

РЕЗЮМЕ

В статье приводятся результаты обогащения отходов горных производств и пород биохимическим методом с использованием гелеобразующих микроорганизмов. Разработанный метод позволит осуществить безотходное освоение месторождений с извлечением не только основных, но и сопутствующих ценных компонентов, включая золото и редкие металлы, необходимые для технического прогресса.

ლითონით დაფარული ალმასის ბრანშულბის ელექტროიმპულსური შეცხობა

ზურაბ ოქროსცვარიძე, თამაზ ბაციკაძე*, იზოლდა კახნიაშვილი, ლევან ჩხიკვაძე, ნოდარ ვაჩეიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
*ფერდინანდ თავაძის სახ. მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ელექტროიმპულსური შეცხობა ტარდებოდა APC 800x600 მარკის ალმასის გრანულბებზე, რომლებიც ჰიდრომეტალურგიული მეთოდით იყო პლაკირებული ავტოკლავში. პროცესის მოდელირება ხორციელდებოდა ПП-2, მარკის გრაფიტის მარცვლებზე. მიღებული ნიმუშები ადვილად პრეპარირდებოდნენ. ელექტრონულ-მიკროსკოპიული კვლევით დადგენილი იქნა პლაკირებული ნიკელის ფენის ნანოკრისტალური აღნაგობა, რომლის ნაწილაკების ზომაა 800 – 1200Å და რომელთაც მრავალი სტრუქტურული დეფექტი გააჩნიათ. ნიკელისა და გრაფიტის ელექტროიმპულსური შეცხობის დროს ფაზათა გამყოფ საზღვარზე წარმოიქმნებოდა მეტასტაბილური ფაზა, რომელიც შემდგომში იშლებოდა ევტექტიკურ კომპონენტებად. ეს ადასტურებს პლაკირებული ფენის ზედაპირზე ძალიან მაღალი ტემპერატურის არსებობას, რომელსაც ფენის ზედაპირი პრაქტიკულად პლაზმურ მდგომარეობაში გადაჰყავს. ამ დროს ალმასი არ ხურდებოდა გრაფიტიზაციის დონემდე და ინარჩუნებდა თავის ძირითად თვისებებს – სიმტკიცეს და სისაღეს.

კრისტალური აგებულების ფხვნილების შეცხობა – ეს ტექნიკური თვალსაზრისით მნიშვნელოვანი და დამოუკიდებელი ფიზიკურ-ქიმიური ტექნოლოგიური პროცესია პოლიკრისტალური მასალების მისაღებად სტრუქტურული მდგენელების გარკვეული თანაფარდობით. ყოველივე ეს გვაძლევს განსაზღვრული მექანიკური და საექსპლუატაციო თვისებების მქონე შეცხობილი ნაკეთობების მიღების საშუალებას.

ახალი მასალების მისაღებად გამოყენებულია ფხვნილების დაწნევისა და შეცხობის ისეთი თანამედროვე ტექნოლოგიური პროცესები, როგორცაა ფხვნილების გლინვა, ექსტრუზია, იზოსტატიკური დაწნევა, ცხელი დინამიკური დაწნევა, დაწნევა აფეთქებით და სხვ. ყველა ამ ტექნოლოგიური პროცესით მიღებულმა ნაშაბდებმა შესაბამისი გამოყენება ჰპოვეს ახალ თანამედროვე ტექნიკაში.

აქვე გვინდა აღვნიშნოთ, რომ ბოლო 10-15 წლის განმავლობაში ტექნიკურმა პროგრესმა საკმაოდ გაზარდა ძნელად დასამუშავებელი ნაკეთობების ნომენკლატურა, რომელთა დამუშავება რთულია ჩვეულებრივი სწრაფმჭრელი ფოლადებით ან სალი შენადნობებით. ზემოაღნიშნულმა წარმოქმნა პირობები, რათა შემუშავებულიყო ზესალი მასალები – ბუნებრივი ან ხელოვნური ალმასის კრისტალების ჩანართებით. ამავე დროს გადამწყვეტი და მნიშვნელოვანი უნდა იყოს მათი ისეთი თვისებების შეხამება, როგორცაა მაღალი ცვეთამდეგობა და შრომისუნარიანობა, დასამუშავებელი ნაკეთობის ზედაპირის მაღალი ხარისხი და ჭრის სიჩქარე. ამასთანავე აღსანიშნავია, რომ ფხვნილთა მეტალურგიის კლასიკური მეთოდებით (მათ შორის ცხელი დინამიკური დაწნევით) ასეთი ნაკეთობის მიღება ამჟამად შეუძლებელია.

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, საჭირო გახდა ისეთი თანამედროვე შეცხობის ტექნოლოგიური პროცესის შექმნა, რომელიც არ დაუკარგავდა ალმასის კრისტალებს სიმტკიცეს და საჭირო თვისებებს და მოგვეცა დაბალი დნობის ტემპერატურის მქონე ლითონური მატრიცის (მაგალითად – ღურალუმინის) განმტკიცების ან მისი ფოლადის დაფისებრი კრისტალებით არმირების და სხვა კომბინაციების გამოყენების საშუალებას.

ამ მხრივ საყურადღებო და მნიშვნელოვანია უკრაინის ეროვნული აკადემიის მასალათმცოდნეობის პრობლემების ინსტიტუტის სამუშაოები, სადაც დამუშავებულია ასეთი მასალების შეცხობა ელექტროიმპულსური მეთოდით, ანუ დიდი სიმკვრივის მქონე დენის ძალის გატარებით ფხვნილოვან მასალებში, როდესაც შეცხობის პროცესის მიმდინარეობა და დამთავრება ხდება წამის მეათედებში. ნაჩვენებია, რომ ასეთი შემოქმედების შედეგად იცვლება გრანულომეტრული და ქიმიური შემადგენლობა, ხვედრითი ზედაპირი, ფხვნილის ნაწილაკების ფორმა და ხდება ნანოზომის ლითონთა კარბიდების და ინტერმეტალიდების სინთეზი [1].

საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს მჭიდრო თანამშრომლობა აქვს უკრაინის ნაციონალური აკადემიის მასალათმცოდნეობის პრობლემების ინსტიტუტთან, კერძოდ, ამ მიმართულების ხელმძღვანელთან აკდემიკოს ა.ი. რაიჩენკოსთან, ვისი ხელმძღვანელობითაც ტარდებოდა ნიკელით პლაკირებული ალმასის კრისტალების შეცხობა ელექტროიმპულსური მეთოდით.

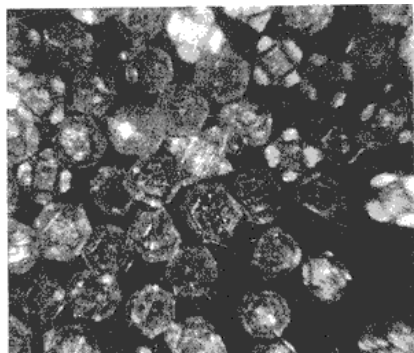
ექსპერიმენტული ნაწილი

APC 800 - 600 (ზომებით 600-800 მკმ) მარკის ალმასის გრანულების პლაკირებას ვახდენთ პიდრომეტალურგული მეთოდით. ლითონების ალდგენა (Ni, Co და სხვ.) ხდებოდა შესაბამისი მარილების წყალხსნარებიდან აირადი წყალბადის საშუალებით მაღალი წნევის პირობებში.

პარალელურად პლაკირების პროცესს ვსწავლობდით გრაფიტის ფხვნილებზე (ზომები 80-100 მკმ) ასეთი სისტემის კომპოზიტიზე გაადვილებულია ნიმუშების პრეპარირება და შემდგომში მათი ელექტრონულ-მიკროსკოპული კვლევა (განჭოლვით და სკანირებით).

როგორც ალმასის გრანულების, ასევე გრაფიტის ფხვნილის ნიკელით პლაკირებას ვაწარმოებდით 5 ლიტრიან ავტოკლაავში, სადაც ვათავსებდით 30 გ/ლ კონცენტრაციის ამიაკის წყალხსნარს, რომელსაც ვამატებდით 50-70 გ ალმასის გრანულებს ან გრაფიტის ფხვნილს. იმავე ხსნარს ვამატებდით ნიკელის სულფატს ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) კონცენტრაციით 50-100 გ/ლ, ამონიუმის სულფატს $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ კონცენტრაციით 130-160 გ/ლ და ანტრაქინონს (კატალიზატორი) 2 გ/ლ რაოდენობით. შემდგომ ვახდენდით ავტოკლაავის ჰერმეტიზაციას და სისტემის შებერვას (გაწმენდას) აირადი აზოტით. აზოტის გატარების შემდეგ ავტოკლაავში ვწნეხდით აირად წყალბადს წნევით $P = 2,5$ მპა-მდე. ხსნარის მორევის სიჩქარე შეადგენდა 50 ბრ/წთ. ხსნარს ვახურებდით $120-130^\circ\text{C}$ -მდე ელექტროლუმენის საშუალებით, გახურების სიჩქარე შეადგენდა $50^\circ\text{C}/\text{სთ}$. ხსნარს ეკავა ავტოკლაავის მოცულობის 0,7-0,8 %. პროცესის დამთავრების შემდეგ ავტოკლაავიდან გამოვკვნიდა როგორც ალმასის პლაკირებული გრანულები, ასევე გრაფიტის ფხვნილი, რომლებსაც ვრეცხავდით წყალში და ვაშრობდით წყალბადის გარემოში.

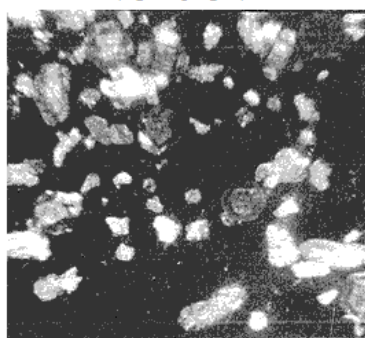
პლაკირების პროცესში ხსნარიდან ალდგენილი ლითონი პირველ რიგში ავსებს სხვადასხვა ტიპის ტეხებს, ბზარებს და მათ საფეხურებს, რის გამოც დასაპლაკირებელი გრანულები ან ფხვნილები ღებულობენ უფრო მომრგვალებულ ფორმას. სურ.1 მოცემულია საწყისი და პლაკირებული ფხვნილების მორფოლოგიური სურათი ალმასისათვის (ა) და გრაფიტისათვის (ბ).



საწყისი

ა) პლაკირებული $\times 50$ 

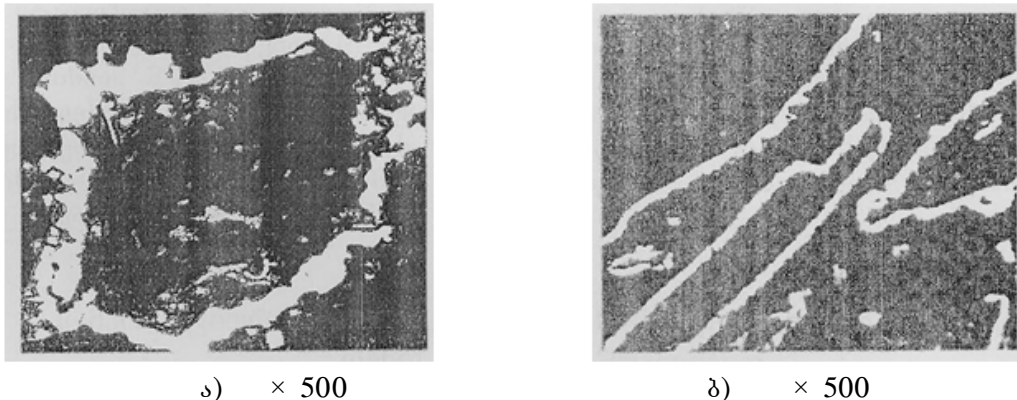
საწყისი

ბ) პლაკირებული $\times 109$

სურ. 1. საწყისი და პლაკირებული ფხვნილების მორფოლოგია: ა) ალმასისათვის; ბ) გრაფიტისათვის

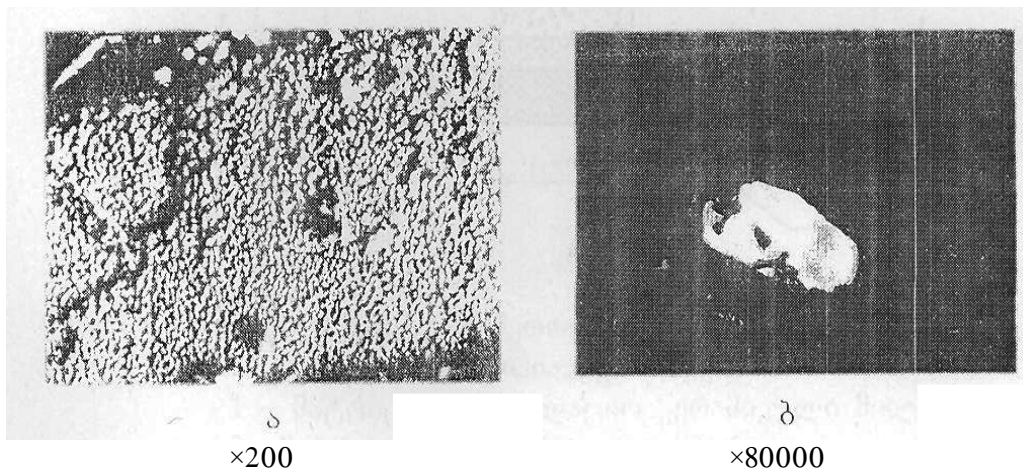
გამოკვლევების შედეგად დადგინდა, რომ დასაპლაკირებელი ფხვნილის ზედაპირის თანაბარი აქტივაციის შედეგად, პლაკირების ჰეტეროგენული პროცესიდან გამოძინარე, მათზე პრაქტიკულად

თანაბარი სისქის პლაკირებული ფენა წარმოიქმნება და მასზე დასაპლაკირებელი ფხვნილის ზომები გავლენას არ ახდენს (სურ.2).



სურ. 2. პლაკირებული ფხვნილების კვეთის მიკროსტრუქტურა და პლაკირებული ფენის განაწილების სურათები სისტემებისათვის: ა) ალმასი + ნიკელი; ბ) გრაფიტი + ნიკელი.

პლაკირებული ფენების ზედაპირის რასტრულმა და ელექტრონულ-მიკროსკოპულმა კვლევამ აჩვენა, რომ იგი შედგება წვრილდისპერსული, სფერული ფორმის მდგენელებისაგან (სურ.3.ა), ხოლო გამჭოლი ელექტრონულ-მიკროსკოპული ანალიზით დადგინდა, რომ პლაკირებულ ფენას გააჩნია ნანოკრისტალური აგებულება მრავალი კრისტალური დეფექტით (ძირითადად ვაკანსიები). მისი კრისტალების ზომებია 800-1200Å (სურ.3.ბ)



სურ. 3. ა-პლაკირებული ფხვნილის რასტრული ელექტრონულ-მიკროსკოპული სურათი; ბ-ნიკელის ერთი მიკროკრისტალის მიკროფოტოგრაფია განჭოლვაზე.

პლაკირებული ფენების სტრუქტურული დეფექტების ევოლუცია მათი დაწნევის დროს ექვემდებარება პოზიტრონო-ანიჰილაციური კვლევის მეთოდს. აღნიშნული მეთოდით კვლევისას აღმოჩნდა, რომ მიყენებული დაწნევის ძალა, სტაციონალური ვაკანსიების კონცენტრაციას ზრდის და მათი რაოდენობა 10^{-14} აღწევს, რაც ვაკანსიების კონცენტრაციის ზედა ზღვარია, დამახასიათებელი დნობის ტემპერატურის წინა პერიოდისათვის.

ვაკანსიების ასეთი ჭარბი რაოდენობა დეფორმაციების დროს იწვევს ლითონური მასების ურთიერთგადატანას დიდი სიჩქარით და ისეთი პროცესების განვითარებას, როგორცაა ფორების წარმოქმნა და გადაკრისტალება.

სწორედ ამ მოსაზრებიდან გამომდინარე, მეცნიერული და პრაქტიკული თვალსაზრისით, მეტად საინტერესო და აქტუალური იყო ისეთი სისტემების ელექტრონულ-იმპულსური მეთოდით შეცნობა, რომელიც წამის მეთაღებში ხორციელდება და იწვევს ფხვნილის ზედაპირის მაღალ ტემპერატურამდე გახურებას (თითქმის პლაზმურ მდგომარეობამდე), დიფუზური პროცესების დაჩქარებას და მასების დიდ მანძილზე გადატანას.

ელექტროიმპულსური მეთოდით ფხვნილთა შეცხოვის დროს გამოყენებული იყო მუდმივი დენი. გახურებისას ფხვნილი განიცდიდა მუდმივ დაწნევას, რომელიც პროცესის დამთავრების შემდეგ იხსნებოდა.

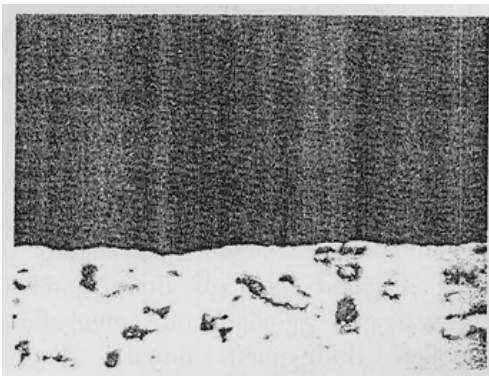
შეცხოვას ვაწარმოებდით ჯერ გრაფიტი + ნიკელის, ხოლო შემდეგ ალმასი + ნიკელის კომპოზიციურ სისტემებზე.

შეცხოვის დროს ფხვნილები განიცდიდნენ დაწნევას $P = 250-350$ მპა წნევისა და $I = 1500-2000$ ა/სმ² მუდმივი დენის სიმკვრივის პირობებში.

ექსპერიმენტის დამთავრების შემდეგ “გრაფიტი-ნიკელი” სისტემის შეცხოვილ ნაკეთობას ვაცივებდით წყალში, შემდეგ კი მისგან ვამზადებდით მეტალოგრაფიულ შლიფს რასტრულ ელექტრონულ მიკროსკოპზე და მიკროანალიზატორებზე გარდამავალი ზონის გამოსაკვლევადა. რეაქტივით ($3HCl+HNO_3$) დამუშავების შემდეგ გარდამავალ ზონაში (სურ.4) ნიკელის მხრიდან შეინიშნება შავი და რუხი ფერის ჩანართები ზომით 1-2 მკმ.

როგორც მიკრორენტგენოსპექტრალურმა ანალიზმა აჩვენა რენტგენის სხივების შესაბამის გამოსხივებაში რუხი ფერის ჩანართები შეესაბამება Ni_3C . წერტილოვანი ანალიზის საფუძველზე დადგინდა, რომ Ni შემცველობა Ni_3C 90% ტოლია (თეორიულად $Ni = 93\%$), ხოლო შავი ფერის ჩანართები კი გრაფიტს წარმოადგენს.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის საფუძველზე, ნიმუშების ცუდი პრეპარირების და ასევე მათი ძალზე მცირე რაოდენობის გამო, Ni_3C და ევტექტიკური ჩანართები ($Ni + C$) არ აღმოჩნდა.



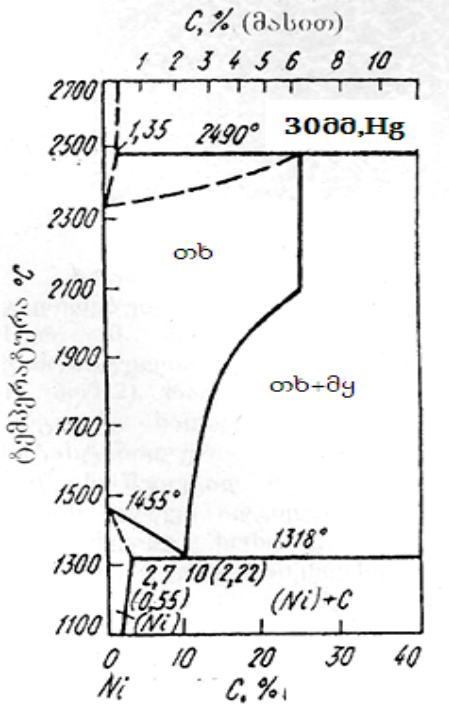
სურ. 4. $Ni + C$ გარდამავალი ზონის სტრუქტურა ელექტროიმპულსური შეცხოვის შემდეგ

თუ შევადარებთ მიღებულ შედეგებს “Ni-C” კლასიკური მდგომარეობის დიაგრამასთან (სურ. 5), შეიძლება მივიღოთ იმ დასკვნამდე, რომ თხევად ნიკელში ნახშირბადის ხსნადობის მრუდზე მიღებული გადახრის წერტილი ($2100^{\circ}C$), შეესაბამება ნიკელის მეტასტაბილური კარბიდის - Ni_3C წარმოქმნას.

იგივე შედეგებია მიღებული სამუშაოში [2], სადაც $2200^{\circ}C$ -დან ნაწრთობ ნიმუშებში აღმოჩენილია მეტასტაბილური ევტექტიკა (ნიკელის მყარი ხსნარი + Ni_3C), რომელიც მაღალტემპერატურული მოწვის დროს იშლება გრაფიტის წარმოქმნით.

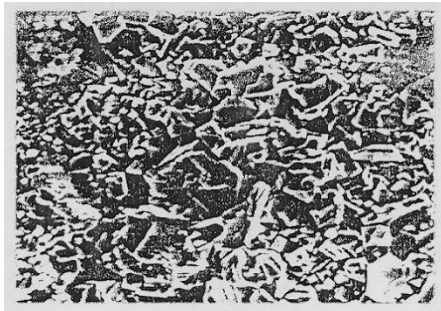
კვლევებიდან ჩანს, რომ ელექტროიმპულსური შეცხოვის დროს ფხვნილების პლაკირების ზედაპირზე ადგილი აქვს ტემპერატურის სწრაფ ზრდას, რომლის მაქსიმალურმა მნიშვნელობამ შესაძლებელია ფხვნილის ზედაპირი გადაიყვანოს პლაზმურ მდგომარეობაში. ეს პროცესი მიმდინარეობს ნანოკრისტალური აგებულების პლაკირებულ ფენებში. ამას მოწმობს ის ფაქტი, რომ “C-Ni” სისტემაში, გარდამავალ ზონაში, თხევად ნიკელში $2100^{\circ}C$ -ზე ადგილი აქვს Ni_3C მეტასტაბილური ფაზის წარმოქმნას, ხოლო შემდგომ მაღალტემპერატურული მოწვის დროს ეს უკანასკნელი იშლება ნიკელის და გრაფიტის წარმოქმნით. მიღებული შედეგი ემთხვევა ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს [3].

ანალოგიური ტექნოლოგიით იქნა ჩატარებული ელექტროიმპულსური შეცხოვის პროცესი “ალმასი+ნიკელი” სისტემის ფხვნილებზე, იმ განსხვავებით, რომ ამ შემთხვევაში მიღებული ცილინდრული ნაკეთობის გეომეტრიული პარამეტრები იყო მცირე, კონკრეტულად: $D = 10$ მმ, $h = 5$ მმ. რადგან აღნიშნული სისტემის ნიმუშებიდან პრაქტიკულად შეუძლებელი იყო მეტალოგრაფიული შლიფის მომზადება, გარდამავალი ზონის გამოკვლევა ალმასისა და ნიკელს შორის ჩატარდა ტენის ფრაქტოგრაფიაზე.



სურ. 5. C- Ni სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

აღნიშნულიდან გამომდინარე ელექტროიმპულსური შეცხობის პროცესის დამთავრების შემდეგ, ნიმუშს ვაცივებდით თხევად აზოტში (-196°C) – 3 სთ-ის განმავლობაში, შემდეგ ვამაგრებდით სპეციალურ სამარჯვში სწრაფი დინამიკური დატვირთვის ქვეშ. ასეთი პროცესის შემდეგ ვღებულობდით ტრანსკრისტალურ ტენს, რომლის მორფოლოგია წარმოდგენილია მე-6 სურათზე.

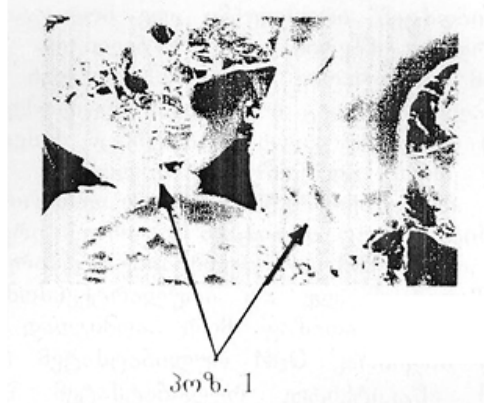


სურ. 6. ალმასი-ნიკელის შეცხობილი ნიმუშის ტენის ფრაქტოგრამა

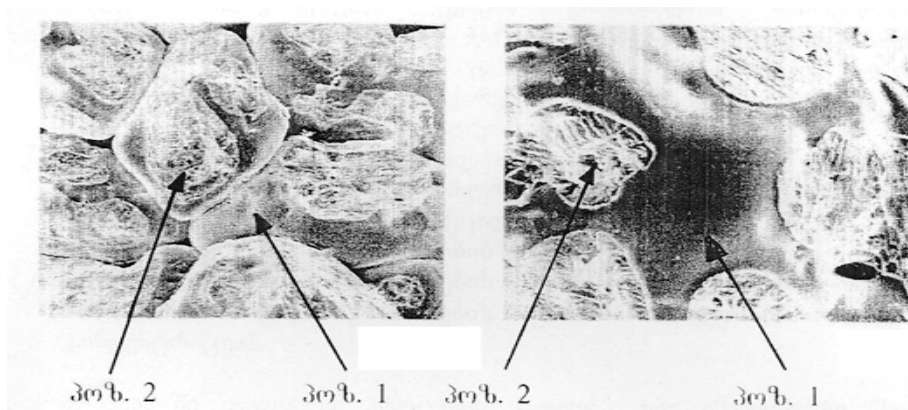
ტრანსკრისტალურ ტენს ვსწავლობდით რასტრულ ელექტრონულ მიკროსკოპზე. მაქსიმალური გადიდების შემთხვევაში ტენზე მოჩანს როგორც საკონტაქტო ზედაპირები (სურ.7, პოზ.1), ასევე ამ ადგილების გლუვი და დაძარღვული, დარღვეული (სურ.8. პოზ. 2) უბნები. ეს მიუთითებს იმ ფაქტზე, რომ დაძარღვული უბნები ასახავს იმ ადგილს, სადაც ტენი განვითარდა გარდამავალ ფენაზე და წარმოიქმნა მეტასტაბილური ევტექტიკა Ni+Ni₃C, რომელიც მაღალტემპერატურული მოწვის შედეგად შესაძლებელია დაიშალოს ევტექტიკის მდგენელ კომპონენტებად, ხოლო ტენის გლუვი ადგილი შეესაბამება იმ უბნებს, სადაც სუფთა გამდნარი ნიკელი ხელმეორედ გამოკრისტალდა.

ამრიგად, ჩატარებული კომბინირებული კვლევების შედეგად შემუშავებულია გრაფიტის ფხვნილის და ალმასის კრისტალების (გრანულების) ნიკელით პლაკირების ჰიდრომეტალურგიული მეთოდი. ტექნოლოგიური პროცესი პლაკირებული ფენის სისქის რეგულირების შესაძლებლობას იძლევა. ამ მეთოდით მიღებული ფენა ნანოკრისტალურია და მისი კრისტალების ზომებია 800-1200 Å;

ასეთ ნანოკრისტალურ სტრუქტურაში ძალზე განვითარებულია მარცვალთშორისი საზღვრები და აქედან გამომდინარე, მათში შეინიშნება წერტილოვანი დეფექტების – ვაკანსიების ჭარბი რაოდენობა, რომლის კონცენტრაცია უტოლდება ლითონის დნობის წინა პერიოდში არსებულ კონცენტრაციას (10⁻¹⁴);



სურ. 7. ტეხის ფრაქტოგრამაზე ალმასის გრანულების “შელულების” ადგილები



სურ. 8. ტეხის ფრაქტოგრამაზე ალმასის გრანულების “რღვევის” ადგილები

გამოკვლეულია, რომ ელექტროიმპულსური შეცხობის დროს, ფხვნილების საკონტაქტო ადგილებზე (ზედაპირებზე) დროის მცირე მონაკვეთში, სწრაფად ვითარდება მაღალი ტემპერატურა, რომელსაც აღნიშნული ადგილები გადაყავს პლაზმურ მდგომარეობაში, მაგრამ პროცესის მცირე ხანგრძლივობის გამო (წამის მეათედები) იგი ვერ აღწევს მარცვლის გულში და ამით უნარჩუნებს ალმასის გრანულებს ძირითად ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს;

ელექტროიმპულსური მეთოდით შეცხობილი გრაფიტი+ნიკელი და ალმასი+ნიკელი კრისტალების და ფხვნილების ნიმუშების მეტალოგრაფიული, მიკრორენტგენოსპექტრალური და ელექტროსკანირების მიკროსკოპული ანალიზებით დადგინდა, რომ ფაზათა შორის გარდამავალ ზონაში ადგილი აქვს მეტასტაბილურ Ni_3C კარბიდის წარმოქმნას, რომელიც ასევე შედის $Ni_3C + Ni$ მეტასტაბილურ ევტექტიკაში ერთ-ერთი სტრუქტურული მდგენელის სახით, რაც კარგ შესაბამისობაშია $Ni-C$ კლასიკური მდგომარეობის დიაგრამასთან, სადაც $2100^{\circ}C$ ადგილი აქვს აღნიშნული კარბიდის წარმოქმნას.

საინსტრუმენტო მასალების შესაცხობად, რომლებიც შეიცავენ ალმასის კრისტალებს, ელექტროიმპულსური შეცხობის ტექნოლოგიას თანამედროვე ფხვნილთა მეტალურგიაში ალტერნატივა არ გააჩნია.

ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. *О.Н. Сизоненко, Г.А. Баглюк, А.И. Райченко, А.А. Мамонова, Э.И. Тафтай, Е.В. Липян, А.С. Торпаков, А.Д. Зайченко, Д.А. Гончарук.* Электроразрядный синтез наноразмерных металл-углеродных композиционных порошков. Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии. Киев, 2012, т. 10, №1, с. 135 - 144
2. *И.Н. Чапорова.* Структура спеченных твердых сплавов, М., Металлургия, 1975, 247 с.
3. *А.И. Райченко.* Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока, М., Металлургия, 1987, 127 с.

**ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЕ СПЕКАНИЕ АЛМАЗНЫХ ГРАНУЛ,
ПЛАКИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОМ**

З.Ш.Окроецваридзе, Т.Г.Бацикадзе*, И.Б.Кахниашвили, Л.А.Чхиквадзе, Н.А.Вачеишвили

*Грузинский технический университет***Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе***РЕЗЮМЕ**

Электроразрядное спекание проводили на алмазных гранулах марки ARC 800×600, плакированных никелем, гидрометаллургическим методом в автоклаве. Моделирование процесса осуществлялось на зернах графита марки ПГ-2, плакированных никелем. Полученные образцы легко препарировались. Электронномикроскопическим исследованием установлено нанокристаллическое строение плакирующего слоя никеля с размером частиц 800 – 1200 Å, имеющих множество структурных дефектов. При электроразрядном спекании графита и никеля на границе раздела фаз образовывалась метастабильная фаза Ni₃C, которая впоследствии разлагалась на эвтектические компоненты (Ni и C). Это свидетельствует об образовании на поверхности плакирующего слоя очень высокой температуры, переводящей поверхность слоя практически в плазменное состояние. При этом алмаз не нагревался до уровня графитизации и сохранял свои основные свойства – прочность и твердость.

ELECTRODISCHARGE SINTERING DIAMOND GRANULES CLADMETAL

Zurab Okrostsvaridze, Tamaz Batsikadze*, Izolda Kakhniashvili, Levan Chkhikvadze, Nodar Vacheishvili

*Georgian Technical University*** Institute of Metallurgy and Materials Science. F. Tavadze***SUMMARY**

Electrodischarge sintering the diamond granules brand ARC 800 - 600, which plated of nickel, has been realized by hydrometallurgical method in an autoclave. Process modeling was carried out on grains of graphite grade PG-2, plated nickel. The resulting samples were prepared easily. Electron microscopic investigation has found nanocrystalline nickel plating layer structure with a particle size 800 - 1200 Å, with many structural Defect. With Electrodischarge sintering graphite and nickel at the interface formed metastable phase Ni₃C, which then decomposes to eutectic components (Ni and C). This is indicative of the formation on the surface of the cladding layer is very high temperatures, the surface layer is almost transforming into a plasma state. In this diamond is not warmed up to the level of graphitized and retain their basic properties - strength and hardness.

МЕТОД ФОРМОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ОДЕЖДЫ ИЗ ПОЛИЭФИР-ИЗОЦИАНАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

М.В.Датушвили

Кутаисский государственный университет А. Церетели merabidat@mail.ru

Рассмотрен вопрос создания деталей швейных изделий из полиэфир-изоцианатных композитов методом формования. Результаты зависимости объемного веса изделия от количества воды и изоцианата показали, что с увеличением количества воды резко возрастают весовые показатели образцов. В графическом виде представлены результаты зависимости физико-механических свойств образцов от количества диизоцианата. Результаты проведенных исследований имеют практическую значимость; их успешно можно использовать во многих отраслях народного хозяйства.

В процессе улучшения качества швейных изделий все большее значение приобретает обоснованный выбор материалов для одежды, а также рациональное их использование. Успешное решение упомянутых вопросов возможно только на основе глубоких знаний строения и свойств материалов, их ассортимента, методов испытания и оценки качества. Надо отметить, что новые по структуре и свойствам материалы создаются благодаря применению современных видов химических волокон и нитей, высококачественных кристаллов и отдельных материалов [1].

Среды большого количества полимеров, пригодных для производства деталей одежды, эластичный полиуретановый поропласт (пенополиуретан) занимает одно из ведущих мест.

Пенополиуретаны отличаются хорошими теплоизоляционными свойствами (коэффициент теплопроводности 0,032 ккал/м.ч.град) и легкостью (1 м² этого материала толщиной 0,3 см весит около 90-100 г) [2]. Полиуретановые поропласты в швейной промышленности в основном используются при изготовлении прокладочных материалов, а также плечевых накладок, бюстгальтеров, головных уборов и др. [3]. Пространственная форма деталей швейных изделий из полиуретанового пенопласта в основном достигается методом формования. Сущность метода заключается в том, что предварительно приготовленную полиэфир-изоцианатную композицию заливают в специальные ограничительные формующие приспособления (пресс-формы), в которых происходит вспенивание и образование полиуретанового поропласта. Изделие или детали изделия изготавливаются за 10÷15 мин.

Анализ литературных источников [4-5], а также наблюдение за процессами формования деталей швейных изделий из полиуретанового поропласта показал, что качество окончательного продукта во многом определяется условием проведения процесса формования, а также рецептурным соотношением компонентов полиэфир-изоцианатных композиций.

Технологический процесс получения формованных полиуретановых изделия состоит из следующих этапов: дозировка и смешивание исходных компонентов, заливка полиэфир-изоцианатной смеси в форму, термообработка, чистка и смазка формы.

Целью настоящей работы было исследование рецептуры полиэфир-изоцианатной композиции в зависимости от объемного веса исследуемого объекта. Исследование проводилось на формованных изделиях в виде чашки бюстгальтера. Качество полученных изделий определялось органолептически – по эластичности, характеру поверхности, характеру структуры пор в пеноматериале. В качестве исходного сырья использован слаборазветвленный полиэфир на основе полуилендиизоцианата с содержанием изомеров 2,4 – 65% и 2,6 – 35%; катализатор – диметилбензиламин; основной эмульгатор – неионогенного типа с гидроксильным числом 70, вспомогательный анионоактивный эмульгатор с кислотным числом 10; дистиллированная вода и парафиновое масло.

Результаты исследования зависимости объемного веса изделия от количества воды и диизоцианата представлены на графиках (рис. 1, 2).

Количественное соотношение толиулендиизоцианата в реакционной смеси во многом определяет физикомеханические свойства и визуальные особенности продукции. Зависимость свойств от содержания диизоцианата выражается коэффициентом – отношение практически взятого толиулендиизоцианата к теоретически рассчитанному, выраженное в процентах. Зависимость физико-механических свойств полиуретанового поропласта от коэффициента пены представлена на графиках (рис. 3, 4, 5).

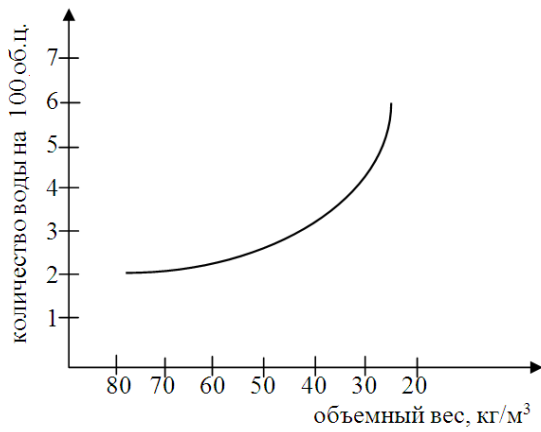


Рис. 1. График зависимости объемного веса поропласта от количества воды в реакционной смеси

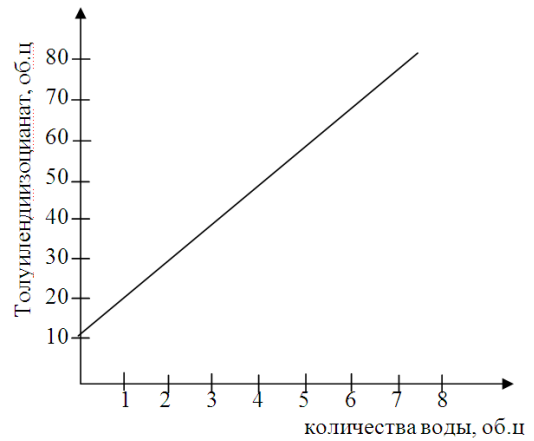


Рис.2. График зависимости количества толиулендиизоцианата от количества воды

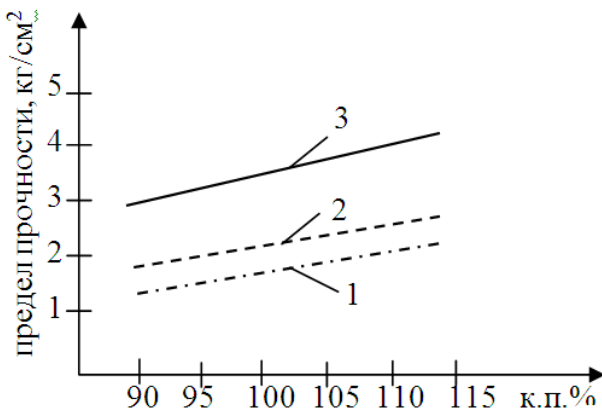


Рис. 3. График зависимости предела прочности при растяжении от коэффициента пены с объемным весом поропласта: 1- 35 кг/м³; 2- 40 кг/м³; 3- 50 кг/м³

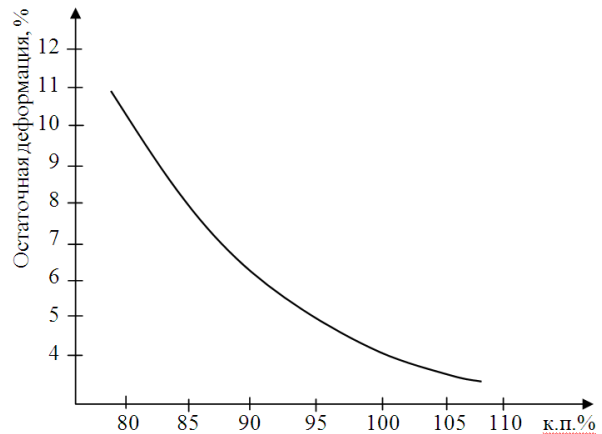


Рис. 4. График зависимости остаточной деформации от коэффициента пены

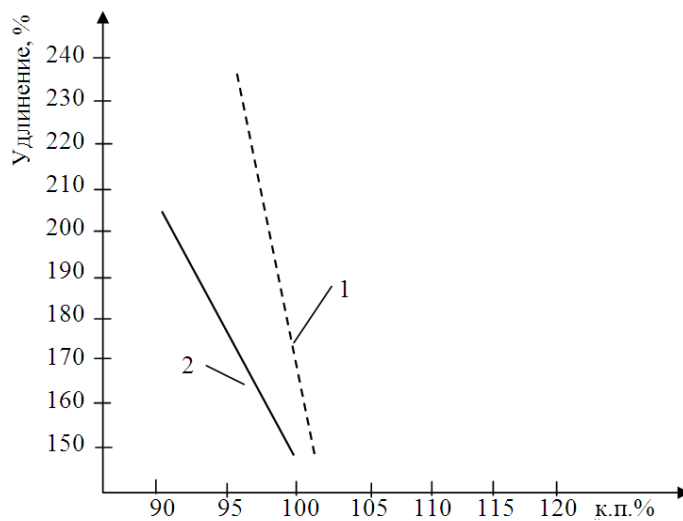


Рис. 5. График зависимости относительного удлинения при разрыве от коэффициента пены с объемным весом поропласта: 1- 35 кг/м³; 2- 40 кг/м³.

Как показывают результаты исследований, с увеличением коэффициента пены растет жесткость пеноматериала, уменьшается показатель остаточной деформации и относительное удлинение при разрыве.

С уменьшением коэффициента пены получают мягкие материалы с высоким относительным удлинением, но с пониженной прочностью на разрыв и с высоким значением остаточной деформации.

Исходя из того, что качество многих видов швейных и не только швейных изделий определяется его объемным весом можно сделать следующий вывод: результаты проведенных исследований успешно можно использовать во многих отраслях народного хозяйства.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Б.А. Бузов, Т.А. Модестова, Н.Д. Алименкова. Материаловедение швейного производства. – М.: Легкомбытиздат. 1986. - 424 с.
2. Дель Р.Л. и др. Гигиена одежды. М. Легкая индустрия. 1979.
3. М.В. Датуашвили. Разработка рационального пакета одежды специального назначения. – Кутаиси: 2009. -164 с.
4. Райт П., Комминг А. Поллиуретановые эластомеры: Пер. с англ. Л.: Химия. 1973. – 304 с.
5. Любортович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия. 1990. – 288 с.

სამკერვალო ნაკეთობათა დეტალების ფორმირების მეთოდი პოლიეთერ- იზოციანატური კომპოზიტებისგან

მერაბ დათუაშვილი
ქუთაისის ა. წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

განხილულია ტანსაცმლის დეტალთა ფორმირების პროცესები პოლიეთერ-იზოციანატური კომპოზიტებისგან. ნაწარმის მოცულობითი მასის დამოკიდებულებამ წყლისა და იზოციანატის რაოდენობაზე აჩვენა, რომ წყლის მომატებით მკვეთრად იზრდება საბოლოო პროდუქტის წონითი მაჩვენებლები. სტატიაში გრაფიკული სახით წარმოდგენილია ნაწარმის ფიზიკო-მექანიკური თვისებების დამოკიდებულება დიიზოციანატის რაოდენობაზე. ჩატარებული კვლევების შედეგებს გააჩნია პრაქტიკული ღირებულება, რომელიც წარმატებით შეიძლება გამოყენებულ იქნას სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგებში.

METHOD OF FORMATION OF CLOTHING DETAILS FROM POLYESTER-ISOCYANATE COMPOSITES

Merab Datuashvili
Kutaisi A.Tsereteli State University

SUMMARY

Molding method of formation of clothing details from polyester-isocyanate composites have been considered. Results based on the volumetric weight for the amount of water and isocyanate showed that water increases sharply with increasing weights. The article also graphically view the results based on the physico-mechanical properties of samples the number of deizocianata. The results of the study have practical significance; they can be used successfully in many sectors of the economy.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОДОШВЕННЫХ РЕЗИН

Н.З.Ломтадзе

Кутаисский государственный университет им. А.Церетели

В статье приведены результаты исследований по разработке рецептуры и методике изготовления нового вида пористого подошвенного материала на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) [1-3].

При изучении процесса порообразования в ХСПЭ было установлено, что органический порообразователь азодикарбонамид при температуре 160⁰С не только вспенивает, но и структурирует ХСПЭ. Комбинация же порообразователя ЧХЗ-21 и окиси магния является эффективным структурирующим агентом ХСПЭ [4].

Известно, что при повышенной температуре распад органического порообразователя происходит с образованием свободных радикалов [5], при взаимодействии которых с ХСПЭ и при участии окислов материала образуются межмолекулярные связи, легко разрушающиеся при механической пластикации.

Регенерацию пористого материала на основе ХСПЭ, свойства которого приведены в таблице 1 (первичный вулканизат), осуществляли на вальцах при температуре валков 30-35⁰С с фрикцией 1:1,3. После механической обработки пористого материала в течение 3-5 минут с вальцев снимали тонкую гладкую пленку регенерата. Увеличение продолжительности вальцевания пористого материала с 10 до 60 минут увеличивает предел прочности при растяжении и относительное удлинение сырого регенерата на 30%, а также увеличивает прочность, при этом получается более пластичный регенерат с гладкой поверхностью. Оптимальная продолжительность регенерации составила 20 мин.

Таблица 1. Свойства регенерата и вторичного вулканизата

Свойства	Материал						
	Первичный вулканизат	Вторичный вулканизат при продолжительности вальцевания регенерата, мин					
		10	20	30	40	50	60
Предел прочности при растяжении, Н/м ² 10 ⁵	34,4	44,8/30,7	70,5/36,1	71,1/38,1	69,9/40,6	72,2/36,5	69,2/41,7
Удлинение, %: относительное остаточное	220 8	152/49 7/2	205/61 9/2	190/62 9/2	204/71 9/2	196/61 9/2	197/65 9/2
Твердость по ТМ-2, усл.ед.	42	56/78	60/74	59/75	58/78	61/78	60/80
Плотность, г/см ³	0,48	0,64/1,25	0,7/1,26	0,71/1,24	0,7/1,3	0,75/1,28	0,7/1,32
Сопrotивление раздиру «грибком», Н/м10 ³	2,16	5,57/1,61	4,64/1,78	3,44/1,05	3,95/1,01	3,69/0,93	4,01/2,12
Приведенная прочность Н/м ² 10 ⁵	71,6	70/24,6	101/28,6	100/30,7	99/31,3	96,5/28,5	99/31,6
Приведенный раздир Н/м10 ³	4,5	8,7/1,3	6,6/1,4	4,9/0,9	5,6/0,8	4,9/0,7	5,7/1,6

Примечание: В числителе показатели вторичного вулканизата, в знаменателе – регенерата.

Известно, что интенсивное измельчение полимеров трехмерного строения сопровождается их механо-крекингом [6]. При вальцевании пористого материала на основе ХСПЭ происходит сложный механо-химический процесс. Образовавшиеся при механо-крекинге макрорадикалы могут рекомбинировать между собой с образованием новых структур. Этому [7] способствует увеличение продолжительности вальцевания материала и увеличение его степени измельчения, что обеспечивает наибольшее восстановление межмолекулярных связей, приводящее к повышению прочностных свойств сырого регенерата.

Полученный регенерат подвергали повторному структурированию при $155 \pm 2^\circ\text{C}$ без добавок каких-либо ингредиентов резиновой смеси.

Регенерат имеет невысокую пластичность, однако при температуре структурирования обладает текучестью и заполняет пресс-форму. В результате структурирования регенерата получается пористый материал «вторичный вулканизат» с комплексом удовлетворительных свойств. Следует отметить, что прочностные свойства вторичных вулканизатов не ниже первичных, а относительное удлинение несколько ниже, но несмотря на это, они выдерживают более 300000 циклов многократного растяжения.

Возможно, под действием температуры и давления при повторном структурировании образуется более совершенная структура, обеспечивающая высокий комплекс свойств вторичным вулканизатам по сравнению с первичными.

Для выявления возможности многократной регенерации пористого материала на основе ХСПЭ чистый регенерат, а также с добавлением 2 и 4 мас.ч. порообразователя ЧХЗ-21 на 100 мас.ч. регенерата подвергали структурированию и получали вторичные вулканизаты, которые вновь подвергали регенерации и структурированию.

В результате двукратной регенерации с последующим структурированием получается резина с высокими физико-механическими свойствами (таблица 2).

Таблица 2. Физико-механические свойства первичных, вторичных и третичных вулканизатов

Физико-механические показатели	Первичный вулканизат (пористая резина)	Содержание ЧХЗ-21, мас.ч. на 100 мас.ч. регенерата						
		Вторичный вулканизат			Третичный вулканизат			
		0	2	4	0	2	4	
Предел прочности при растяжении, $\text{H}/\text{M}^2 \cdot 10^5$	69,5	136	89	60	156	70	49	
Удлинение, %: относительное остаточное	270	270	190	150	193	159	120	
	10	14	10	8	17	9	7	
Напряжение ($\text{H}/\text{M}^2 \cdot 10^5$) при удлинении:								
	50%	16	27	20	16	35	18	14
	100%	38	60	47	33	66	44	29
	150%	54	88	74	47	97	65	42
Твердость по ТМ-2, усл.ед.	54	75	67	54	82	60	50	
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,54	1,05	0,7	0,44	1,27	0,6	0,37	
Приведенная прочность $\text{H}/\text{M}^2 \cdot 10^5$	129	129,5	127	136,5	123	117	130	

Из данных таблицы 2 видно, что вторичные и третичные вулканизаты без введения порообразователя имеют такие же свойства, как и первичный вулканизат.

Установлено, что пористый материал на основе ХСПЭ можно подвергать многократной регенерации путем пластикации на вальцах.

Структурирование регенерата без добавок каких-либо ингредиентов резиновой смеси позволяет получить вторичные и третичные вулканизаты, физико-механические свойства которых находятся на уровне свойств первичных вулканизатов.

Введение в регенерат порообразователя ЧХЗ-21 позволяет получить вторичные и третичные вулканизаты пористой структуры с высокими физико-механическими свойствами.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Дюмина В.Г., Павлов С.А., Динзбург Б.Н. «Кожевенно-обувная промышленность», 1979, №5.
2. Дюмина В.Г., Павлов С.А., Сафрай Б.А., Динзбург Б.Н. «Кожевенно-обувная промышленность», 1980, №5.
3. Дюмина В.Г., Павлов С.А., Сафрай Б.А., Динзбург Б.Н. «Кожевенно-обувная промышленность», 1981, №4.

4. Дюмина В.Г., Павлов С.А., Динзбург Б.Н. «Каучук и резина», 1984, №1.
5. Сафрай Б.А... Синтетические материалы для низа обуви. М., «Легкая индустрия», 19785.
6. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., «Химия», 1991.
7. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1987.

**საღანჩე რეზინების წარმოებაში გამოყენებული ფოროვანი მასალის
რეგენერაციის შესაძლებლობის კვლევა**

ნ.ზ.ლომთაძე

ქუთაისის ა. წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

სტატიაში მოცემულია ქლორსულფირებული პოლიეთილენის ფუძეზე დამზადებული ახალი ფოროვანი რეზინის რეცეპტურისა და დამუშავების ტექნოლოგიის კვლევა. დადგინდა, რომ ქლორსულფირებული პოლიეთილენის ფუძეზე დამზადებულმა ფოროვანმა მასალამ შიძლება გაიაროს მრავალჯერადი რეგენერაცია ლილვაკებზე პლასტიკაციის გზით. რეზინის ნარევის ნებისმიერი ინგრედიენტისა და სხვა დანამატის გარეშე რეგენერატის სტრუქტურირება გვაძლევს შესაძლებლობას მივიღოთ მეორადი და მესამეული ვულკანიზატები, რომელთა ფიზიკო-მექანიკური თვისებები დგანან პირველადი ვულკანიზატების დონეზე. რეგენერატში ფორწარმომქმნელის ЧХЗ-21 შეყვანა საშუალებას გვაძლევს მივიღოთ ფოროვანი სტრუქტურის მეორადი და მესამეული ვულკანიზატები მაღალი ფიზიკო-მექანიკური თვისებებით.

**STUDY OF REGENERATION ABILITY OF POROUS MATERIAL IN THE PRODUCTION OF
PLANTAR RUBBERS**

N.Z.Lomtadze

Kutaisi A.Tsereteli State University

SUMMARY

In result of studies development of compounding and manufacturing technique of a new type of porous material based on chlorosulphonated Plantar polietilena (HSPÈ). Found that the foam can be HSPÈ on the basis of a multiple regeneration by plastikacii on rollers. Structuring regenerate without additives of any compound ingredient provides secondary and tertiary vulkanizaty, physical and mechanical properties which are at the level of the primary properties of vulkanizates. Introduction to ЧХЗ-21 rubber reclaim expanders are to receive secondary and tertiary vulkanizaty of porous structure with high physical and mechanical properties.

პეტრე დიმიტრის ძე ცისკარიშვილი (1902-1996)



საქართველოში ნახშირების ქიმიის კვლევის მამამთავარი, მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, ტექნიკურ მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, პეტრე ცისკარიშვილი დაიბადა 1902 წელს პეტერბურგის უნივერსიტეტის ისტორიის ფაკულტეტის კურსდამთავრებულ, თელავის სათავადაზნაურო გიმნაზიის დირექტორის, დიმიტრი ცისკარიშვილის ოჯახში. ამ ოჯახში გაიზარდა 7 შვილი, ყველა ღირსეული და ცნობილი პიროვნება. სწავლა პეტრე ცისკარიშვილმა თელავის გიმნაზიაში დაიწყო, რომელიც წარმატებით დაამთავრა 1922 წელს და სწავლა განაგრძო ახლადდაარსებულ თბილისის უნივერსიტეტის პოლიტექნიკურ ფაკულტეტზე. მალე ამ ფაკულტეტის ბაზაზე ჩამოყალიბდა პოლიტექნიკური ინსტიტუტი (დღევანდელი ტექნიკური უნივერსიტეტი), რომლის ერთ-ერთი პირველი კურსდამთავრებულებიც იყო იგი ინჟინერ-ტექნოლოგის სპეციალობით.

მან ჯერ კიდევ სტუდენტობის წლებიდან გამოავლინა სწრაფვა და სიყვარული მეცნიერული კვლევებისადმი. ეს

შეუმჩნეველი არ დარჩენია აკადემიკოს ალექსანდრე თვალჭრელიძეს, რომელმაც ახალგაზრდა კაცი მინერალოგია-პეტროგრაფიის კათედრაზე მიიწვია საბუღალროდ და გზა გაუკაფა მეცნიერებაში.

1929 წელს დიდი ქართველი მეცნიერის, პეტრე მელიქიშვილის მოწაფის, ლევ პისარჟევსკის თაოსნობით ჩამოყალიბდა პ. მელიქიშვილის სახელობის ქიმიის ინსტიტუტი, სადაც დაარსებისთანავე ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიაში მიწვეულ იქნა 28 წლის პეტრე ცისკარიშვილი, რომელიც შემდგომ დაინიშნა ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიის ხელმძღვანელად.

1930-1932 წლებში ბატონი პეტრე ცისკარიშვილი ხელმძღვანელობს ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიას. პარალელურად იგი მუშაობს მანგანუმის მადნის ანალიზური კვლევის მეთოდებზე. მან პირველმა შეიმუშავა მანგანუმის უმადლესი ჟანგეულების ნარეგების დაყოფა – დაცილების მეთოდი, ჩაატარა ათასზე მეტი ქიმიური ანალიზი ამიერკავკასიის მადნებისა. ამ საკითხებს მიეძღვნა მისი საკანდიდატო დისერტაცია.

ამ პერიოდიდან იწყება პეტრე ცისკარიშვილის მეცნიერული დაინტერესება საქართველოს ნახშირებით. 1932 წელს ინსტიტუტში ჩამოყალიბდა ნახშირების ქიმიის ლაბორატორია, რომლის ხელმძღვანელად დაინიშნა პეტრე ცისკარიშვილი. გაიშალა ფართო კვლევითი საბუღალროები ნამარხი ნახშირების ქიმიის სფეროში.

მისი გამოკვლევები საფუძვლად დაედო ახალციხის მურა ნახშირის ახალი საბადოს სამრეწველო ექსპლუატაციის საკითხის გადაწყვეტას. მან პირველმა შეისწავლა ტყიბულის, ტყვარჩელისა და ახალციხის ნახშირებიდან მეტალურგიული კოქსის მიღების შესაძლებლობა, რაც შემდგომში ქარხნული გამოცდით დადასტურდა. ამ პრობლემის გადაწყვეტას დიდი მნიშვნელობა ჰქონდა საქართველოში მეტალურგიის შემდგომი განვითარებისათვის. ტყიბულის საბადოს უნიკალური ფისოვანი ნახშირის (რომელიც პეტრე ცისკარიშვილმა განსაზღვრა, როგორც რაბდოპისიტი) მრავალწლიანი და მრავალმხრივი შესწავლის შედეგად პირველად დადგინდა მისი პლასტიკური მასალების წარმოებაში გამოყენების შესაძლებლობა. ეს იყო ბუნებრივი მაღალმოლეკულური ნივთიერებებიდან – ფისოვანი ნახშირიდან ახალი, იაფფასიანი პლასტმასის მიღების პირველი წარმატებული ცდა. ამ უნიკალური ნახშირის სისტემატური გამოკვლევის შედეგად მეცნიერმა შექმნა ახალი, ორიგინალური მიმართულება მყარი ნამარხი საწვავების გამოყენების სფეროში. მან შეიმუშავა ნახშირების თერმული პლასტიფიკაციის მეთოდი, რომელიც დღეს სასწავლო სახელმძღვანელო ლიტერატურაშია დამკვიდრებული.

აი, რას წერს თვითონ ამ გამოკვლევებზე:

“ჩემი სამეცნიერო-კვლევითი მუშაობის ერთ-ერთი ძირითადი მიზანი იყო ტყიბულის ქვანახშირის ერთი სახეობის – რაბდოპისიტის ბუნების დადგენა და მისი სამრეწველო-სამეურნეო გამოყენება. რესპუბლიკის მაშინდელი (1960-1970წწ.) უთავბოლო ხელმძღვანელობის გამო ჩვენი მუშაობის შედეგი დანერგული იყო არა საქართველოში, არამედ ქალაქ მინგიჩაურის ქარხანაში (აზერბაიჯანი). ქარხანამ ამ დანერგვის შედეგად რესპუბლიკას დიდი ეკონომიური სარგებელი მოუტანა. მე დამაჯილდოვეს ჩვენი მეცნიერებათა აკადემიის პრემიით. ეს კვლევითი სამუშაოები არ დარჩათ უყურადღებოდ საბჭოთა კავშირში. უკრაინის სათანადო დარგის მეცნიერებმა ორ წიგნში აღნიშნეს ჩვენი სამუშაოს მაღალი დონე და ორივე წიგნი რეკომენდირებულია უმაღლეს სასწავლებელში დამხმარე სახელმძღვანელოდ ქვანახშირის ტექნოლოგიის სპეციალობით. ჩვენი დასკვნები მიღებულია უდავოდ. ორივე წიგნის ავტორი უკრაინელი პროფესორები არიან (სულ 6 ავტორი)”.

ამ მიმართულებით მისი კვლევა ნათლად ავლენს ავტორის ღრმა ერუდიციას მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის დარგში. მონოგრაფია “გამოკვლევები რაბდოპისიტური ნახშირების ქიმიისა და ტექნოლოგიის დარგში” არის კაპიტალური ნაშრომი ნახშირების ქიმიის შესწავლის სფეროში. კვლევების მნიშვნელოვანი ნაწილი გამოქვეყნდა სტატიებისა და საავტორო მოწმობების სახით. მათ ფართო რეზონანსი ჰპოვეს როგორც ჩვენში, ისე საზღვარგარეთ. ამ საკითხებზე მან წარმატებით დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია მოსკოვის დ.ი. მენდელეევის სახელობის ქიმიურ-ტექნოლოგიურ ინსტიტუტში.

შემდგომი კვლევა საფუძვლად დაედო ქუთაისში ლიტოპონის ქარხნის ბაზაზე პლასტმასების საწარმოთა პროექტირებასა და მშენებლობას. საცდელი წარმოების ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებლები კი საფუძვლად დაედო ელექტროსაიზოლაციო მასალების ფართო წარმოებას რაბდოპისიტის პლასტიფიკატის ბაზაზე. ეს საიზოლაციო მასალები ხასიათდებიან მაღალი თერმულ-მექანიკური მაჩვენებლებით და სრულიად უნიკალური, აბსოლუტური ტროპიკომდეგობით. არსებითია ისიც, რომ აღნიშნული პლასტმასები საკმაოდ იაფია ანალოგიური ტიპის სხვა ცნობილ მასალებთან შედარებით.

ამ პლასტმასების ნიმუშები არაერთგზის იყო დემონსტრირებული საბჭოთა კავშირის და საერთაშორისო გამოფენებზე და სპეციალისტთა დიდი ინტერესი გამოიწვია.

უაღრესად განათლებული მეცნიერის ინტერესების სფერო ქიმიის დარგში ერთი კერძო მიმართულებით არ შემოისაზღვრა. ჯერ კიდევ 1949 წელს პეტრე ცისკარიშვილმა ჩამოაყალიბა საქართველოში მაღალმოლეკულურ ნაერთთა კვლევის პირველი ცენტრი. ეს იყო ქიმიის ინსტიტუტის მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის ლაბორატორია, სადაც განვითარდა ინტენსიური კვლევები მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის დარგში.

თავისი ნიჭი, გამოცდილება და ცოდნა პეტრე ცისკარიშვილმა ახალგაზრდა თაობის აღზრდისა და კვალიფიციური კადრების ჩამოყალიბების საქმეს მოახმარა. მან სამშობლოს აღუზარდა არაერთი თაობის მეცნიერ-ქიმიკოსი. იგი იყო უაღრესად კეთილმოსურნე და ღირსეული პიროვნება. 1930-1940 წლებში ლექციებს კითხულობს საქართველოს ინდუსტრიულ ინსტიტუტში (დღეს ტექნიკური უნივერსიტეტი). აქვე აყალიბებს სამეცნიერო-კვლევით ლაბორატორიას ქიმიურ ტექნოლოგიაში. 1943-1947 წ.წ. იყო პ. მელიქიშვილის სახ. ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილე სამეცნიერო დარგში. მის კალამს ეკუთვნის არაერთი მონოგრაფია, ორასზე მეტი სტატია, საავტორო მოწმობები. წლების განმავლობაში იყო საკავშირო მეცნიერებათა აკადემიის მყარი საწვავის ქიმიის სამეცნიერო საბჭოს უცვლელი წევრი, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის სექციის თავმჯდომარე, სხვადასხვა სამეცნიერო და საკვალიფიკაციო საბჭოების წევრი. მიუხედავად იმისა, რომ ბატონი პეტრე ცისკარიშვილი არასოდეს ყოფილა კომუნისტური პარტიის წევრი, მეცნიერებაში შეტანილი დიდი ღვაწილისთვის იგი დაჯილდოებული იყო ლენინის ორდენით. მას მჭიდროდ სამეცნიერო და მეგობრული ურთიერთობები ჰქონდა ისეთ დიდ მეცნიერებთან, როგორებიც იყვნენ აკადემიკოსები სტანინკოვი, კარგინი, კაზანსკი, კორშაკი და სხვები.

ბატონი პეტრე ცისკარიშვილი მრავალმხრივ განთლებული ადამიანი გახლდათ. მან ძალიან კარგად იცოდა მსოფლიოს ისტორია და ლიტერატურა, გეოლოგია და გეოგრაფია, აგრონომია. მას დიდი მეგობრობა აკავშირებდა აკადემიკოს აკაკი შანიძესთან, რომელსაც ორჯერ ახლდა ექსპედიციაში ალვანსა და ტბათანაში, სადაც აკაკი შანიძე წოვა-თუშურ ენას იკვლევდა. შემდგომში, მოძიებული მასალებისა და სათანადო კვლევების შედეგად გამოცემულ წიგნზე, რომელიც აკადემიკოსმა ა. შანიძემ ბ-ნ პეტრე ცისკარიშვილს აჩუქა, სამანსოვრო წარწერა გააკეთა, სადაც მას დიდ მადლობას უძღვნდა “ტბათანაში წოვა-თუშურზე ერთად მუშაობის მოსაგონებლად”.

ახალგაზრდობის წლებში პეტრე ცისკარიშვილი ძალიან გატაცებული იყო ალპინიზმით და პროფესორ გიორგი ნიკოლაძესთან, რომელთანაც ახლო მეგობრული ურთიერთობა აკავშირებდა და დიდ ალპინისტ იაგორ კახალიკაშვილთან ერთად არაერთხელ მონაწილეობდა ალპინიადებში და დალაშქრული ჰქონდა კავკასიონის ყველა მნიშვნელოვანი მწვერვალი. ქართული ალპინიზმისადმი მიძღვნილ წიგნებში და პუბლიკაციებში ეს კარგად არის გაშუქებული.

პეტრე ცისკარიშვილის მეუღლე იყო მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პ. მელიქიშვილის პრემიის ლაურეატი, პროფესორი ელისაბედ ბენაშვილი. იგი პირველი დოქტორი ქალი გახლდათ საქართველოში ორგანული ქიმიის დარგში. მათ ჰყავთ 2 შვილი, 3 შვილიშვილი და 4 შვილთაშვილი.

პროფესორ პეტრე ცისკარიშვილის ოჯახში ქიმიკოსთა ტრადიცია თანმიმდევრულად გრძელდება.

პროფესორი პეტრე ცისკარიშვილი გარდაიცვალა 1996 წელს. 2012 წელს მას 110 წელი შეუსრულდებოდა, რასაც ეძღვნება წარმოდგენილი მოსაგონარი. იგი დაკრძალულია საბურთალოს საზოგადო მოღვაწეთა პანთეონში.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი,
ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერიის რედაქცია

IN MEMORY OF PETRE TSISKARISHVILI

On June, 2012 was 110th anniversary from the date of birth of the famous Georgian scholar, Honored Scientist, Doctor of Technical Sciences, Professor Petre Tsiskarishvili. He is the founder of coal chemistry in Georgia and establisher of the first Scientific-Research Laboratory of Chemistry of High-Molecular Compounds. Petre Tsiskarishvili educated not one generation of scientist-chemists. He was highly educated, dignified and honorable person.

ПАМЯТИ П.Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

15 ноября 2012 года исполнилось 110 лет со дня рождения известного грузинского ученого, заслуженного деятеля науки, доктора технических наук, профессора Петра Дмитриевича Цискаришвили. Он является основоположником химии угля и создателем первой научно-исследовательской лаборатории химии высокомолекулярных соединений в Грузии. Пётр Дмитриевич воспитал не одно поколение ученых-химиков, был многогранно образованным, добросердечным человеком и достойной личностью

აკადემიკოსი გიორგი ციციშვილი



საქართველოს ქიმიურმა საზოგადოებამ დიდი დანაკლისი განიცადა, მის რიგებს გამოაკლდა ქართველი მეცნიერი, მსოფლიოში აღიარებული ქიმიკოსი, საქართველოში ქიმიის მეცნიერების განვითარების ერთ-ერთი მესაჯე, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი, საქართველოს მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე **გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილი**.

გიორგი ციციშვილი დაიბადა 1915 წლის 24 ოქტომბერს, თბილისში ინტელიგენციისთვის კარგად ცნობილი ექიმის ლადო და მუსიკოსის ქსენია ციციშვილების ოჯახში. 1931 წელს 16 წლის ასაკში დაამთავრა თბილისის №107 გერმანული სკოლა, წარმოებაში მოიპოვა სამუშაო სტაჟი და 1932 წელს გახდა საქართველოს ინდუსტრიული ინსტიტუტის, 1935 წლიდან – თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სტუდენტი.

სწავლასთან ერთად იგი მუშაობდა უნივერსიტეტის ფიზიკის ინსტიტუტის კოსმიური სხივების ლაბორატორიაში.

1937 წელს გიორგი ციციშვილმა წარმატებით დაამთავრა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტი, ჩაირიცხა ასპირანტურაში და 1938 წლის დასაწყისში მივლინებული იყო ქ. მოსკოვში, ლ.კარპოვის სახ. სამეცნიერო-კვლევით ფიზიკურ-ქიმიურ ინსტიტუტში, სადაც ცნობილი მეცნიერის, პროფესორ ალექსანდრე ჟუხოვიცკის ხელმძღვანელობით მოამზადა და 1940 წელს დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია. საქართველოში დაბრუნებისთანავე, ამავე წელს, გიორგი ციციშვილი მუშაობას იწყებს თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე, 1941 წლიდან – საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის ინსტიტუტში.

II მსოფლიო ომის დროს გიორგი ციციშვილი ასრულებდა სახელმწიფო დავალებებს ქვეყნის თავდაცვითი უნარიანობის ასამაღლებლად, 1944 წელს დაჯილდოვდა მედლით “კავკასიის დაცვისათვის”. ომის დამთავრების შემდეგ გიორგი ციციშვილმა გააგრძელა კვლევები თეორიული და ექსპერიმენტული ქიმიის დარგში და 1947 წელს დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია. ენციკლოპედიაში “მსოფლიოს გამოჩენილი ქიმიკოსები” (მოსკოვი, 1991) აღნიშნულია გიორგი ციციშვილის ამ პერიოდის ფუნდამენტური შრომების ჩამონათვალი ნივთიერების აღნაგობის შესწავლის დარგში – მოლეკულათაშორისი წყალბადური ბმის წარმოქმნის დროს წყალბადშემცველი ჯგუფის პოტენციური მრუდის ცვლილება და ვალენტური რხევების სიხშირის შემცირება (1939-42), ჰალოგენწყალბადების ასოციაციის თეორიული დასაბუთება და მათი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების გაანგარიშება (1942-50), მოლეკულებს შორის განზიდვაზე პოლარობის გავლენის შესახებ ამოცანის ჩამოყალიბება და მისი გადაწყვეტის კვანტურ-ქიმიური მეთოდის შემუშავება (1944-47).

1947 წელს, აკადემიკოს ნ.მუსხელიშვილის პირადი ინიციატივით გიორგი ციციშვილი დაინიშნა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორად და არჩეულ იქნა ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის გამგედ. მისი ხელმძღვანელობით ჩატარდა სერიოზული სამუშაოები ინსტიტუტის სტრუქტურის და ძირითადი სამეცნიერო მიმართულებების დასახვეწად, სამეცნიერო კვლევების ახალი ბაზების შესაქმნელად, მისი ძალისხმევით 1950 წელს მთავრობის დადგენილებით ინსტიტუტს აღუდგა პეტრე მელიქიშვილის სახელი.

1950 წელს გიორგი ციციშვილი აირჩიეს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მათემატიკური და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა განყოფილების წევრ-კორესპონდენტად, 1960 წელს – აკადემიკოსად,

ხოლო 1963 წელს – საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის წევრად და ამავე წელს ჩამოყალიბებული ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების აკადემიკოს-მდივნად. თითქმის სამი ათეული წლის განმავლობაში გიორგი ციციშვილი სათავეში ედგა საქართველოში ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განვითარებას. 1989 წლიდან იგი არის საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის მრჩეველი და პეტრე მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის საპატიო დირექტორი.

გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის ძირითადი სამეცნიერო მიმართულება გახდა სორბციული პროცესების კვლევა. ცნობილი მეცნიერის, აკადემიკოს მიხეილ ღუბინინის თქმით, “გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილმა შექმნა საქართველოს აღსორბციული სკოლა, რომელსაც მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია” ქიმიურ მეცნიერებაში. გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით აღიზარდა მაღალკვალიფიციური კადრები და შეიქმნა ექსპერიმენტული ბაზა თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური კვლევების ჩასატარებლად, გამოკვლეულია სორბციული პროცესების სტატიკა, კინეტიკა და ენერგეტიკა. გამოკვლევის ობიექტებს ჯერ წარმოადგენდა საქართველოს მონტმორილონიტური თიხები, ხოლო 1960-იანი წლების დასაწყისიდან – სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითები, ცეოლითმაგვარი და სხვა მასალები. მონტმორილონიტური თიხების კვლევის შედეგად მიღებულია ახალი მონაცემები მათი აღნაგობის, მჟავური აქტივაციის პროცესის, სორბციული ჰისტერეზისის ხასიათის, ორთქლის სორბციული კინეტიკის, ულტრაფორიანობის ეფექტის, თიხებზე რადიოაქტიური იონების სორბციისა და სხვა თვისებების შესახებ. ამ მონაცემების თანახმად მონტმორილონიტები გვევლინება როგორც არაერთგვაროვანი სორბენტები მიკროფორებით და გარდამავალი ფორმებით, ეს უკანასკნელები განაპირობებენ სორბციულ მოცულობას, ასევე მნიშვნელოვანია ნაწილაკების გარე და შიგა აღსორბციული სივრცის განსხვავება.

გიორგი ციციშვილის პირველი მონოგრაფია, “სორბციული პროცესები” (თბილისი, 1959), სადაც გადმოცემულია ძირითადი თეორიული წარმოდგენები ორთქლისა და გახსნილი ნივთიერების სორბციის შესახებ, კვლევის ექსპერიმენტულ მეთოდებსა და ცდების უმნიშვნელოვანეს მონაცემებთან შერწყმით, დღესაც არის სამაგიდო წიგნი დარგის სპეციალისტებისათვის. გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ჩატარებულია საშუაობის დიდი ციკლი ცეოლითური მოლეკულური საცრების – აღსორბენტების, იონმიმომცველებისა და კატალიზატორების მისაღებად. შემუშავებულია ცეოლითების ჰიდროთერმული სინთეზის მეთოდები როგორც განსაკუთრებით სუფთა რეაქტივების, ასევე ბუნებრივი ალუმინსილიკატების, ძირითადად საქართველოს პერლიტისა და კლინოპტილოლიტმემცველი ტუფების გამოყენებით. კერძოდ, მოწოდებულია პერლიტის კომპლექსური გამოყენების მეთოდიკა A და X ტიპის ცეოლითების მისაღებად. დიდი ყურადღება ეთმობოდა სხვადასხვა კათიონური ფორმის მიღებას და იონმიმომცვლითი პროცესების კვლევას, მომზადებულია ლითიუმის, კალიუმის, ცეზიუმის, ბარიუმის, ტყვიის, ნიკელის, კობალტის, კადმიუმის, სპილენძის, ვერცხლის და სხვა ცეოლითები. მიღებული ნიმუშების აღნაგობისა და თვისებების გამოკვლევა მიმდინარეობდა სორბციული, ქრომატოგრაფიული, სხვადასხვა სპექტრული, თერმოგრაფიული, კატალიზური და სხვა მეთოდებით. შესწავლილია ცეოლითების თვისებებზე მათი ტიპის, კათიონის სახეობისა და ჩანაცვლების ხარისხის გავლენა, გამოვლენილია ცეოლითებზე სხვადასხვა ნივთიერების მოლეკულების ურთიერთქმედების თავისებურება, რაც მიმდინარეობს კათიონებზე, ალუმინსილიკატური კარკასის მონაწილეობით. ცეოლითების ზედაპირის ენერგეტიკული რელიეფის მიკროკალორიმეტრული შესწავლის საფუძველზე მოწოდებულია ნახშირწყალბადების, ნახშირბადის დიოქსიდის, ამიაკისა და სხვა მოლეკულების აღსორბციის მექანიზმი განსხვავებული სტრუქტურის ცეოლითებზე. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის გამოყენებით დადგენილ იქნა L, ომეგა, ერიონიტის და ოფრეტიტის ტიპის ცეოლითების აღსორბციული ცენტრების ბუნება და მათი ფორმირების მექანიზმი. ცეოლითური კატალიზატორების შექმნასთან დაკავშირებით შესწავლილია დეკათიონირებული ფორმები და მიღებულია ულტრასტაბილური ცეოლითები.

გიორგი ციციშვილმა დიდი ინტერესი გამოავლინა საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების შესწავლისადმი და გახდა ამ ძვირფასი ნედლეულის შესწავლის, წარმოების ორგანიზებისა და პრაქტიკაში გამოყენების ერთ-ერთი მთავარი ინიციატორი. გიორგი ციციშვილის და მისი თანამშრომლების, ქართველ მეცნიერთა და ინჟინერთა მეცნიერული და საორგანიზაციო მუშაობების მეოხებით, თბილისი ცეოლითების კვლევის და გამოყენების აღიარებული სამეცნიერო ცენტრია. 1985 წელს გამოვიდა (გამომცემლობა “ქიმია”, მოსკოვი) გ.ციციშვილის, თანდრონიკაშვილის, გ.კიროვის და ლ.ფილიზოვას მონოგრაფია “ბუნებრივი ცეოლითები”, რომელიც 1990 წელს გამოცემული იყო პოლონურ ენაზე, ხოლო მისი განახლებული რედაქცია ინგლისურ ენაზე გამოვიდა 1992 წელს. მან საერთაშორისო

სამეცნიერო საზოგადოების მაღალი შეფასება დაიმსახურა, როგორც ცნობილი ქიმიკოსი ტავერესი წერდა, ეს წიგნი “...იმსახურებს უმაღლეს რეკომენდაციას, რადგანაც იგი გამოსაყენებელია მრავალი დარგის სპეციალისტები-სათვის” (Zeolites, 1993, v. 13, p. 503).

გიორგი ციციშვილის და მისი თანამშრომლების სამეცნიერო ნაშრომები დაჯილდოებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის (1965) და ალექსანდრე თვალჭრელიძის (1987) სახელობის პრემიებით, გიორგი ციციშვილის სამეცნიერო და საზოგადოებრივი მოღვაწეობა – მრავალი მედლით და ორდენით, მათ შორის საბჭოთა კავშირის “ხალხთა მეგობრობის” (1985) და საქართველოს “ღირსების” (1995) ორდენებით.

გიორგი ციციშვილს მჭიდრო ურთიერთობა ჰქონდა აღსორბციის დარგში მსოფლიოს წამყვან სამეცნიერო-კვლევით ორგანიზაციებთან და აღწვლელების მანძილზე იგი აქტიურად თანამშრომლობდა მრავალი ქვეყნის ავტორიტეტულ სპეციალისტებთან. 1958-59 წლებში იგი ეწვია ჩეხოსლოვაკიას და ამ ვიზიტების შედეგი იყო მრავალწლიანი ნაყოფიერი თანამშრომლობა ქართველ, ჩეხ და სლოვაკ ქიმიკოსებს და ტექნოლოგებს შორის, კერძოდ – ქიმიის ინსტიტუტთან, ქ. პრაღა, რომელსაც ხელმძღვანელობდა აკადემიკოსი რუდოლფ ბრდიჩკა. ასევე ნაყოფიერი იყო გიორგი ციციშვილის ვიზიტები კუბის (1986, პროფესორი კარლოს გუტიერესი) და ვიეტნამის (1990, პროფესორი ხო ში თხონანგი) სამეცნიერო კვლევების ეროვნულ ცენტრებში. გიორგი ციციშვილმა დიდი წვლილი შეიტანა აღსორბციული მოვლენების კვლევების იმ საერთაშორისო კომპლექსური პროგრამის შექმნასა და განხორციელებაში, რომლის ფარგლებში მრავალი წლის განმავლობაში მუშაობდნენ საბჭოთა კავშირის და ე.წ. “სოციალისტური ბანაკის” მკვლევარები ისეთი ცნობილი მეცნიერების ხელმძღვანელობით, როგორებიცაა მიხეილ დუბინინი, კონსტანტინე ნიკოლაევი, ნიკოლაი პოლიაკოვი, ვლადიმერ სერპინსკი, ზოია გრიაზნოვა, ვალტერ შირმერი, ჰარი პფაიფერი, მარტინ ბიულოვი, გიორგი კიროვი და მრავალი სხვა. 1969 წელს ქ. ბრისტოლში (დიდი ბრიტანეთი) გამართულმა კონფერენციამ, რომელიც მიეძღვნა მყარი სხეულების ზედაპირის კვლევას, სტიმული მისცა გიორგი ციციშვილისა და აღსორბციის და ცეოლითების კვლევის დარგში აღიარებული ავტორიტეტის, პროფესორ რიჩარდ ბარერის მრავალწლიან საქმიან ურთიერთობას. გიორგი ციციშვილს ასევე მჭიდრო მეცნიერული კონტაქტები ჰქონდა ისეთ გამოჩენილ მეცნიერებთან, როგორებიცაა გეზა შაი, ლეონარდ სენდი, დონალდ ბრეკი, ედიტ ფლენიგენი, ჯონ ვარდი, ვალტერ მაიერი, ფრედ მამპტონი, რიჩარდ შეპარდი, ჰიდუო მინატო, ჰელმუტ კარგე, ლოვატ რისი და სხვ.

გიორგი ციციშვილმა დიდი ძალა მოახმარა სამეცნიერო-ორგანიზაციულ მუშაობას – მისი ინიციატივით 1953 წლიდან ტარდებოდა საქართველოს, აზერბაიჯანისა და სომხეთის მეცნიერებათა აკადემიების ქიმიის ინსტიტუტების გაერთიანებული სამეცნიერო სესიები, აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდა საკავშირო მეცნიერებათა აკადემიის აღსორბციების სამეცნიერო საბჭოს მუშაობაში და 1981 წლიდან იყო ცეოლითების კომისიის თავმჯდომარე, 1975 წლიდან მისი ინიციატივით გამოდის ჟურნალი “საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია”, 1977 წელს გიორგი ციციშვილი არჩეული იყო ცეოლითების საერთაშორისო ასოციაციის (IZA) საბჭოს წევრად, 1992 წელს მან ჩამოაყალიბა ცეოლითების საქართველოს ასოციაცია, რომელიც მისი თაოსნობით 1998 წელს გახდა ევროპის ცეოლითების ასოციაციათა გაერთიანების (FEZA) წევრი; 1992 წლიდან გიორგი ციციშვილი რედაქტორია ოთხენოვანი (ქართული, რუსული, ინგლისური, გერმანული) ქიმიური ლექსიკონისა, რომელიც დაიბეჭდა 2004 წელს.

განსაკუთრებით დიდია მისი ღვაწლი სამეცნიერო ფორუმების ორგანიზებასა და მუშაობაში, მათ შორის აღსანიშნავია თბილისში, სოხუმსა და საქართველოს სხვა ქალაქებში ჩატარებული კონფერენციები და სიმპოზიუმები ცეოლითების კვლევისა და გამოყენების საკითხებზე, ასევე UPAC-ის კონგრესი (მოსკოვი, 1965), საერთაშორისო კონფერენციები მიძღვნილი ზედაპირული მოვლენების (ბრისტოლი, 1969), მოლეკულური საცრების (ვუსტერი, აშშ, 1970; ციურიხი, 1973, და სხვ.), აღსორბციის საკითხების შესწავლისადმი (ფლორენცია, 1971), პირველი საერთაშორისო კონფერენცია ბუნებრივი ცეოლითების კვლევის შესახებ (ტუსონი, აშშ, 1976) და სხვა სიმპოზიუმები (ბერლინი, 1978; ბუდაპეშტი, 1985; ტოკიო, 1986).

1981-1990 წ.წ. ბატონი გიორგი ხელმძღვანელობდა “ქიმიური კომპლექსის” სპეციალურ კომისიას, რომელიც ამუშავებდა ქიმიის სფეროში მეცნიერებისა და ტექნოლოგიების და მთლიანად, დარგის განვითარების გრძელვადიან პროგნოზებს. მონაცემები შეტანილია საქართველოს მეცნიერულ-ტექნიკური პროგრესის კომპლექსურ პროგრამაში.

გიორგი ციციშვილი ყოველთვის დიდ ყურადღებას უთმობდა პედაგოგიურ მოღვაწეობას. 1940 წლიდან თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე, რომლის პროფესორი გიორგი ციციშვილი გახდა 1949 წელს, მას წაკითხული აქვს ლექციების კურსი, 1996 წელს თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობაში გამოვიდა გიორგი ციციშვილის მონოგრაფია “კვანტური ქიმია”, მისი ხელმძღვანელობით დაცულია მრავალი დისერტაცია ქიმიის სხვადასხვა დარგებში.

გიორგი ციციშვილის ცხოვრება და მოღვაწეობა მეცნიერებისა და ქვეყნისადმი სამსახურის ნათელი მაგალითია. იგი იყო ჭეშმარიტი ინტელიგენტი, უაღრესად ნიჭიერი, კეთილმოსურნე და კორექტული პიროვნება, რომლის ღვაწლსაც შთამომავლობა არასოდეს დაივიწყებს.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის
ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერიის სარედაქციო კოლეგია

CONDOLENCE

Department of Chemistry and Chemical Technology of the Georgian National Academy of Sciences, the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, and the Editorial Board of Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, chemical series, inform about untimely decease of Giorgi Tsitsishvili, Member of the Georgian National Academy of Science, well known and honoured scientist, Doctor of Chemical Sciences, and condole with his family, friends, and collaborators.

СОБОЛЕЗНОВАНИЕ

Отделение химии и химической технологии Национальной Академии наук Грузии, Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили и Редакционная коллегия химической серии Известий Национальной Академии наук Грузии с глубокой скорбью извещают о кончине известного учёного, доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки, академика НАН Грузии Георгия Владимировича Цицишвили, и выражают соболезнование семье, друзьям и сотрудникам покойного.

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 39 № 1 - 2

Том

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

წელიწადში 4 ნომერი
4 numbers annually
4 номера в год

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

2013

სარედაქციო კოლეგია

თანდრონიკაშვილი, ი.ჟორდანია, ი.რუჟილო (პოლონეთი), შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, ვ.ცინციშვილი (რედაქტორი), კ.ჯაფარიძე, თ.აგლაძე, ა.ბაკურიძე, ზ.ფაჩულია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია, ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება
თბილისი, რუსთაველის გამზირი 52

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი, მდივანი ქებრალიძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-62; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge
ჟურნალის ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1-დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე: www.ipoc.org.ge
სტატიების რეზიუმეებს აქვეყნებს Chemical Abstracts* და საქართველოს რეფერატიული ჟურნალი**

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili, K.Japaridze, E.Kemertelidze, I.Jordania, Jan K.Rózylo (Poland), Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze, V.Tsitsishvili (Editor), T.Agladze, A.Bakuridze, Z.Pachulia

Georgian National Academy of Sciences, Department of Chemistry and Chemical Technologies
52 Rustaveli av., Tbilisi

Executive Secretary R.Tsiskarishvili, K.Ebralidze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

5 Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-62; 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, К.Г.Джапаридзе, И.С.Жордания, Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружи́ло (Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе, В.Г.Цицишвили (редактор), Т.Р.Агладзе, А.Дж.Бакуридзе, З.В.Пачулия

Национальная Академия наук Грузии, Отделение химии и химических технологий
Тбилиси, проспект Руставели 52

Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили, секретарь К.Г.Эбралидзе

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

0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 254-15-62; 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

შინაარსი

ელემენტოქიმია

გ.გლაძე, გ.გორელიშვილი, გ.წურწუშია, პ.ნიკოლეიშვილი, ვ.კვესელავა, რ.კურტანიძე, ლ.გელაშვილი. 9
წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაცია ფილტრ-პრესული ტიპის ელექტროქიმიურ რეაქტორში

გ.გლაძე, გ.წურწუშია, ნ.ქოიავა, ნ.გოვიშვილი, ლ.ბერიაშვილი, ი.ზარიძე, ი.კახნიაშვილი. ელექტროლიტური ლითონური მანგანუმისა და ელექტროლიტური მანგანუმის დიოქსიდის ერთდროული მიღება ანიონელექტრონული AMI 7001S მემბრანიან ელექტროქიმიურ რეაქტორში 17

ორბანული ქიმია

ზ.ასადოვი, ნ.სალამოვა, რ.რაგიმოვი, ა.ასადოვა, ი.ამიროვა. ორთოფოსფორმჟავის და აბუსალათინის ზეთის 39
საფუძველზე ნავთობის თხელი აპკებისგან წყლის ზედაპირის გასუფთავებისთვის*

ნ.ნ.სიღამონიძე, რ.ა.გაბოკიძე, რ.ო.ვარდაშვილი. ზოგიერთი 1,2-ტრანს-გლიკოზიდის სინთეზი და კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა* 44

ფიზიკური ქიმია

კ.სულაბერიძე, გ.ბეზარაშვილი, რ.ცანავა. ტრი-იზობუთილარსენიტის ნაწილობრივი გადაეთერების 49
კინეტიკა*

ი.ნახუცრიშვილი, ს.თავზარაშვილი, ხენჯის ზრდის ფორმალური კინეტიკა სარეაქციო ზედაპირის 52
გაზრდით*

ა.ნადირაძე, ქ.უკლება, ნ.კეკელიძე. $A^{111}B^V$ ტიპის ნახევარგამტარული ნაერთების GaP, GaAs, GaSb, InP, 55
InAs და InSb თერმოდინამიკური მდგრადობის შესახებ*

კ.ხაჩატურიანი, ლ.მაზარაძე. თერმოქიმიურად დამუშავებული დიატომიტის დაყოფითი უნარიანობა* 63

ვ.ციციშვილი. სპინური დინამიკა ჰეტეროდინამიურ სისტემებში* 67

მათემატიკური ქიმია

ქ.კუპატაძე, თ.ლობჯანიძე, მ.გვერდწითელი. კვანტურ-ქიმიური და მათემატიკურ-ქიმიური კვლევები 70
ნახშირწყლებში ჟანგვა-აღდგენითი შიდამოლეკულური გადაჯგუფებისა*

კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია

მ.ცინცაძე, ა.ამბულაშვილი, რ.კლდიაშვილი, ე.თოფურია, თ.ტუსიაშვილი, გ.ცინცაძე, ი.გველესიანი. 71
ჰექსამეთილენტეტრამინთან (ჰმტა) ლითონთა ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთები

მ.კიკელიშვილი, კ.რუხაია, ი.დიდბარძე. ოთხნაწევრულ არსონიუმის მარილებთან სპილენძისა (I) და 77
ვერცხლის (II) ციანიდური და როდანიდული კომპლექსნაერთების თერმოგრაფიკული კვლევა*

ც.გაბელია, ე.სალუქვაძე, ლ.ჯაფარიძე, ნ.ლომთაძე, ვ.ჩიმაკაძე, ს.უროტაძე. რკინა-კობალტის შემცველი 79
კომპლექსების ანტიანემიური აქტივობა*

გ.მანველიძე, ნ.მაისურაძე. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn და Cd აცეტატების კოორდინაციული ნაერთების 82
სინთეზი და იწ-შთანთქმის სპექტრები*

ბარემოს ქიმია

ნ.ბოკუჩავა, დ.ჯინჭარაძე, ლ.ებანიძე, ი.ჯანელიძე. ტიულკი-ტაფას ფსევდოვულკანური ტალახის 83
(პელოიდის) ქიმიური შედგენილობა და ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები

თ.გოგიბერიძე, რ.გიგაური, შ.ჯაფარიძე, ლ.დოლიძე. დარიშხანშემცველი ნარჩენების ტოქსიკურობის 88
ხარისხის შესწავლა თანამედროვე ტესტ მეთოდების გამოყენებით

ნ.ბეკოშვილი, მ.ცინცაძე, თ.უჩანეიშვილი. მტკვარსა და მის შენაკადებში მეტალების მრავალწლიანი 92
განაწილების შედეგები, სტატისტიკური დამუშავება და სიტუაციის განვითარების შეფასება

* რეზიუმე

ქიმიური ეკოლოგია

ადოლიძე, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, ნ.ბარბაქაძე, რ.ურდია. გარემოში დიოქსინების მიგრაციისა და დაბინძურების დეტოქსიკაციის შესახებ 95

ქ.ქოჩიაშვილი, ნ.ბარბაქაძე, რ.ცისკარიშვილი, თ.დგებუაძე, მ.ჯაფარიძე, ი.მიქაძე. მე-4 თაობის ინსექტიციდების გამოყენების შესაძლო გზები მავნებლების წინააღმდეგ ბრძოლაში 99

აბრტჰიზია

მ.ზაუტაშვილი, ლ.ეპრიკაშვილი, თ.კორძაზია, ნ.ფირცხალავა, მ.მაგანია, ი.რუბაშვილი. ბუნებრივი კომპოზიტების საფუძველზე მომზადებული ახალი არატრადიციული სასუქის გამოყენების შესაძლებლობა* 106

ქიმიური ტექნოლოგია

ე.გოზალიშვილი, ნ.ლუარსაბიშვილი, მ.მიქაბერიძე, დ.რამაზაშვილი, ლ.ახვლედიანი. კონსტრუქციული ფოლადების კოროზიული ქცევის პროგნოზირება 107

რ.ჩაგელიშვილი, ვ.გაფრინდაშვილი, ც.გაგნიძე, ვ.ბაღდავაძე, ა.კანდელაკი, მ.აგალიანი, ლ.წყალობაძე. ზოფნიტოს ოქროშემცველი ანტიმონის მადნის ვაკუუმ-თერმული გადამუშავების ნარჩენებიდან ოქროს ამოღება თიოკარბამიდული მეთოდით 112

მ.ყიფიანი, ზ.ოქროსცვარიძე, ლ.ჩხიკვაძე, ი.კახნიაშვილი. Ti-Si სისტემის კონგლომერირებული ფხვნილების კვლევა 118

ნ.ლომთაძე. ტექნოლოგიური ფაქტორების გავლენის კვლევა მოდიფიცირებული საფეხსაცმელე ფოროვანი რეზინების შეკლებაზე შენახვის დროს* 126

გასსენება – აკადემიკოსი ტიმოშუჩაზ ანდრონიკაშვილი 127
ინფორმაცია ავტორებისათვის 129

* რეზიუმე

CONTENTS

ELECTROCHEMISTRY

- G.Agladze, G.Gorelishvili, G.Tsursumia, P.Nikoleishvili, V.Kveselava, R.Kurtanidze, L.Gelashvili.* Electrogeneration of Hydrogen Peroxide in the Filter-Press Type Electrochemical Reactors* 16
- G.Agladze, G.Tsursumia, N.Koiava, N.Gogishvili, L.Beriashvili, I.Zaridze, I.Kakhniashvili.* The Joint Production of Electrolytic Metallic Manganese and Electrolytic Manganese Dioxide in Anionselective AMI 7001S Membrane Electrochemical Reactor* 28

ORGANIC CHEMISTRY

- Z.G.Asadov, N.V.Salamova, R.A.Ragimov, A.Z.Asadova, I.V.Amirova.* New Oil Collecting and Dispersing Chemicals on the Basis of Ethanolamines, Phosphoric Acid and Castor Oil for Purifying of Water Surface from Thin Oil Films* 39
- N.N.Sidamonidze, R.A.Gakhokidze, R.O.Vardiashvili.* Synthesis and Quantum-Chemical Investigation of Some 1,2-trans-Glycosides* 44

PHYSICAL CHEMISTRY

- K.Sulaberidze, G.Bezarashvili, R.Tsanava.* The Kinetics of Partial Transesterification of tri-Isobutylarsenite 45
- I.Nakhutsrishvili, S.Tavzarashvili.* Formal Kinetic of the Scale Growth with Increase of Reaction Surface* 52
- A.Nadiradze, K.Ukleba, N.Kekelidze.* About Thermodynamic Stability of A¹¹¹B^V Type Semiconductor Compounds GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb* 55
- K.Khachaturian, L.Makharadze.* Separation Power of the Thermochemically Treated Diatomite* 63
- V.Tsitsishvili.* Spin Dynamics in Heterodynamical Systems* 67

MATHEMATICAL CHEMISTRY

- K.T.Kupatadze, T.E.Lobzhanidze, M.I.Gvertsiteli.* Quantum-Chemical and Mathematic-Chemical Investigation of Intermolecular Oxidation-Reduction Rearrangement In Carbohydrates 68

CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

- M.Tsintsadze, A.Mamulasvili, R.Kldiashvili, E.Topuria, T.Tusiashvili, G.Tsintsadze, I.Gvelesiani.* Coordinational Compounds of Metallic Nitrates with Hexamethylenetetramine (HMTA)* 74
- M.Kikalishvili, K.Rukhaia, I.Didbaridze.* Thermogravimetric Study of Copper (I) and Silver (I) Thiocyanate and Cyanide Complexes of Tetrasubstituted Arsonium Salts 75
- Ts.Gabelia, E.Saluqvadze, L.Djaparidze, N.Lomtadze, G.Chimakadze, S.Urotadze.* Antianemic Activity of Iron-Cobalt Containing Complexes* 79
- G.Manvelidze, N.Maisuradze.* Synthesis and IR-Spectra of Coordination Compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, and Cd Acetates with Larusan* 82

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

- N.Bokuchava, D.Jincharadze, L.Ebanoidze, I.Janelidze.* Chemical Composition and Physico-Chemical Parameters of Tiulki-Tafa Pseudo-Volcanic Mud (Peloid)* 87
- T.Gogiberidze, R.Gigauri, Sh.Japaridze, L.Dolidze.* Study of the Toxicity Quality of Arsenic-Containing Waste Using of Modern Test Methods* 90
- N.Bekoshvili, M.Tsintsadze, T.Uchaneishvili.* Results of Multiyear Metal Distribution in Kura River and Its Tributaries, Their Statistical Processing and Assessment of Developments* 94

CHEMICAL ECOLOGY

- A.Dolidze, I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze, N.Barbakadze, R.Uridia.* About Migration of Dioxins in the Environment and Detoxification of Pollution* 98
- K.Kochiashvili, N.Barbakadze, R.Tsiskarishvili, T.Dgebuadze, M.Japaridze, I.Mikadze.* Possible Ways of Using Insecticides of 4-th Generation in Pest Control* 103

* Summary

AGROCHEMISTRY

- M.Zautashvili, L.Eprikashvili, T.Kordzakhia, N.Pirtskhalava, M.Dzagania, I.Rubashvili.* The Possibility of Using Non-Traditional Fertilizers on Basis of Natural Composites * 106

CHEMICAL TECHNOLOGY

- E.Gozalishvili, H.Luarsabishvili, M.Mikaberidze, D.Ramazashvili, L.Akhvlediani.* Prediction of Corrosion Behavior of Structural Steels* 111

- R.Chagelishvili, V.Gaprindashvili, Ts.Gagnidze, J.Bagdavadze, A.Kandelaki, M.Avaliani, L.Tskalobadze.* Gold Recovery From Residues of the Vacuum-Thermal Processing of the Gold Containing Antimony Ore of Zopkhito by Thiocarbamid Method * 117

- M.Kipiani, Z.Ogrostsvaridze, L.Chkhikvadze, I.Kakhniashvili.* Ti-Si System Conglomerated Powders* 123

- N.Lomtadze.* Influence of Technology Factors on Shrinkage of the Modified Porous Rubber at Storage* 126

CONDOLENCE – Teimuraz Andronikashvili 128

INFORMATION for AUTHORS 129

* Summary

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Г.Р.Агладзе, Г.Г.Горелишвили, Г.С.Цурицумия, П.О.Николеишвили, В.М.Квеселава, Р.Р.Куртанидзе, Л.Г.Гелаишвили.* Электрогенерация пероксида водорода в электрохимических реакторах фильтр-прессного типа* 16
- Г.Р.Агладзе, Г.С.Цурицумия, Н.Ш.Коцава, Н.Ш.Гогвишвили, Л.Д.Бериашвили, И.Т.Заридзе, И.Б.Кахнаишвили.* Одновременное получение электролитического металлического марганца и электролизного диоксида марганца в электрохимическом реакторе, разделенном анионселективной мембраной АМІ 7001S* 28

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- З.Г.Асадов, Н.В.Саламова, Р.А.Рагимов, А.З.Асадова, И.В.Амирова.* Новые нефтесобирающие и диспергирующие реагенты для очистки водной поверхности от тонких нефтяных пленок на основе этаноламинов, ортофосфорной кислоты и касторового масла* 29
- Н.Н.Сидамонидзе, Р.А.Гахокидзе, Р.О.Вардиашвили.* Синтез и квантово-химическое исследование некоторых 1,2-транс-гликозидов 40

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- К.Т.Сулаберидзе, Г.С.Безарашвили, Р.А.Цанава.* Кинетика частичной этерификации три-изобутил арсенита* 49
- И.Г.Нахуришвили, С.П.Тавзараишвили.* Формальная кинетика роста окарины с увеличением реакционной поверхности 50
- А.А.Надирадзе, К.З.Уклеба, Н.П.Кекелидзе.* О термодинамической стабильности полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ - GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb* 53
- К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе.* Разделительная способность термохимически обработанного диатомита 56
- В.Г.Цицишвили.* Спиновая динамика в гетеродинамических системах 64

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- К.Г.Купатадзе, Т. Э.Лобжанидзе, М.И.Гвердцители.* Квантово-химическое и математическо-химическое исследование окислительно-восстановительной межмолекулярной перестановки в углеводах 70

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- М.Г.Цинцадзе, А.М.Мамулашвили, Р.Ш.Клдиашвили, Э.С.Топурия, Т.Н.Тусиаишвили, Г.В.Цинцадзе, И.О.Гвелесиани.* Координационные соединения нитратов металлов с гесаметилентетраминном (ГМТА)* 74
- М.Кикалишвили, К.Рухая, И.Дидбаридзе.* Термогравиметрическое исследование комплексных соединений цианида и роданида серебра (I) и меди (I) с солями четырехзамещенного арсония* 77
- Ц.С.Габелиа, Э.Ш.Салуквадзе, Л.К.Джапаридзе, Н.О.Ломтадзе, Г.А.Чимакадзе, С.Л.Уротадзе.* Антианемическая активность железо-кобальт-содержащего комплекса 78
- Г.М.Манвелидзе, Н.А.Майсурадзе.* Синтез и ИК-спектры поглощения ацетатных комплексов кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка и кадмия с ларусаном 80
- ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**
- Н.В.Бокучава, Д.Г.Джинчарадзе, Л.О.Эбаноидзе, И.Джанелидзе.* Химический состав и физико-химические показатели псевдовулканической грязи (пелоида) Тюлки-Тапа 87
- Т.Б.Гогиберидзе, Р.И.Гигаури, Ш.С.Джапаридзе, Л.Д.Долидзе.* Изучение степени токсичности мышьяксодержащих отходов с применением современных тест методов* 91
- Н.Р.Бекошвили, М.Г.Цинцадзе, Т.Г.Учанейшвили.* Результаты многолетнего распределения металлов в р. Кура и ее притоках, их статистическая обработка и оценка развития ситуации* 94

* Резюме

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

А.В.Долидзе, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе, Н.Г.Барбакадзе, Р.З.Уридия. О миграции диоксинов в окружающей среде и детоксикации загрязнения* 98

К.Н.Кочиашивили, Н.Г.Барбакадзе, Р.П.Цискаришвили, Т.А.Дгебуадзе, М.З.Джапаридзе, И.И.Микадзе. Возможные пути использования инсектицидов 4-го поколения в борьбе с вредителями* 103

АГРОХИМИЯ

М.Г.Зауташвили, Л.Г.Эприкашвили, Т.Н.Кордзахия, Н.В.Пирицхалава, М.А.Дзаганя, И.М.Рубаишвили. О возможности использования нетрадиционных удобрений на основе природных композитов 104

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Э.И.Гозалишвили, Н.Н.Луарсабишвили, М.П.Микаберидзе, Д.Р.Рамазашвили, Л.А.Ахвледiani. Прогнозирование коррозионного поведения конструкционных сталей* 111

Р.Д.Чагелишвили, В.Н.Гаприндашвили, Ц.М.Гагнидзе, Дж.Багдавадзе, А.Канделаки, М.А.Авалиани, Л.Ш.Цкалобадзе. Извлечение золота тиокарбамидным методом из отходов вакуум-термической переработки золотосодержащих сурьмяных руд месторождения Зопхито* 117

М.Кипиани, З.Окроецваридзе, Л.Чхиквадзе, И.Кахниашвили. Конгломерированные порошки Ti-Si системы* 123

Н.З.Ломтадзе. Влияние технологических факторов на усадку модифицированной пористой резины при хранении 124

СОБОЛЕЗНОВАНИЕ – Т.Г.АНДРОНИКАШВИЛИ 128
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ 129

* Резюме

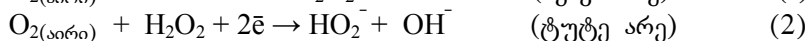
წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაცია ფილტრ-პრესული ტიპის ელექტროქიმიურ რეაქტორში

გიორგი აგლაძე, გიორგი გორელიშვილი*, გიგლა წურწუშია**, პაატა ნიკოლეიშვილი*, ვალენტინა კვესელავა*, რუსუდან კურტანიძე*, ლელა გელაშვილი*

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
**საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

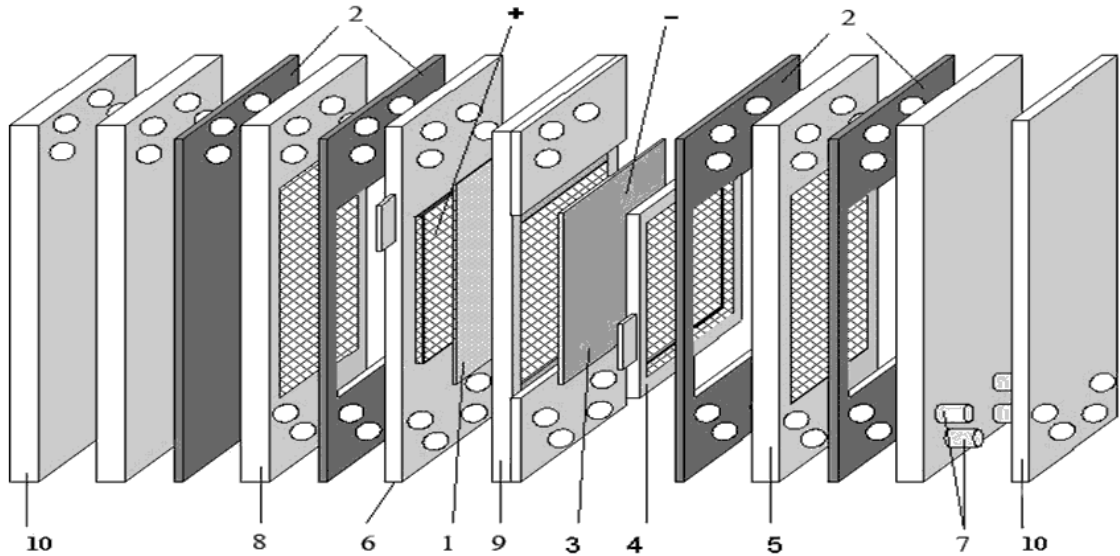
შესწავლილია წყალბადის პეროქსიდის კათოდური გენერაცია ჟანგბადის აღდგენით გაზ-დიფუზიურ ელექტროდზე მცირე და მსხვილი ლაბორატორიული ზომის ფილტრ-პრესული ტიპის კათიონიტური მემბრანით (Nafion 117) გაყოფილ ელექტროქიმიურ რეაქტორებში ელექტროლიტების ტუმბოთი ცირკულაციისა და ერლიფტის პირობებში. დადგენილია, რომ ელექტროლიტების ტუმბოთი ცირკულაციის პირობებში მცირე ზომის რეაქტორში (გაზ-დიფუზიური კათოდის ფართი 4 სმ²) და მსხვილ ლაბორატორიულ რეაქტორში (გაზ-დიფუზიური კათოდის ფართი 100 სმ²) პროცესი მიმდინარეობს სტაბილურად და წყალბადის პეროქსიდის დენითი გამოსავლი შეადგენს შესაბამისად ~95% და, ~90% 2 სთ განმავლობაში. ერლიფტით ცირკულაციის პირობებში ელექტროგენერაციის პროცესი მიმდინარეობს შედარებით დაბალი დენითი გამოსავლით (<85%). მსხვილ ლაბორატორიულ რეაქტორში ხვედრითი ენერჯის ხარჯი შეადგენს 6.6 ვტსთ/გ, ხოლო მოცულობითი დროითი გამოსავალი 0.6 გ/სმ³სთ.

წყალბადის პეროქსიდის წყალხსნარები ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში, მრეწველობაში, სოფლის მეურნეობასა და გარემოს დაცვით საქმიანობაში, როგორც „მწვანე რეაგენტი“ [1,2,3]. წყალბადის პეროქსიდის ~2%-მდე განზავებული ხსნარები შესაძლებელია მიღებული იქნას უშუალოდ მონმარების ადგილზე ჰაერის ჟანგბადის კათოდური აღდგენით განვითარებული ზედაპირის მქონე ნანო-ნახშირბადის ნაწილაკებით მოდიფიცირებულ, ე.წ. გაზ-დიფუზიურ ელექტროდებზე [4]. ასეთი ტიპის ელექტროდების კათოდური პოლარიზაციისას სამი ფაზის (მყარი-თხევადი-აირი) შეხების ადგილზე ეფექტურად მიმდინარეობს წყალბადის პეროქსიდის გენერაცია:



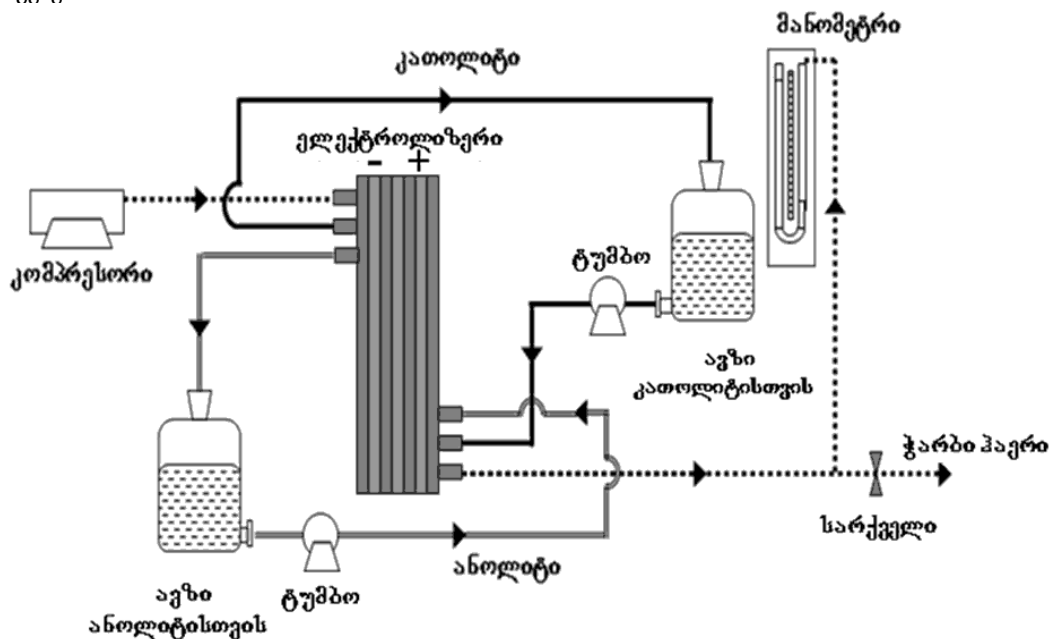
გაზ-დიფუზიურ კათოდებზე წყალბადის პეროქსიდის გენერაციისათვის გამოყენებული სხვადასხვა ტიპის ელექტროქიმიური რეაქტორებიდან ყველაზე ეფექტური აღმოჩნდა ე.წ. ფილტრ-პრესული ტიპის რეაქტორები, რომლებშიც შედარებით ადვილია აირის და ხსნარების მიწოდება-გამოყვანა, რეაქტორში საჭირო წნევების დარეგულირება და თბური რეჟიმის შენარჩუნება, რაც საბოლოო ჯამში განაპირობებს პროცესის ნორმალურ რეჟიმში ჩატარებას. სამუშაოებში [4,5] ფილტრ-პრესული რეაქტორის გამოყენებით შესწავლილი იყო წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალზე ელექტროლიზის პირობების - კათოდური დენის სიმკვრივის, კათოლიტის pH-ის, ტემპერატურისა და კათიონიტური მემბრანის გავლენა. დადგენილი იყო, რომ ელექტროსინთეზის მიმდინარეობისას გაზ-დიფუზიური კათოდის ზედაპირი და მიმდებარე ფენა ტუტიანი ხდებოდა, რაც განაპირობებდა მიღებული წყალბადის პეროქსიდის დაშლას და მისი დენით გამოსავლის შემცირებას. ამიტომ კათოდზე მიმდინარე რეაქციისათვის პროტონის მიწოდების და წარმოქმნილი წყალბადის პეროქსიდის დიფუზიის დაჩქარებისათვის აუცილებელია კათოლიტის ინტენსიური ცირკულაცია ტუმბოს ან სხვა მეთოდების გამოყენებით.

წინამდებარე სტატიაში შესწავლილია წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალზე კათოლიტის და ანოლიტის ცირკულაციის გავლენა, რომელიც განხორციელდა ტუმბოს და ერლიფტის გამოყენებით. ექსპერიმენტები ჩატარებული იყო მცირე გაბარიტიან ლაბორატორიულ ფილტრ-პრესულ რეაქტორში (გაზ-დიფუზიური კათოდის მუშა ფართი - 4 სმ²) და გამსხვილებული ზომის ფილტრ-პრესულ დანადგარზე (გაზ-დიფუზიური კათოდის მუშა ფართი 100 სმ²), რომლებიც აწყობილი იყო ნახ. 1-ზე მოცემული სქემის მიხედვით.



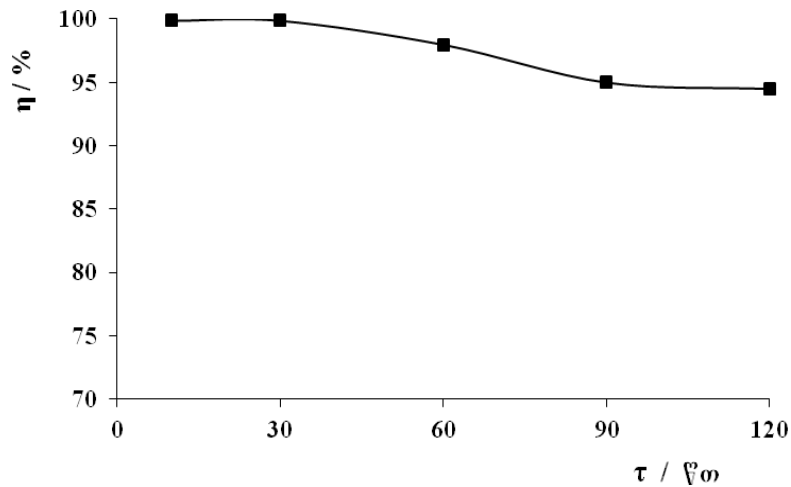
ნახ. 1. წყალბადის პეროქსიდის კათოდური გენერაციისათვის გამოყენებული ფილტრ-პრესული ტიპის ელექტროქიმიური რეაქტორის ანაკრების სქემა: 1 - კათიონიტური მემბრანა Nafion 117; 2 - რეზინის შუასადებები; 3 - გაზ-დიფუზიური კათოდი; 4 - პერფორირებული უჟანგავი ფოლადის კათოდური დენმიმყვანი; 5 - აირის კამერა; 6 - ანოდი $Ti-TiO_2-RuO_2$; 7 - ხსნარების შესასვლელი საცირკულაციო მილტუჩები; 8 - ანოლიტის გამანაწილებელი “სფეისერი”; 9 - კათოლიტის გამანაწილებელი “სფეისერი”; 10 - დამაფიქსირებელი ფოლადის ფილები

წყალბადის პეროქსიდის კათოდური ელექტროგენერაციისათვის გამოყენებული იყო გაზ-დიფუზიური ელექტროდი Black Pearls 2000; ანოდი - ტიტანის ბადე მოდიფიცირებული $TiO_2-RuO_2-IrO_2$ ფენით. კათოდური და ანოდური არეები განცალკევებული იყო კათიონიტური მემბრანა Nafion 117-ით. აირის კამერაში მიწოდებული ჰაერის წნევა შეადგენდა 38-39 მმ წყ.სვ.; კათოლიტის (250 მლ 0.5M Na_2SO_4) და ანოლიტის (250 მლ 1M H_2SO_4) ცირკულაციის სიჩქარე შეადგენდა 1000 მლ/წთ; კათოდური დენის სიმკვრივე - 0.05 ა/სმ². ელექტროგენერირებული წყალბადის პეროქსიდის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის გამოყენებული იყო ცნობილი ტიტრაციის მეთოდი სტანდარტული 0.1N $KMnO_4$ -ის ხსნარის გამოყენებით.



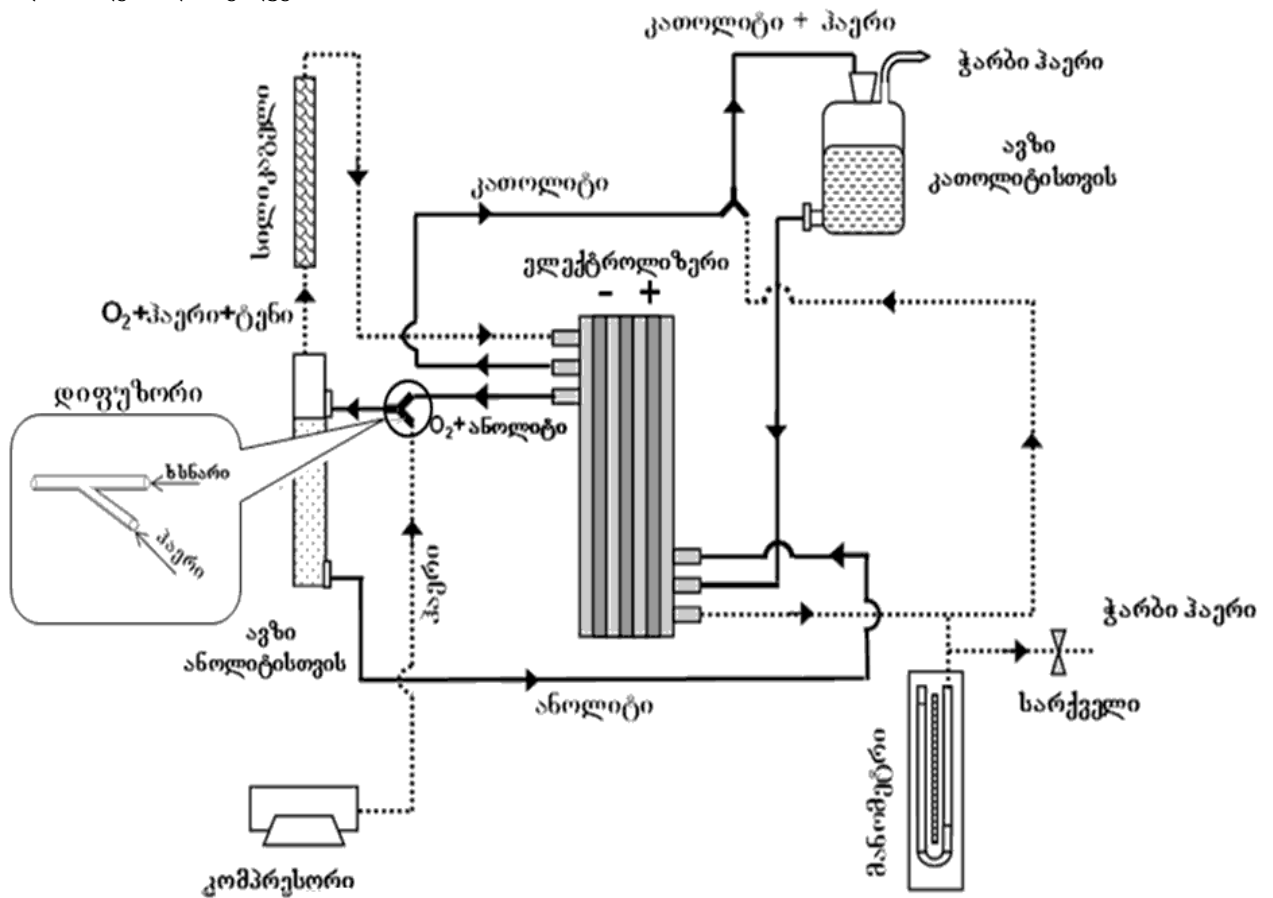
ნახ. 2. წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაციის დანადგარის პრინციპული სქემა ელექტროლიტების ტუმბოებით ცირკულაციის პირობებში (..... აირის ნაკადი)

ნახ.2-ზე მოცემულია წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაციის დანადგარის სქემა, სადაც კათოლიტი და ანოლიტი ტუმბოების საშუალებით ცირკულირებდა შესაბამისი შუალედური რეზერვუარების გავლით რეაქტორის კათოდურ და ანოდურ განყოფილებებს შორის.



ნახ. 3. წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალის ცვლილება დროში ლაბორატორიულ რეაქტორში (გაზ-დიფუზიური კათოდის მუშა ფართი 4 სმ²) ელექტროლიტების მოცულობითი სიჩქარით 1 ლ/წთ ტუმბოებით ცირკულაციის პირობებში; კათოლიტი - 0.5M Na₂SO₄; ანოლიტი - 1M H₂SO₄; t = 25°C

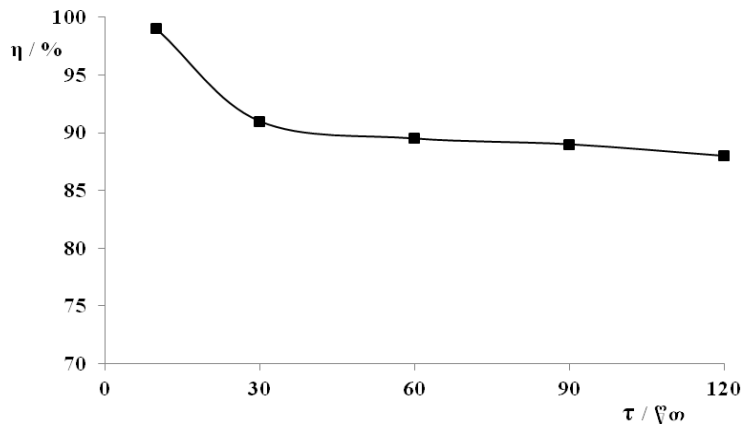
როგორც ნახ.3 ჩანს, პირველი 30 წთ განმავლობაში H₂O₂ მიიღება 100%-ანი დენით გამოსავალით, ხოლო ერთ საათში მცირდება 98%-მდე და მომდევნო 0.5 საათის განმავლობაში დენით გამოსავალი სტაბილიზირდება და შეადგენს 95%.



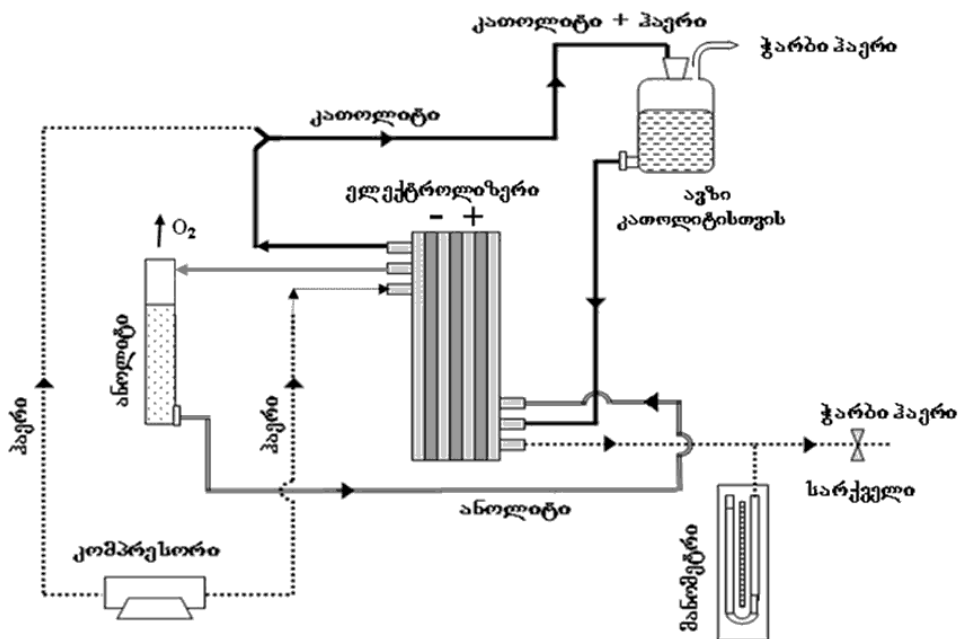
ნახ. 4. წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაციის დანადგარის სქემა ელექტროლიტების ერლიფტით ცირკულაციის პირობებში (..... აირის ნაკადი)

წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაციის პროცესში ელექტროლიტების ტუმბოთი ცირკულაცია შეცვლილი იქნა ე.წ. ერლიფტის გამოყენებით (ნახ.4), რაც მდგომარეობდა იმაში, რომ ანოდზე გამოყოფილი ჟანგბადით წატაცებული ანოლიტი, რომელიც გამოდის ელექტროლიზერის ზედა ნაწილიდან, ხვდება დიფუზორში, სადაც კომპრესორიდან მიწოდებული ჰაერის გამოყენებით მიემართება ანოლიტის რეზერვუარში. ამ უკანასკნელიდან ანოლიტი კვლავ მიეწოდება ელექტროლიზერს, ხოლო აირების ნარევი სილიკატების გავლით (ტენის მოსაცილებლად) - გაზ-დიფუზიური კათოდის კამერას. აირის კამერაში წნევის რეგულირება ხორციელდებოდა აირის გამოსასვლელში არსებული წყლის მანომეტრისა და ფაქიზი რეგულირების სარქველის გამოყენებით. კათოლიტის ერლიფტით ცირკულაციისათვის რეაქტორის ზედა ნაწილიდან გამოშვებული კათოლიტი წარიტაცება აირის კამერიდან გამოსული ჰაერის ნაკადით დიფუზორში, საიდანაც იგი მიემართება კათოლიტის რეზერვუარში. ამ უკანასკნელიდან კათოლიტი, ღონეთა სხვაობის გამო, თვითდინებით კვლავ მიეწოდება რეაქტორის კათოდურ განყოფილებას.

ნახ.5-ზე ნაჩვენებია წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავლის ცვლილება დროში, როდესაც ორივე ელექტროლიტი - ანოლიტი და კათოლიტი ცირკულირებდა ერლიფტით. ასეთ პირობებში ცდის ნორმალურად ჩატარებას ხელს უშლიდა აირის კამერაში წნევის ცვალებადობა, რაც იწვევდა გაზ-დიფუზიური ელექტროლის ხშირ "ჩაძირვას" (სამი ფაზის არსებობის შეწყვეტას) და შესაბამისად წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავლის შემცირებას 2 სთ შემდეგ 87%-მდე.

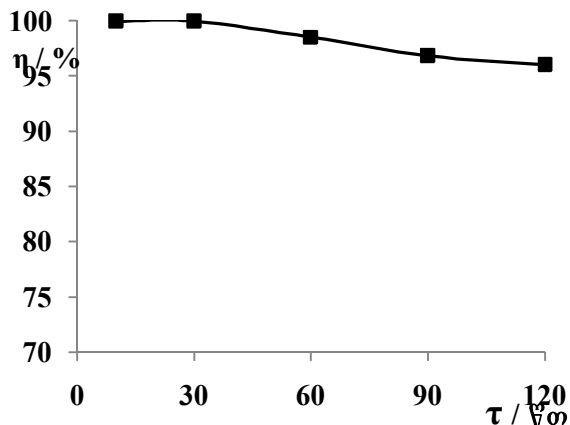


ნახ. 5. წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავლის ცვლილება დროში ანოლიტისა და კათოლიტის ერლიფტით ცირკულაციის პირობებში; კათოლიტი - 0.5M Na₂SO₄; ანოლიტი - 1M H₂SO₄; t = 25°C

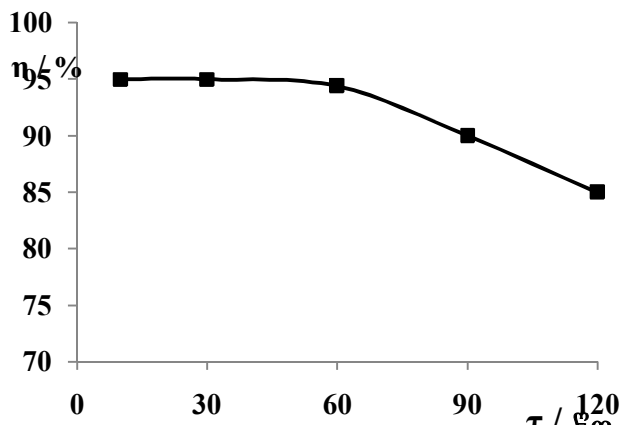


ნახ. 6. წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაციის სქემა კათოლიტის ერლიფტით მოძრაობის პირობებში და ანოლიტის ცირკულაციის გარეშე

ნახ.6-ზე ნაჩვენებია H_2O_2 -ის ელექტროგენერაციის დანადგარის სქემა კათოლიტის ერლიფტით მოძრაობის პირობებში და ანოლიტის ცირკულაციის გარეშე. სქემის მიხედვით რეაქტორის აირის კამერას ჰაერი მიეწოდება კომპრესორის ერთი ხაზიდან, ხოლო მეორე ხაზიდან უშუალოდ კათოლიტის საცირკულაციო კონტურს. კათოლიტის ასეთი სქემით ცირკულაციის დროს რეაქტორის აირის კამერაში ჰაერის წნევა და დენი პროცესის განმავლობაში ინარჩუნებდნენ წინა სქემასთან შედარებით სტაბილურ მნიშვნელობებს და 2 სთ შემდეგ წყალბადის პეროქსიდის გამოსავალი 95%-ია (ნახ.7).

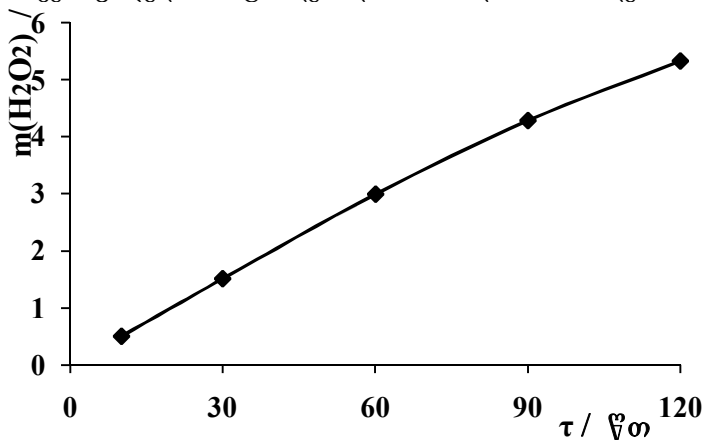


ნახ. 7. წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავლის ცვლილება დროში კათოლიტის ერლიფტით ცირკულაციის პირობებში და ანოლიტის ცირკულაციის გარეშე



ნახ. 8. მსხვილ ლაბორატორიულ რეაქტორში ($S_{კათ.} = 100$ სმ²) წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავლის ცვლილება დროში ელექტროლიტების ტუმბოებით ცირკულაციის პირობებში

ცდების სერია ჩატარებული იყო მსხვილლაბორატორიული ელექტროქიმიური რეაქტორის (გაზ-დიფუზიური ელექტროდის მუშა ფართი შეადგენდა 100 სმ²) გამოყენებით შემდეგი პირობების დაცვით: კათოდი – უჟანგავი ფოლადის დენმიმყვანი, რომელზედაც დაფენილი იყო გაზ-დიფუზიური ელექტროდი Black Pearls 2000 (გაზრდილი ჰიდროფობურობით); ანოდი – ტიტანის ბაღე მოდიფიცირებული TiO_2 - RuO_2 ოქსიდებით; კათიონგაცვლითი მემბრანა – Nafion 117; კათოლიტი – 500 მლ 0.5M Na_2SO_4 ; ანოლიტი – 250 მლ 1M H_2SO_4 ; ჰაერის წნევა აირის კამერაში – 37-38 სმ წყ.სვ.; კათოდური დენის სიმკვრივე 0.05 ა/სმ²; დენის ძალა 5 ა. ელექტროლიტების ცირკულაცია ტუმბოს საშუალებით ხორციელდებოდა 1079 მლ/წთ მოცულობითი სიჩქარით. გამსხვილებული ტიპის რეაქტორში H_2O_2 -ის დენით გამოსავალი 2 სთ განმავლობაში მცირდება 95%-დან 85%-მდე (ნახ.8), მაშინ როდესაც მცირე ზომის რეაქტორში დროის იმავე შუალედში მცირდებოდა 100%-დან 95%-მდე (იხ. ნახ.3).



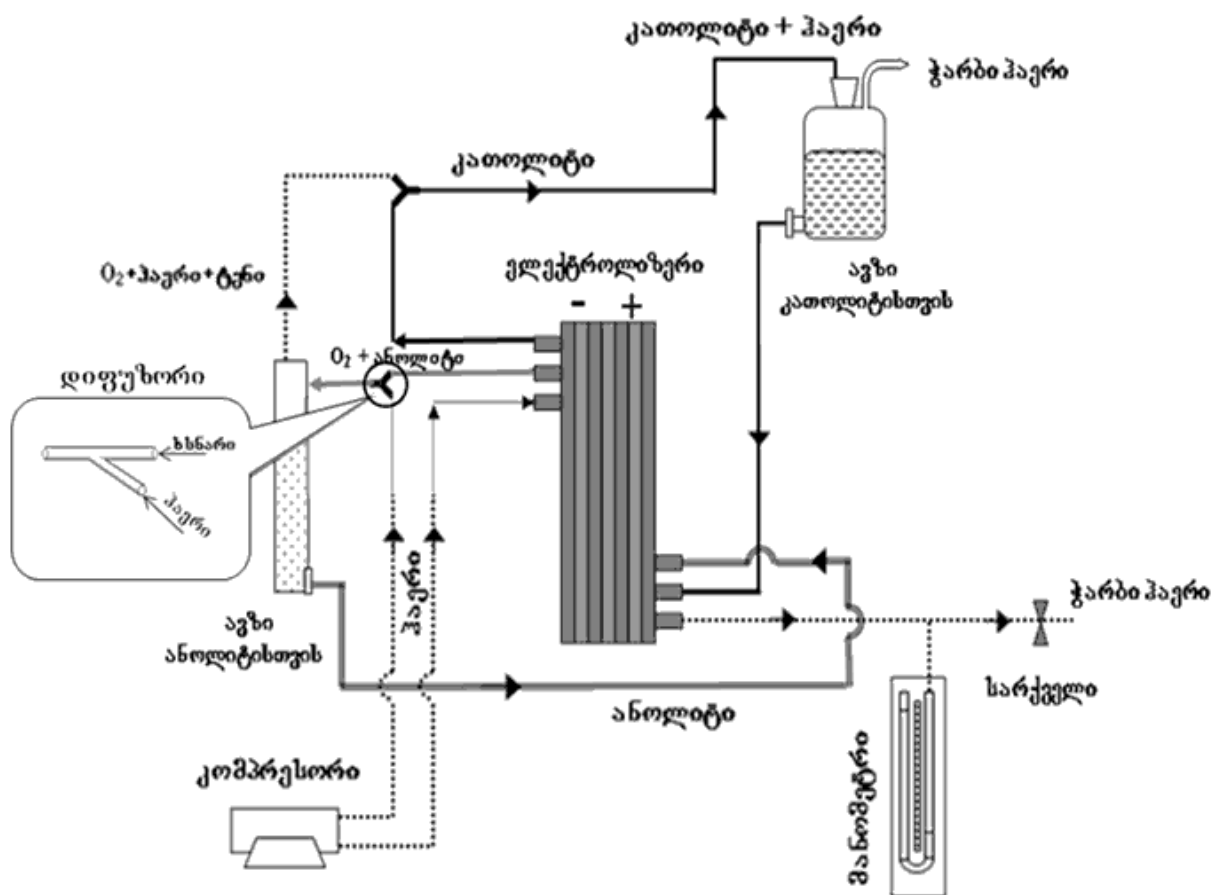
ნახ. 9. კათიონიტური მემბრანით განცალკევებულ მსხვილ ლაბორატორიულ რეაქტორში ($S_{კათ.} = 100$ სმ²) ელექტროგენერირებული წყალბადის მასის ზრდა დროში კათოლიტის და ანოლიტის ტუმბოთი ცირკულაციის პირობებში; მასბა 3.5 გ; კათოლიტი – 0.5M Na_2SO_4 ; ანოლიტი – 1M H_2SO_4 ; t = 25°C

ამის მიზეზი შეიძლება იყოს გამსხვილებულ რეაქტორში მცირე ზომის რეაქტორთან შედარებით დროის ერთეულში ~25-ჯერ მეტი რაოდენობით H₂O₂ გენერაცია და შესაბამისად, უფრო კონცენტრირებულ ხსნარებში მისი ქიმიური დაშლის გაზრდილი სიჩქარე. გამსხვილებულ რეაქტორში წყალბადის პეროქსიდის მასის ზრდა დროში მოცემულია ნახ.9-ზე. ამ მონაცემებიდან შესაძლებელია გავთვალეთ გამსხვილებული ფილტრ-პრესული ტიპის ელექტროქიმიური რეაქტორის ისეთი მნიშვნელოვანი მახასიათებლები, როგორცაა ენერჯის ხვედრითი ხარჯი (E_s) და მოცულობითი დროითი გამოსავალი (g) [6]. ხვედრითი ენერჯის ხარჯი შეიძლება გამოისახოს შემდეგი განტოლებით: E_s = UIt/m, სადაც U - ძაბვა აბაზანაზე, ვ; I - დენის ძალა, ა; t - დრო, სთ; m - გენერირებული წყალბადის მასა, გ. განტოლებაში შესაბამისი სიდიდეების ჩასმით მივიღეთ:

$$E_s = 3.5 \times 5 \times 2 / 5.3 = 6.6 \text{ ვტსთ/გ}$$

რეაქტორის მოცულობით-დროითი გამოსავალი გამოითვლება ფორმულით: $g = a_e i \phi^c M / v_e F$, სადაც a_e – ელექტროდის ხვედრითი ფართობი (ელექტროდის ფართი გაყოფილი რეაქტორის კათოლიტის მოცულობაზე, სმ²/სმ³); i – დენის სიმკვრივე (ა/სმ²); φ^c – დენით გამოსავალი (უგანზომილებო); M – წყალბადის პეროქსიდის მოლური მასა (გ/მოლ); v_e – ელექტრონთა რიცხვი ელექტროდულ რეაქციაში (უგანზომილებო); F – ფარადეის რიცხვი (26.8 ა სთ/მოლ). შესაბამისი რიცხვითი სიდიდეების ჩასმით მივიღეთ:

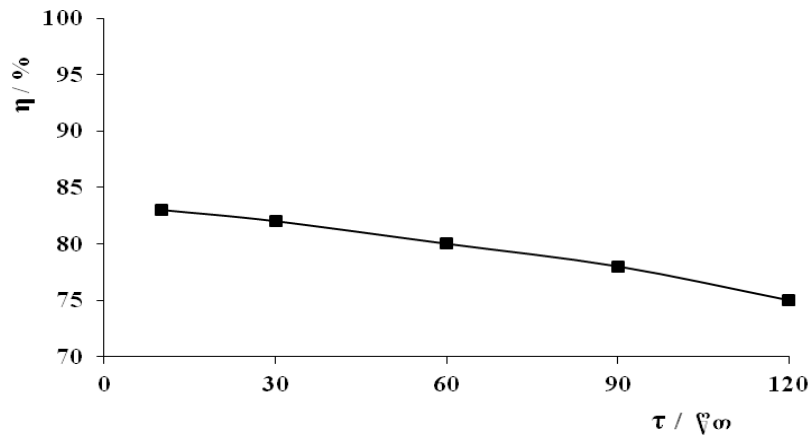
$$g = 100 / 50 \times 0.5 \times 0.95 \times 34 : 2 \times 26.8 = 0.6 \text{ გ/სმ}^3 \text{ სთ}$$



ნახ. 10. წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაციის დანადგარის პრინციპული სქემა ელექტროლიტების ერლიფტით ცირკულაციის პირობებში

ნახ.10-ზე ნაჩვენებია წყალბადის პეროქსიდის მიღების დანადგარის სქემა (S_კ = 100 სმ²), სადაც კომპრესორის ორი დამოუკიდებელი მილიდან ჰაერის ერთი ნაკადი გამოიყენება ელექტროლიტების საცირკულაციოდ, მეორე ნაკადი კი რეაქტორის აირის კამერაში ჰაერის მისაწოდებლად. ამ სქემაში ელექტროლიტების საცირკულაციო კონტური განსხვავდებოდა ნახ.4-ზე მოცემული კონტურისგან იმით,

რომ კომპრესორის ერთ-ერთი მილიდან გამოსული ჰაერი შეერეოდა დიფუზორში არა კათოლიტს, არამედ ანოლიტს, საიდანაც ხსნარი ხვდებოდა ანოლიტის რეზერვუარში. რეზერვუარში აირთა წნევათა სხვაობის ხარჯზე ხორციელდებოდა ანოლიტის ცირკულაცია. ანოლიტის რეზერვუარიდან გამოსული აირის ნაკადი შესაბამისი დიფუზორის გავლით ახდენდა კათოლიტის ნაკადის ცირკულაციას. ასეთ პირობებში ჩატარებული ცდების შედეგად, მსგავსად მცირე ზომის რეაქტორში მიღებული შედეგებისა, გამსხვილებულ რეაქტორში წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალი შედარებით დაბალია და 2 სთ განმავლობაში მცირდებოდა 83%-დან 75%-მდე (ნახ.11).



ნახ. 11. მსხვილ ლაბორატორიულ რეაქტორში წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავლის ცვლილება დროში ელექტროლიტების ერლიფტით მუშაობის შემთხვევაში

ამრიგად დადგენილია, რომ წყალბადის პეროქსიდის გენერაცია გაზ-დიფუზურ კათოდზე მცირე და გამსხვილებული ზომის ფილტრ-პრესული ტიპის კათიონიტური მემბრანით Nafion 117 გაყოფილ ელექტროქიმიურ რეაქტორებში ელექტროლიტების ტუმბოებით ცირკულაციის პირობებში მიმდინარეობს სტაბილურად და მაღალი დენით გამოსავლით: მცირე ზომის რეაქტორში (კათოდის ფართი $S_k = 4 \text{ სმ}^2$, $i = 0.05 \text{ ა/სმ}^2$) H_2O_2 -ის დენით გამოსავალი პირველი 30 წთ-ის განმავლობაში 100%-ია, ხოლო დროში ნელა მცირდება და 2 სთ-ის შემდეგ შეადგინა 95%; გამსხვილებულ რეაქტორში ($S_k = 100 \text{ სმ}^2$, $i = 0.05 \text{ ა/სმ}^2$), იგივე პირობებში, H_2O_2 -ის დენით გამოსავალი 95%-დან შემცირდა 85%-მდე. მიღებული შედეგებით დაბალი დენით გამოსავალი ახსნილია გამსხვილებულ რეაქტორში დროის ერთეულში ელექტროგენერირებული წყალბადის პეროქსიდის ~25-ჯერ მეტი რაოდენობის წარმოქმნით და კონცენტრირებულ ხსნარში მისი გაზრდილი ქიმიური დაშლით. აღნიშნულ რეაქტორში ხვედრითი ენერჯის ხარჯი შეადგენს 6.6 ვტს/გ, ხოლო მოცულობით-დროითი გამოსავალი - 0.6 გ/სმ³ სთ.

დადგენილია, რომ ანოლიტისა და კათოლიტის ერლიფტით ერთდროული ცირკულაციის შემთხვევაში წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაცია მიმდინარეობს არასტაბილურად და შედარებით დაბალი გამოსავლით, რაც გამოწვეულია რეაქტორის კათოდის აირის კამერაში ჰაერის წნევის ხშირი ცვალებადობის გამო გაზ-დიფუზური ელექტროდის ე.წ. ნაწილობრივი ან მთლიანი „ჩაძირვით“. წყალბადის პეროქსიდის ელექტროგენერაციის პროცესი შედარებით სტაბილურად და მაღალი დენით გამოსავლით მიმდინარეობს, თუ ერლიფტი განხორციელებულია დამოუკიდებელი ჰაერის ნაკადით, რომელსაც კავშირი არ აქვს რეაქტორის აირის კამერის ჰაერით კვების ხაზთან.

აღნიშნული პროექტი განხორციელდა შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის გრანტით № AR/338/6-440/11 (ხელშეკრულება № 10/04). წინამდებარე პუბლიკაციაში გამოთქმული ნებისმიერი აზრი ეკუთვნის ავტორებს და შესაძლოა არ ასახავდეს შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის შეხედულებებს.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. ЖПХ, 1999, т. 72, № 3, с. 353.
2. Yamataka I., Hashimoto T., Ichihashi R., Otsuka K. Electrochimica Acta, 2008, V.53, p. 4824.
3. Корниенко В.Л., Колягин Г.А. Российский химический журнал, 2005, т. 49, №5, с. 129.
4. G. Agladze, G. Tsurtsunia, B.-I. Jung, J.-S. Kim and G. Gorelishvili, J. Appl. Electrochem, 2007, 37:375-383.
5. G. Agladze, G. Tsurtsunia, V. Kveselava, G. Gorelishvili, P. Nikoleishvili, N. Kochiashvili, S.-G. Park, K.-S. Kang, T.-I. Kim. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical Series, 2008, № 1, V. 34, p. 21.
6. Evald Heitz/ Gerhard Kreiza. Principles of Electrochemical Engineering. New York: VCH, 1986, p.120.

**ELECTROGENERATION OF HYDROGEN PEROXIDE
IN THE FILTER-PRESS TYPE ELECTROCHEMICAL REACTORS**

Giorgi Agladze, Giorgi Gorelishvili*, Gigla Tsurtsunia**, Paata Nikoleishvili*, Valentina Kveselava*,
Rusudan Kurtanidze*, Lela Gelashvili*
*Ivane Javakhishvili Tbilisi Stat University
Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
**Georgian Teechnical University

SUMMARY

Cathode generation of hydrogen peroxide by oxygen reduction at gas-diffusion electrodes has been studied in the filter-press type electrochemical reactors of small as well as of large scale size, separated by cation-exchange membrane (Nafion 117), upper circulation of the electrolytes by pumps and air-lifts. It was established that at pump circulation in a small-size reactor (cathode surface area (S_c) – 4 cm²) as well as in large-size one (S_c = 100 cm²) the process is stable and hydrogen peroxide current efficiency comprises nearly 95% and 90%, respectively, during 2 hours. At air-lift circulation the electrogeneration of H₂O₂ is characterized by lower current efficiency (<85%). Specific electric power consumption in large-scale reactor comprises 6.6 W h/g and volume-temporal yield – 0.6 g/cm³h.

**ЭЛЕКТРОГЕНЕРАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТОРАХ ФИЛЬТР-ПРЕССНОГО ТИПА**

Г.П. Агладзе, Г.Г.Горелишвили*, Г.С.Цурцумия**, П.О.Николеишвили*, В.М.Квеселава*,
Р.Р.Куртанидзе*, Л.Г.Гелашвили*
*Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе
**Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

Изучена катодная генерация пероксида водорода восстановлением кислорода на газ-диффузионных электродах в электрохимических реакторах фильтр-прессного типа, малогабаритного и укрупненного масштабов, разделенных катионитовой мембраной (Nafion 117), в условиях циркуляции электролитов насосами и эрлифтом. Установлено, что в условиях циркуляции электролитов насосами в малогабаритном реакторе (площадь поверхности катода – 4 см²) и в укрупненном реакторе (площадь поверхности катода – 100 см²), процесс протекает стабильно и выход по току пероксида водорода в течение 2 ч составляет приблизительно 95% и 90%, соответственно. В условиях циркуляции эрлифтом процесс электрогенерации протекает сравнительно с низким выходом по току (<85%). Удельный расход электроэнергии в укрупненном реакторе составляет 6.6 Вт ч/г, а объемно-временной выход – 0.6 г/см³ч.

**ელექტროლიტური ლითონური მანგანუმისა და ელექტროლიზური მანგანუმის
დიოქსიდის ერთდროული მიღება ანიონ-ელექტიტური AMI 7001S მემბრანისა
ელექტროქიმიურ რეაქტორში**

გიორგი აგლაძე, გიგლა წურწუშია^{*,**}, ნანა ქოიავა^{*}, ნათელა გოგიშვილი^{*}, ლევან ბერიაშვილი^{*,**},
ირაკლი ზარიძე^{*}, იზოლდა კახნიაშვილი^{*,**}

** ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
** საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი*

ანიონ-ელექტიტური AMI 7001S (Membranes International Inc., USA) მემბრანით აღჭურვილ ლაბორატორიულ ელექტროქიმიურ რეაქტორში შესწავლილია მანგანუმისა და ამონიუმის სულფატების კონცენტრაციების, ტემპერატურის, სელენის ნართების დანამატების, კათოდური დენის სიმკვრივის ცვლილების გავლენა ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავალზე ერთდროულად ანოდზე კომპაქტური ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პირობებში.

ელექტროლიზური ლითონური მანგანუმი (ელმ) და ელექტროლიზური აქტიური მანგანუმის დიოქსიდი (ემდ) მანგანუმის მადნების ღრმა გადამუშავების უმნიშვნელოვანესი პროდუქტებია. ამჟამად მსოფლიო ბაზარზე ამ პროდუქტების ძირითადი, პრაქტიკულად მონოპოლური მიწოდებელია ჩინეთი. უკანასკნელი ინფორმაციით, სწორედ ამ მონოპოლიისგან თავის დაღწევის მიზნით სხვა ქვეყნებში განზრახულია ახალი, მძლავრი საწარმოების შექმნა. კერძოდ, 2011 წლის ბოლოს ყაზახეთში, ალმა-ატის მახლობლად, ერთობლივმა ყაზახურ-გერმანულმა კომპანიამ დაიწყო 30 000 ტ/წ წარმადობის ელექტროლიზური ლითონური მანგანუმის ქარხანის აშენება; 500 მილიონი დოლარის ინვესტიციის ჩადება არის განზრახული ველიკოტოკმაკსკის (უკრაინა, ქ.ზაპოროჟიეს ოლქი) მანგანუმის მადნის საბადოს ათვისებაში და ელექტროლიზური ლითონური მანგანუმისა და ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის ქარხნების მშენებლობაში; კომპანია American Manganese Inc. გეგმავს 2013 წლის მე-2 კვარტლისათვის არიზონაში ელექტროლიზური მანგანუმის 3500 ფუტი/დღეში წარმადობის ობიექტის გაშვებას. მექსიკაში, ავსტრალიაში, იაპონიაში ემდ-ს ქარხნების რეკონსტრუქცია-გაფართოებაა დაგეგმილი.

მანგანუმშემცველი პროდუქტების – ელმ-ს და ემდ-ს მიღების ტექნოლოგიური ციკლების (მადნის შრობა, დაფქვა მაღალ-ტემპერატურული აღდგენა, გამოტუტვა, მანგანუმის სულფატის წყალხსნარების ელექტროლიზი ემდ-ს ანოდზე, ხოლო ელმ-ს კათოდზე მიღებით) იდენტურობის მიუხედავად, დღემდე მათი ერთდროული მიღება ერთ რეაქტორში ვერ ხერხდება ყველაზე განვითარებულ ქვეყნებშიც კი (აშშ, იაპონია, სამხრეთ აფრიკა, ჩინეთი), რომლებიც ამ პროდუქტების ძირითადი მწარმოებლები არიან. ცნობილი ტექნოლოგიებით მსოფლიო პრაქტიკაში მათ წარმოებას ახორციელებენ ცალ-ცალკე მოქმედ ქარხნებში, გამოტუტვა-გაწმენდის და ელექტროლიზის სტადიებზე ხსნარების ცირკულაციის განცალკევებული წრედების შექმნის აუცილებლობის გამო. ამის მიზეზია ის, რომ კათოდზე ლითონური მანგანუმის მისაღებად საჭირო ნეიტრალური არის (pH 6,5-8,5) შესანარჩუნებლად ხსნარში შეაქვთ ბუფერული დანამატი 150-180 გ/ლ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. მაგრამ ამონიუმის იონების შედარებით მაღალი კონცენტრაცია ($C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} > 50$ გ/ლ) დაუშვებელია ელექტროლიტში ანოდზე მსხვილკრისტალური, γ მოდიფიკაციის კომპაქტური მანგანუმის დიოქსიდის მისაღებად [1]. იგი მკვეთრად აუარესებს ემდ-ს ელექტროქიმიურ აქტიურობას თუთია-მანგანუმის გალვანურ ელემენტში, რაც ამ პროდუქტის გამოყენების ძირითად სფეროს წარმოადგენს.

ელმ-ის მიღების ელექტროლიზურებში მკვებავი ხსნარი მიეწოდება კათოდურ არეში, სადაც ოპტიმალურ 30-38°C ტემპერატურაზე ხდება კათოდზე ლითონური მანგანუმის გამოლექვა. ხსნარი გამოქოლი, არასელექტიური დიაფრაგმის გავლით გაედინება კათოდური არიდან ანოდურ არეში, სადაც ანოდზე მიმდინარეობს ჟანგბადის გამოყოფა. თანაური პროდუქტის სახით ანოდზე მიიღება წვრილდისპერსული მანგანუმის დიოქსიდი, რომელიც გადადის ხსნარში და ანოდური შლამის სახით წარმოების გამოუყენებელ ნარჩენს შეადგენს. ეს იწვევს მანგანუმის უქმ დანაკარგს და მისი ამოღების კოეფიციენტის შემცირებას. გარდა ამისა, ანოლიტში მიღებული წვრილდისპერსული მანგანუმის დიოქსიდის მოხვედრა კათოდზე იწვევს გამოლექილი მანგანუმის გახსნას გალვანური წყვილის -

Mn/MnO₂ მოქმედების გამო და ასევე დიაფრაგმის გაჭედვას. ამრიგად, ელმ-ის ცნობილ ტექნოლოგიაში ანოდზე დენი უსარგებლოდ იხარჯება ჟანგბადისა და მანგანუმის დიოქსიდის წვრილდისპერსული შლამის მიღებაზე. რაც შეეხება ელმ-ს, მისი მიღებისას წარმოებაში იყენებენ უდიაფრაგმო ელექტროლიზერებს. საანოდე მასალად გამოყენებულია გრაფიტი, ტყვია ან ტიტანი; ამ უკანასკნელზე მიიღება შედარებით სუფთა პროდუქტი, მაგრამ 90⁰C-ზე ქვემოთ, გოგირდმჟავას შედარებით მაღალი კონცენტრაციისას (C_{H₂SO₄} > 45 გ/ლ) და > 1 ა/დმ² დენის სიმკვრივეებზე იფარება პრაქტიკულად გაუმტარი ტიტანის ოქსიდური ფენით, რაც მნიშვნელოვნად ზრდის ძაბვას აბაზანაზე. ემდ-ს ელექტროსინთეზის სამრეწველო პროცესში კათოდზე მჟავა ხსნარებში მიმდინარეობს წყალბადის გამოყოფა, რაც კათოდური დენის უქმ ხარჯს იწვევს.

ელმ-ისა და ემდ-ს მიღებისას მკვეთრად განსხვავებულია ელექტროლიზის პროცესების ტემპერატურული რეჟიმები (<38⁰C ელმ-ს და >90⁰C ემდ-ს მიღებისას); ასევე განსხვავებულია ელექტროლიტების შემადგენლობა და წარმოებაში გამოყენებული გამჭოლი დიაფრაგმების გამოყენება ვერ უზრუნველყოფს კათოლიტიდან ანოლიტში ამონიუმის იონების მოხვედრის შესაძლებლობის თავიდან აცილებას. ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი პირობები წარმოადგენენ ხელისშემშლელ ფაქტორებს ერთდროულად ერთ რეაქტორში ელმ-ს კათოდზე და ემდ-ს ანოდზე მიღების განხორციელებაში.

ჩვენს მიერ ადრე შესრულებულ სამუშაოში [2] ნაჩვენებია იყო კათოლიტიდან ანოლიტში ამონიუმის იონების გადასვლის აღკვეთის შესაძლებლობა რუსული წარმოების ჰეტეროგენული ანიონსელექტიური MA-40 მემბრანით აღჭურვილ რეაქტორში, სადაც ელმ მიიღებოდა კათოდზე, ხოლო ანოდზე - ემდ. სამწუხაროდ, იმის გამო, რომ MA-40 მემბრანის სამუშაო ტემპერატურის დასაშვები ზედა ზღვარი შეადგენდა 50⁰C, ამიტომ მისი გამოყენებით ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ 30 სთ-ზე მეტი ხანგრძლივობის მუშაობის შემდეგ იგი კარგავდა სელექტიურობას NH₄⁺ და განსაკუთრებით H⁺ იონების შედწვევის მიმართ ანოლიტიდან კათოლიტში, რადგან დროში იზრდებოდა ამონიუმის კონცენტრაცია ანოლიტში, ხოლო კათოლიტი მჟავიანდებოდა.

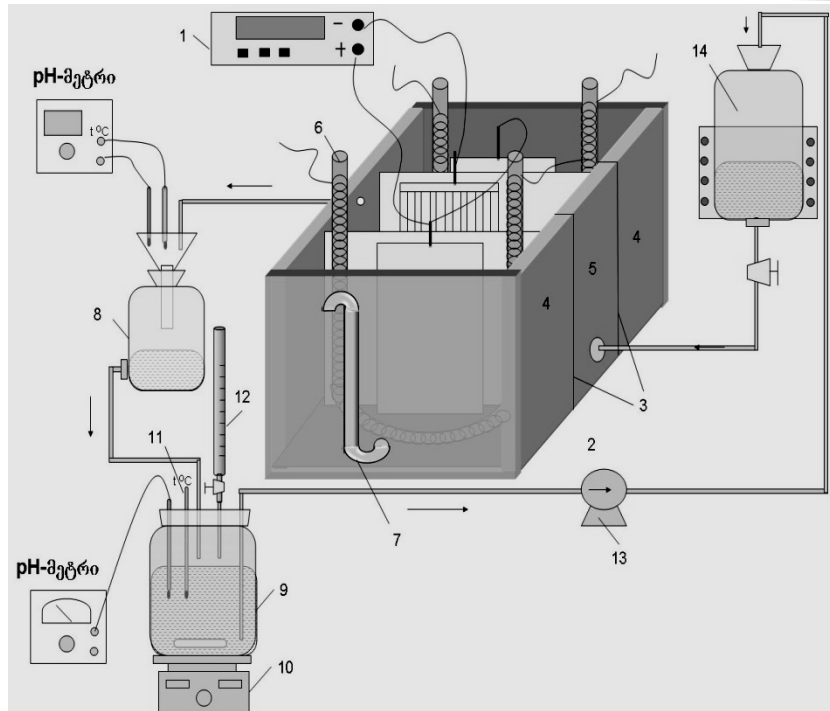
წინამდებარე სამუშაოში მემბრანა MA-40 შეცვლილი იქნა ანიონსელექტიური მემბრანით AMI-7001S (აშშ კომპანია MEMBRANES INTERNATIONAL INC.), რომელიც, მწარმოებლის სპეციფიკაციის მიხედვით, ადრე წარმატებით იქნა გამოცდილი 90⁰C ტემპერატურამდე ელექტროლიზის პროცესებში. თერმოდევი ანიონსელექტიური AMI-7001S მემბრანის მაღალი სელექტიურობა – უნარი არ გაატაროს ამონიუმის კათიონები ელექტროლიზის პირობებში ნაჩვენებია იყო ჩვენს წინა სამუშაოში [3].

ერთ ელექტროქიმიურ რეაქტორში ამ ორი პროცესის - კათოდზე ელმ-ისა და ანოდზე ემდ-ს ერთდროული მიღებისას ანოლიტის მაღალი ტემპერატურა თბოგადაცემის ხარჯზე მემბრანის გავლით იწვევს კათოლიტის გაცხელებას ლითონური მანგანუმის მიღებისათვის დასაშვებზე (35-38⁰C) უფრო მაღალ ტემპერატურებამდე. შესაბამისად, მნიშვნელოვანია შედარებით მაღალი ტემპერატურის ფარგლებში კათოლიტში ლითონური მანგანუმის დენითი გამოსავლის სიდიდის დადგენა კათოლიტის შედგენილობისა და მისი pH-ის ცვლილებისაგან დამოკიდებულებით.

წარმოდგენილ სამუშაოში ნაჩვენებია ანიონსელექტიური AMI 7001S მემბრანით აღჭურვილი ლაბორატორიული ელექტროქიმიური რეაქტორის კათოლიტში მანგანუმის და ამონიუმის სულფატების სხვადასხვა კონცენტრაციების, ტემპერატურის, სელენის ნაერთების დანამატების და კათოდური დენის სიმკვრივეების ცვლილების გავლენა ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავალზე ერთდროულად ტიტანის ანოდზე კომპაქტური ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პირობებში.

1. ექსპერიმენტული ნაწილი

1.1. გამოყენებული დანადგარი და ელექტროქიმიური რეაქტორი. საექსპერიმენტო დანადგარი (ნახ.1) შედგება მუდმივი დენის წყაროსაგან (1), ფთოროპლასტისგან დამზადებული ფილტრ-პრესული ტიპის ელექტროქიმიური რეაქტორისაგან (2), რომელიც გაყოფილია ანიონსელექტიური AMI-7001S მემბრანებით (3) განაპირა (თითოეული 500 მლ მოცულობის) ანოდურ უჯრედებად (4) და შუა (230 მლ მოცულობის) კათოდურ (5) უჯრედად, კათოლიტის საცირკულაციო კონტურისაგან და მასში ჩართული pH-ის საკონტროლო მზომი ხელსაწყოთაგან (MP512, SANXIN, ჩინეთი). მემბრანის საერთო მუშა ფართი შეადგენდა 150 სმ².



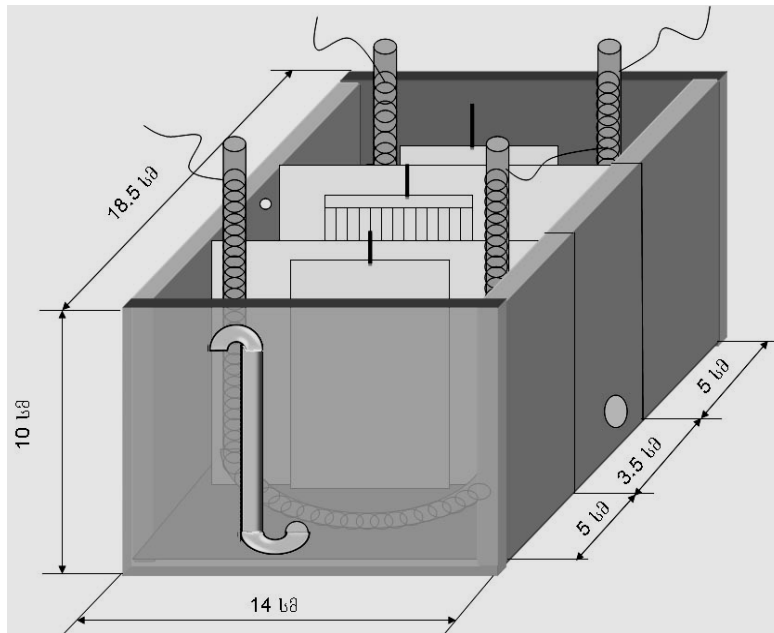
ნახ. 1. ელმ-სა და ემდ-ს ერთდროული მიღების დანადგარის სქემა:

1 - მუდმივი დენის გამმართველი; 2 - ფთოროპლასტიკისგან დამზადებული ფილტრ-პრესული ტიპის ელექტროქიმიური რეაქტორის კორპუსი; 3 - ანიონ-სელექტიური მემბრანა AMI 7001S; 4 - ანოდური განყოფილებები; 5 - კათოდური განყოფილება; 6 - კვარცის მილში მოთავსებული გამაზურებელი (ელექტროსპირალი); 7- სიფონები ანოლიტში ხსნარის მუდმივი დონის შესანარჩუნებლად; 8 - ავზი რეაქტორიდან გამოძვალ კათოლიტში pH-ის გაზომვისათვის; 9 - ავზი კათოლიტის pH-ის დაკორექტირებისათვის; 10 - მაგნი-ტური სარეველა; 11 - თერმომეტრი; 12 - ბიურეტი კათოლიტში გოგირდმჟავას ხსნარის დამატებისათვის - pH-ის მუდმივი სიდიდის შესანარჩუნებლად; 13 - კათოლიტის საცირკულაციო ტუმბო; 14 - ავზი აღჭურვილი ელექტროგამაზურებელით კათოლიტის ტემპერატურისა და მოცულობითი სიჩქარის რეგულირებისათვის

კათოდური უჯრედის ზედა მხარეზე არსებული მილტუჩიდან გამოძვალა ხსნარი თვითდინებით ხვდებოდა პლასტმასის კოლექტორში მოთავსებული pH-მეტრის ელექტროდებით აღჭურვილ ავზში (8) და შემდეგ ავზში (9), სადაც მას pH-ის კორექტირებისათვის ემატებოდა გოგირდმჟავას 45%-იანი ხსნარი. დაკორექტირებული კათოლიტი ტუმბოთი (13) გადაიქაჩებოდა დამწვევ ავზში (14), საიდანაც იგი თვითდინებით 0,1 ლ/წთ მოცულობითი სიჩქარით მიეწოდებოდა რეაქტორს. ანოდურ უჯრედებში 90-92°C ტემპერატურა მიიღწეოდა მათში ჩაშვებული კვარცის გამაზურებლების (6) გამოყენებით, ხოლო ანოლიტის მუდმივი დონე შენარჩუნებული იყო სიფონის გამოყენებით და ემატებოდა ცხელი წყლი ან საწყისი ანოლიტი. ფტოროპლასტმასისგან დამზადებული ლაბორატორიული ელექტრო-ქიმიური რეაქტორის ესკიზი თავისი გეომეტრიული ზომებით მოცემულია ნახ. 2-ზე.

კათოდურ მასალად გამოყენებულია ტიტანის და უჟანგავი ფოლადის სავარცხლის ფორმის ელექტროდები ($S_{\text{კათ}} = 42.8 \text{ სმ}^2$), ხოლო ანოდურ ტიტანის გოფრირებული ფორფიტები ($S_{\text{ანოდ}} = 158 \text{ სმ}^2$). ელექტროდების ასეთი ფორმების გამოყენება გამოწვეულია კათოდური დენის სიმკვრივის ($3.5 - 4 \text{ ა/დმ}^2$) თითქმის ოთხჯერ მეტი სიდიდით ანიოდური დენის სიმკვრივესთან (1 ა/დმ^2) შედარებით, რაც საჭიროებს ბრტყელი ფორმის ანოდების გამოყენებას და ზღუდავს კომპაქტურ, მცირე ზომის ელექტროლიზერში ცილინდრული ფორმის ანოდების გამოყენებას გამოდინარე მათი გომეტრიული ფართიდან. ცდის წინ ხდებოდა ელექტროდების დამუშავება ზუმფარის ქაღალდით, ირეცხებოდა წყლით და ბოლოს ზედაპირი იფშინდებოდა სპირტში დასველებული ბამბით. გაშრობის შემდეგ ელექტროდების აწონვა ხდებოდა ელექტრონულ სასწორზე (JA 1203B, ჩინეთი) გრამებში მუასედი სიზუსტით. ელექტროქიმიურ რეაქტორში ჩაშვებამდე კათოდის ზედაპირი დამუშავდებოდა სოდიან ხსნარში დასველებული ბამბის ტამპონით, ირეცხებოდა გამოხდილი წყლით და ამის შემდეგ ხდებოდა დენის ქვეშ

მისი კათოლიტში ჩაშვება. მუდმივი დენის წყაროდ გამოყენებულია ჩინური წარმოების დენის გამმართველი YK – AD6025 (AC/DC), რომელიც გალვანოსტატურ პირობებში ელექტროლიზის ჩატარების საშუალებას იძლევა.

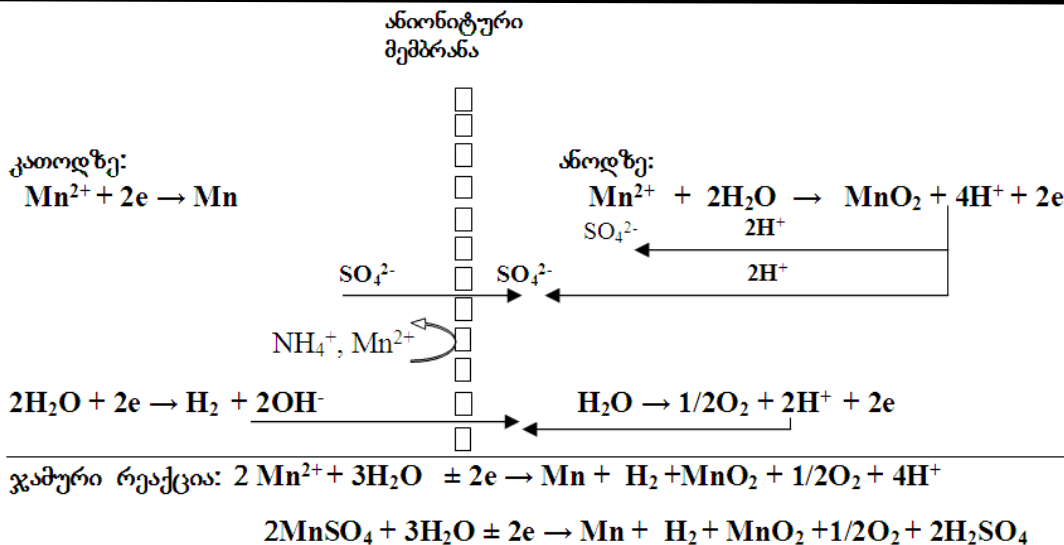


ნახ. 2. ლაბორატორიული ელექტროქიმიური რეაქტორის ესკიზი მასში ელექტროდების, მემბრანების და ანოდურ არეში კვარცის მინაში ჩასმული გამახურებლების განლაგებით

1.2. კათოლიტის და ანოლიტის მომზადება და ანალიზური პროცედურები. კათოლიტის და ანოლიტის ხსნარები მზადდებოდა რუსთავეის “ემო-ს” ქარხნის მიერ გამოშვებული მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის ბაზაზე. კათოლიტის მომზადებისას მანგანუმის სულფატის ხსნარს ემატებოდა ქიმიურად სუფთა კვალიფიკაციის ამონიუმის სულფატი და ამიაკის დამატებით მიღებული ხსნარის pH დაიყვანებდა 6.5 – 7-მდე. შემდეგ ხსნარი ცხელდებოდა 70°C-მდე და ინტენსიური მორევის პირობებში ემატებოდა ამონიუმის სულფიდის ხსნარი სხვადასხვა ლითონური (Ni, Co, Fe და სხვ.) მინარევების დასაღებად. ამონიუმის სულფიდი მიიღებოდა ნატრიუმის სულფიდზე გოგირდმჟავას მოქმედებით გამოყოფილი გოგირდწყალბადის გატარებით ამიაკიან წყალში. კათოლიტი გაცივების შემდეგ იფილტრებოდა ქალაღის ფილტრით 2-ჯერ და კორექტირდებოდა pH ქიმიურად სუფთა გოგირდმჟავათი. ანოლიტის მომზადებისას საწყისი მანგანუმის სულფატის ხსნარი კორექტირდებოდა ნატრიუმის ტუტით 6.5 – 7 pH-მდე, ცხელდებოდა 70°C-მდე, ემატებოდა ნატრიუმის სულფიდი ინტენსიური მორევის პირობებში და გაცივების შემდეგ იფილტრებოდა ქალაღის ფილტრით. შემდეგ ხდებოდა სუფთა მანგანუმის სულფატის ხსნარის შემქმნა სუფთა გოგირდმჟავათი და საბოლოოდ ხელახლა იფილტრებოდა. ხსნარებში მანგანუმის იონების კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის გამოყენებული იყო ფოლგარდის და პოტენციომეტრული ტიტრაციის ცნობილი მეთოდები, ხოლო ამონიუმის სულფატის გასაზღვრისათვის – კიელდალის და ფორმალდეჰიდური მეთოდები [4-6]. კათოლიტიდან ანოლიტში შესაძლო გადასული ამონიუმის იონების მინარევების თვისობრივ შემოწმებას ვახდენდით ნესლერის რეაქტივის გამოყენებით.

ელექტროქიმიურ რეაქტორში ჩადგამდე ანიონსელექტიური მემბრანა AMI-7001S მუშავდებოდა 5%-იანი Na₂SO₄-ის ხსნარით 48 სთ განმავლობაში, შემდეგ ირეცხებოდა გამოხდილი წყალით და ინახებოდა სუფთა, დისტილირებულ წყალში.

მემბრანიან ელექტროქიმიურ რეაქტორში ელმ და ემდ ერთდროული მიღებისას ელექტროდებზე და ხსნარში იონების მიგრაციისას მიმდინარე რეაქციები და პროცესები შეიძლება შემდეგი სქემით გამოვსახოთ:



ჯამური რეაქციიდან ჩანს, რომ ანოლიტში წარმოქმნილი გოგირდმჟავას ელექტროქიმიური ექვივალენტი $q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \times 98 / 2 \times 26.8 = 3.66$ გ/ასთ. ამიტომ ანოლიტში მჟავას გამოსავალის ანგარიშის დროს ვითვალისწინებდით ამ სიდიდეს. ლითონური მანგანუმის და მანგანუმის დიოქსიდის დენითი გამოსავლები ისაზღვრებოდა წონითი მეთოდის გამოყენებით. ელექტროლიზის შემდეგ კათოდზე გამოლექილი მანგანუმის ზედაპირი პასივდებოდა 5% K₂Cr₂O₇-ის ხსნარში ჩაშვებით 10 წმ განმავლობაში, ირეცხებოდა გამდინარე წყალში და 50-60°C-ზე გაშრობის შემდეგ ხდებოდა აწონვა ელექტრონულ სასწორზე. ტიტანის ანოდზე გამოლექილი მანგანუმის დიოქსიდის ჩამოყრის შემდეგ მიღებული ფხვნილი ირეცხებოდა ცხელი დისტილირებული წყლით, შრებოდა თერმოსტატში 100°C-ზე 20 სთ განმავლობაში და საბოლოოდ ხდებოდა აწონვა ელექტრონულ სასწორზე.

2. ექსპერიმენტის შედეგები და მათი განხილვა

2.1. ტემპერატურისა და ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციის გავლენა ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავალზე.

მემბრანიანი რეაქტორის (ნახ.2) ანოლიტში 90-92°C ტემპერატურის შენარჩუნებისას, როდესაც კათოლიტი და ანოლიტი არ ცირკულირებდა, კათოლიტში ტემპერატურამ მემბრანის გავლით გადაცემული სითბოს ხარჯზე მიაღწია 70-72°C, ხოლო სამი ლიტრი კათოლიტის 0.1 ლ/წთ მოცულობითი სიჩქარით ცირკულაციისას კათოლიტში ტემპერატურამ შეადგინა 50-52°C. ცნობილია, რომ ტემპერატურის მომატებით იზრდება წყლის იონური ნამრავლი [7]:

t°C	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
K _w · 10 ¹⁴	0.86	1	1,89	3,8	5,6	12,6	21	34	52	74

შესაბამისად, გაზრდილ ტემპერატურებზე ნეიტრალური გარემოს pH არ იქნება 7 –ის ტოლი. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ნებისმიერ ტემპერატურაზე ნეიტრალურ არეში უნდა იყოს დაცული ტოლობა $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ და გამოვიყენებთ განტოლებას $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_w^{0.5}$, სადაც K_w წყლის იონური ნამრავლია, შეიძლება გამოვიანგარიშოთ ნეიტრალური ხსნარის pH-ის მნიშვნელობა ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით. მაგალითად,

50°C-ზე $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (5,6 \cdot 10^{-14})^{0.5} = 2,36 \cdot 10^{-7}$; pH 6,627;

70°C-ზე $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (21 \cdot 10^{-14})^{0.5} = 4,58 \cdot 10^{-7}$; pH 6,34.

მაშასადამე, ტემპერატურის გაზრდით ნეიტრალური არის pH მცირდება, რადგან შესამჩნევად იზრდება წყლის იონური ნამრავლი.

ტემპერატურის გავლენა მანგანუმ-ამონიუმის სულფატის ხსნარების pH-ზე დაფიქსირებული აქვთ რ. აგლაძეს და ე. უნგიაძეს [8], სადაც ნაჩვენებია, რომ ტემპერატურის გაზრდით მცირდება ელექტროლიტის pH. ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევებით [9] მიღებული იქნა ანალოგიური შედეგი, რომლის თანახმად მანგანუმ - ამონიუმის სულფატების {15-45 გ/ლ Mn²⁺ + 30-100 გ/ლ (NH₄)₂SO₄} ხსნარებში ტემპერატურის მომატებით pH-ის სიდიდე მცირდება, განსაკუთრებით მანგანუმის იონების

კონცენტრაციის გაზრდით. ტემპერატურის გაზრდით 20-70°C ფარგლებში მანგანუმის ჰიდრატწარმოქმნის pH მცირდება, რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა და მანგანუმის იონების კონცენტრაცია; მისი სიდიდე პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციაზე. ცხრილებში (1) და (2) მოტანილია მემბრანიანი რეაქტორის კათოლიტში ტემპერატურის გავლენა ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავალზე.

ცხრ. 1. მემბრანიანი რეაქტორის კათოლიტში (კათოდი ტიტანი) ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავლის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე: კათოლიტი: 25 გ/ლ Mn^{2+} + 160 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$, $i_p = 3,5$ ა/დმ²; ანოლიტი: 53 გ/ლ Mn^{2+} + 25 გ/ლ H_2SO_4 , $i_a = 0,9$ ა/დმ², $t = 93^{\circ}C$, ელექტროლიზის ხანგრძლივობა 2 სთ; 0.1 ლ/წთ სიჩქარით ცირკულირებადი კათოლიტის საერთო მოცულობა შეადგენდა 3 ლ.

№	კათოლიტის ტემპერატურა, t°C	კათოლიტის pH	ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავალი, %	შენიშვნა
1	50	5,8	57,0	ანოლიტის დონის შენარჩუნება ხდებოდა გამომხდელი წყლის დამატებით.
2	60	5,8	39,5	
3	70	5,8	0	

ცხრ. 2. AMI-7001S ანიონსელექტიური მემბრანით განცალკევებულ ელექტროლიზერში ელემ-ისა და ემდ-ის ერთდროული მიღების ექსპერიმენტების შედეგები: 1 ლ კათოლიტის ცირკულაციის სიჩქარე 0.1 ლ/წთ. $i_p = 3,5$ ა/დმ²; $I_a = 0,9$ ა/დმ². ანოლიტის $t = 92^{\circ}C$; ცდის ხანგრძლივობა 4სთ.

№	კათოლიტის შედგენილობა		t, °C	pH _კ	Mn-ის დენით გამოს., %	ანოლიტის შედგენილობა		MnO ₂ დენ. გამოს., %	H ₂ SO ₄ დენ. გამოს., %	საშ. ძაბვა აბაზ., ვ
	C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{(NH4)2SO4} , გ/ლ				C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{H2SO4} , გ/ლ			
1	20,3	163,1	25	6,1-7,1	68,2	54,2	10	~ 100	80,67	3,35
2	20,3	163,1	35	6,3-7,2	66,5	54,2	10	~ 100	83,4	3,35
3	28,8	198,1	50	5,3-6,1	53,1	54,2	10	~ 100	93,3	3,3
4	24,75	164,26	60	5,4-5,6	39,5	53,25	30,1	~ 100	77,8	3,25
5	25,57	164,26	70	5,3-5,5	0	49,7	32,9	~ 100	75,3	3,25
6	24,75	166,95	70	4,0-5,8	0	54,45	30,4	~ 100	76	3,25
7	24,75	164,26	70	3,9-5,8	0	53,25	30,1	~ 100	75,33	3,25

შენიშვნა – ტიტანის კათოდზე გამოლექილი მანგანუმი (60⁰ჩ-ზე) აქერცლილი სახითაა, მაგრამ წვრილკრისტალური და მოვერცხლისფროა; გარეგნული სახით ემსგავსება დაბალ ტემპერატურაზე მიღებულ ლითონს.

ცხრილებიდან 1 და 2 ჩანს, რომ მემბრანიანი რეაქტორის კათოლიტში, რომლის შედგენილობა პრაქტიკულად ანალოგიურია ელემ-ის მიღების ცნობილ სამრეწველო ტექნოლოგიაში გამოყენებული ელექტროლიტის შედგენილობისა, ტემპერატურის გაზრდით მანგანუმის დენით გამოსავალი ეცემა და უკვე 70⁰C-ზე ტიტანის კათოდზე ლითონი არ მიიღება. მაგრამ კათოლიტში ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციის შემცირებით შესაძლებელი გახდა ლითონური მანგანუმის გამოლექვა 70⁰C-ზეც (ცხრ. 3).

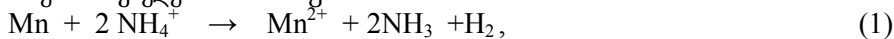
ცხრ. 3. კათოლიტის (3ლ) ცირკულაციით (0.1ლ/წთ) და გოგირდმჟავის კორექტირებით ჩატარებული ელემ-ისა და ემდ-ის ერთდროული მიღების შედეგები: $i_p = 3,5$ ა/დმ²; $I_a = 0,9$ ა/დმ². ანოლიტის $t = 92^{\circ}C$; ცდის ხანგრძლივობა 4სთ.

№	კათოლიტის შედგენილობა		t, კათ. °C	pH _კ	Mn-ის დენ. გამოს., %	ანოლიტის შედგენ.		MnO ₂ დენ. გამოს., %	H ₂ SO ₄ დენ. გამოს., %	საშ. ძაბვა აბაზ. ვ
	C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{(NH4)2SO4} , გ/ლ				C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{H2SO4} , გ/ლ			
1*	17,49	45,61	70	4,9-5,6	40,91	55,5	5	~ 100	90,2	3,6
2**	17,88	45,91	70	4,8-5,2	41,5	59,89	5,1	~ 100	97,2	3,6
5*	20,64	82,1	70	4,2-5,2	0	58,8	4,0	~ 100	94	3,55
6**	20,64	82,1	70	4,2-5,2	8,13	58,8	4,0	~ 100	96	3,55
7**	23,2	86,1	70	4,3-5,2	11,17	63,21	5,79	~ 100	90,15	3,6

* – კათოდი ტიტანი; გამოლექილი ლითონი გარეგნულად მოვერცხლისფროა, მაგრამ დანალექი აქერცლილია.

** – კათოდი უჟანგავი ფოლადი; გამოლექილი ლითონი მოვერცხლისფროა და ადვილ-ადვილ აქერცლილი.

ცხრ. 3-ის მონაცემებიდან ჩანს, რომ კათოლიტში ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციის 165 გ/ლ-დან 45 გ/ლ-მდე შემცირებით (მანგანუმის იონების კონცენტრაცია 17-25 გ/ლ) შესაძლებელია ლითონური მანგანუმის მიღება 70°C-ზე, მაგრამ ამ დროს გამოლექილი ლითონი აქერცლილია, განსაკუთრებით ტიტანზე და შედარებით ნაკლებად უჟანგავ ფოლადზე. ეს შეიძლება აიხსნას 70°C-ზე ტიტანის გაზრდილი ქიმიური ურთიერთქმედებით კათოდზე გამოყოფილ წყალბადთან ტიტანის ჰიდრიდების შესაძლო წარმოქმნით, რაც სავარაუდოდ ხელს უშლის ლითონური მანგანუმის გამოლექვას. ექსპერიმენტების შედეგები აჩვენებს, რომ ამონიუმის კონცენტრაციის გაზრდით 45 გ/ლ-დან 82-85 გ/ლ-მდე მანგანუმის იონების პრაქტიკულად უცვლელი კონცენტრაციის (20 გ/ლ) პირობებში 70°C-ზე ლითონური მანგანუმის დენითი გამოსავალი 40%-დან ეკემა 0-მდე ტიტანის კათოდზე, ხოლო უჟანგავ ფოლადზე 8%-მდე. ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციის ასეთი მავნე გავლენა მანგანუმის დენით გამოსავალზე შესაძლებელია აიხსნას მაღალ ტემპერატურაზე კათოდზე გამოყოფილი აქტიური ლითონის ქიმიური ურთიერთქმედებით ამონიუმის იონთან:



რომლის სიჩქარე იზრდება ამონიუმის იონების კონცენტრაციის გაზრდით. ამ ვარაუდს ადასტურებს კათოდზე გამოყოფილი წყალბადის აირის თანმხლები ამიაკის მკვეთრი სუნე; ამასთან ერთად უჟანგავი ფოლადის კათოდზე შეიმჩნეოდა გამოლექილი ლითონის გახსნილი უბნები.

2.2. ტემპერატურისა და მანგანუმის იონების კონცენტრაციის გავლენა მანგანუმის დენით გამოსავალზე.

კათოლიტში მანგანუმის იონების კონცენტრაციის გაზრდით რეაქციის სიჩქარე (1) მცირდება სავარაუდოდ ამონიუმის იონების აქტივობის შემცირების ხარჯზე, რაზეც მიუთითებს ცხრ.4-ში მოცემული შედეგები.

ცხრ. 4. ელემ-ისა და ემდ-ის ერთდროული მიღების ცდის პირობები:
 $i_a = 3,5 \text{ ა/დმ}^2$; $i_s = 0,9 \text{ ა/დმ}^2$, ანოლიტის $t = 93^\circ\text{C}$; ცდის ხანგრძლივობა 4 სთ.

№	კათოლიტის შედეგნილობა		$t_{\text{კათ.}}$ °C	pH _კ	Mn-ის დენ. გამოს., %	ანოლიტის შედეგნილობა.		MnO ₂ დენ. გამოს., %	H ₂ SO ₄ დენ. გამოს., %	საშ. ძაბვა აბაზ., g
	C _{Mn²⁺} გ/ლ	C _{(NH₄)₂SO₄} გ/ლ				C _{Mn²⁺} გ/ლ	C _{H₂SO₄} გ/ლ			
1	41,91	115,7	32	3,9	58,83	54,45	10	~ 100	96,42	3,7
2	41,91	121,7	40	3,9	48,75	53,25	30	~ 100	99,54	3,7
3	40,5	123,9	45	5,2	51,48	52,3	32	~ 100	97,2	3,7
4	40,5	123,9	60	5,2	30,8	52,3	30	~ 100	98,59	3,6
5*	42,1	115,8	60	5,2	40,42	53,6	30	~ 100	82,88	4
6	41,44	121,1	30	5,0	61,3	54,45	10	~ 100	99	3,7
7	53,26	126	70	4,9	39,5	54,45	25,5	~ 100	95,6	3,6
8	53,95	91	50	5,9	46,8	50,2	10	~ 100	88,43	3,58
9	53,95	91	50	5,7	47,21	51,5	25,5	~ 100	90	3,63
10	53,95	89,5	70	5,3	39,5	51,5	25,5	~ 100	92	3,6
11	50	66	50	5,3	51,12	51,3	30,5	~ 100	95	3,56
12	50	66	70	5,3	36,5	51,3	30,5	~ 100	96,5	3,6

შენიშვნა: 5* ცლა ჩატარებულია $i_a = 6,25 \text{ ა/დმ}^2$ -ზე.

ცხრ. 4-დან ჩანს, რომ მანგანუმის სულფატის უფრო მაღალი შემცველობის კათოლიტშიც შეიმჩნევა ზოგადად ტემპერატურის უარყოფითი გავლენა ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავალზე, მაგრამ მანგანუმის იონის კონცენტრაციის გაზრდით 40-50 გ/ლ-მდე ლითონის გამოსავალი 70°C-ზე უკვე 0-ის ტოლი არ არის, როგორც ეს იყო 25 გ/ლ Mn²⁺-ის შემცველ კათოლიტში (იხ. ცხრ. 2), არამედ შეადგენს 39%-ს. აღსანიშნავია, რომ მაღალ ტემპერატურაზე ლითონური მანგანუმის დენითი გამოსავალი პრაქტიკულად არ იცვლება კათოლიტში ამონიუმის სულფატის შემცირებით 126-დან 66 გ/ლ-მდე. ამ შედეგების შედარება ჩვეულებრივ დიაფრაგმიან აბაზანაში ელემ-ის მიღების პროცესთან აჩვენებს, რომ მაღალ ტემპერატურაზე (>50°C) მემბრანიანი აბაზანის კათოლიტის შემადგენლობა უნდა იყოს 45-50 გ/ლ Mn²⁺ + 60-100 გ/ლ (NH₄)₂SO₄ და pH 4 - 6; მანგანუმის დენითი გამოსავალი იცვლება 40 - 45%-ის ფარგლებში.

2.3. ტემპერატურისა და სელენის ნაერთების დანამატების გავლენა მანგანუმის დენით გამოსავალზე.

ცნობილია, რომ ლითონური მანგანუმი შესაძლებელია მაღალი გამოსავლით გამოილეკოს კათოდზე მაღალ ტემპერატურებზე ($>35^{\circ}\text{C}$), შედარებით დაბალ pH-ზე, მაღალ კათოდურ დენის სიმკვრივებზე და 150 გ/ლ -ზე ნაკლები შემცველობის ამონიუმის სულფატის ხსნარებიდან, რომლებიც სელენის ნაერთების (სელენოვანი მჟავას ან ამონიუმის სელენატის) მცირე დანამატებს შეიცავენ [12-13]. ასევე ცნობილია, რომ მსოფლიოში ერთ-ერთი ძირითადი იმპორტიორი - ჩინეთი აწარმოებს ლითონურ მანგანუმს სელენუმ-მცველი ხსნარების ელექტროლიზით, რადგან ასეთ პირობებში მანგანუმ-ამონიუმის სულფატური ხსნარების გაწმენდისადმი მოთხოვნები უფრო რბილია. ამ ინფორმაციის გათვალისწინებით ჩატარებული იყო ცდები მემბრანიანი რეაქტორის კათოლიტში სელენის ნაერთების დანამატების გავლენა ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავალზე მაღალი ტემპერატურისა და განსხვავებულ კათოდურ დენის სიმკვრივებზე. მემბრანიანი რეაქტორის კათოლიტში სელენოვანი მჟავას (H_2SeO_3) დამატებით 0,03 – 0,1 გ/ლ რაოდენობით კათოდური დენის სიმკვრივის ზღვრებში 3,5 – 10 ა/დმ², pH 4 – 6 და მაღალ ტემპერატურებზე (50-70⁰C) არ მოგვცა სასურველი შედეგები, რადგან ლითონური მანგანუმი გაჭუჭყიანდა სელენით და კათოლიტი აიძვრა სელენის მოწითალო კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნის გამო. რაც შეეხება სელენატის დანამატის (Na_2SeO_4 -ის სახით) გავლენას, შედეგები მოტანილია ცხრ. 5-ში.

ცხრ. 5. ელემ-ისა და ედმ-ის ერთდროული მიღების ექსპერიმენტული შედეგები ნატრიუმის სელენატის დანამატის პირობებში სხვადასხვა ტემპერატურაზე და დენის სიმკვრივებზე; ცდის პირობები: კათოდი ტიტანი, $i_j = 3,5$ ა/დმ²; $i_c = 0,9$ ა/დმ², ანოდიტის $t = 93^{\circ}\text{C}$; ცდის ხანგრძლივობა 2 სთ.

№	კათოლიტის შედგენილობა			$t_{\text{კათ.}}$, 0C	pH _{კათ.}	კათ. დენის სიმკვ., ა/დმ ²	Mn-ის დენითი გამოს., %	ანოდიტის შედგენილობა		MnO ₂ დენითი გამოს., %	ანოდიტში H ₂ SO ₄ დენითი გამოს., %
	C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{(NH₄)₂SO₄} , გ/ლ	C _{Na₂SeO₄} , გ/ლ					C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{H₂SO₄} , გ/ლ		
1	46,2	131,94	0	50	5,0	3,5	47,0	46,3	17,84	~ 100	91,86
2	46,2	131,94	0	70	5,0	3,5	39,87	46,3	17,84	~ 100	92,8
3	46,2	131,94	0,1	50	5,0	3,5	56,8	46,3	17,84	~ 100	91,7
4	46,2	131,94	0,1	50	5,0	6,25	59,61	46,3	17,84	~ 100	92,5
5	46,2	131,94	0,1	50	5,0	12,5	79,87	46,3	17,84	~ 100	93,1
6	46,2	131,94	0,1	70	5,0	3,5	45,7	46,3	17,84	~ 100	91,2
7	46,2	131,94	0,1	70	5,0	6,25	57,6	46,3	17,84	~ 100	92,6
6	46,2	131,94	0,1	70	5,0	12,5	59,7	46,3	17,84	~ 100	92,7

კათოლიტში ნატრიუმის სელენატის დამატებას 0,1 გ რაოდენობით, განსხვავებით სელენოვანი მჟავას დანამატისაგან, არ გამოუწვევია 2 საათიანი ელექტროლიზის შემდეგ ხსნარის შემღვრევა. მიღებული ლითონური მანგანუმი ვიზუალურად მოვერცხლისფეროა და არ შეიცავს სელენის მოწითალო ფერის ჩანართებს. ცხრ.5. მონაცემებიდან ჩანს, რომ მემბრანიანი აბაზანის კათოლიტში სელენატის არსებობისას იზრდება ლითონური მანგანუმის დენითი გამოსავალი კათოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით. ეს ეფექტი მით უფრო თვალსაჩინოა, რაც უფრო ნაკლებია კათოლიტის ტემპერატურა.

კათოლიტში ნატრიუმის სელენატის დანამატის პირობებში ლითონური მანგანუმის დენითი გამოსავლის ცვლილება 50⁰ და 70⁰C ტემპერატურებზე, სხვადასხვა კათოდური დენის სიმკვრივებზე 4 სთ ხანგრძლივობით ელექტროლიზის დროს მოცემულია ცხრ.6-ში. ამ მონაცემებიდან ჩანს, რომ მანგანუმ-ამონიუმის სულფატების შედარებით კონცენტრირებულ ხსნარებში 50⁰C -ზე მანგანუმის დენითი გამოსავალი იზრდება სელენატის დანამატის არსებობისას და კათოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით, მაგრამ 70⁰C-ზე კათოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით ლითონის დენითი გამოსავალი ეცემა.

უნდა აღინიშნოს, რომ სელენატის დანამატის არსებობისას ნამუშევარ კათოლიტში 4სთ ელექტროლიზის შემდეგ, განსხვავებით 2 სთ ელექტროლიზისაგან, შეიმჩნეოდა კოლოიდური სელენის წარმოქმნა, რაც იწვევდა ლითონური მანგანუმის გაჭუჭყიანებას.

ცხრ. 6. ელემ-ისა და ემდ-ის ერთდროული მიღების ექსპერიმენტული შედეგები ანიონსელექტიური მემბრანა AMI-7001S-ით განცალკევებულ ლექტროლიზერში. კათოდი - ტიტანის ფირფიტა; $i_a = 3,5$ ა/დმ²; $i_s = 0,9$ ა/დმ²; ანოდიტის $t=93^\circ\text{C}$; ცდის ხანგრძლივობა 4სთ.

№	კათოლიტის შედგენილობა			$t_{\text{კათ.}}$ °C	pH _{კათ.}	კათ. დენის სიმკვ., ა/დმ ²	Mn-ის დენითი გამოს., %	ანოდიტის შედგენილობა		MnO ₂ დენითი გამოს., %	H ₂ SO ₄ დენითი გამოს., %
	C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{(NH₄)₂SO₄} , გ/ლ	C _{Na₂SO₄} , გ/ლ					C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{H₂SO₄} , გ/ლ		
1	54,34	146,55	0,1	52	4,0-4,5	3,5	74	59,92	4,1	~ 100	97,8
2	54,34	146,55	0,1	70	4,0-4,5	3,5	47	59,92	4,1	~ 100	95,4
3	46,2	131,94	0,1	50	4,0-5,1	3,5	56,8	46,3	17,84	~ 100	91,7
4	46,2	131,94	0,1	50	4,6-5,3	6,25	59,61	46,3	17,84	~ 100	92,5
5	46,2	131,94	0,1	50	4,3-5,2	12,5	79,87	46,3	17,84	~ 100	93,1
6	46,2	131,94	0,1	70	4,4-5,1	3,5	45,7	46,3	17,84	~ 100	91,2
7	46,2	131,94	0,1	70	4,1-5,4	6,25	57,6	46,3	17,84	~ 100	92,6
6	46,2	131,94	0,1	70	4,3-5,3	12,5	50,7	46,3	17,84	~ 100	92,7

2.4. კათოლიტის შედგენილობის, მისი რეაქტორში გატარების პირობებისა და ტემპერატურის გავლენა ლითონური მანგანუმის დენით გამოსავალზე

ელემ-ისა და ემდ-ს ერთდროული მიღების სისტემატიური კვლევის შედეგები ანიონსელექტიური მემბრანა AMI-7001S-ით გაყოფილ ელექტროქიმიურ რეაქტორში მოცემულია ქვემოთ ცხრილებში, სადაც ძირითადად იცვლებოდა კათოლიტის შედგენილობა და ტემპერატურა, ხოლო ანოდიტის საწყისი შედგენილობა (გარდა ცალკეული შემთხვევებისა) და ტემპერატურა, პრაქტიკულად უცვლელი იყო. კათოლიტის pH-ის 6,2-მდე შენარჩუნებისთვის საჭირო გახდა გოგირდმჟავით კორექტირება, ვინაიდან 50°C-ის ზემოთ pH>6,5-დან ადგილი ჰქონდა მანგანუმის ჰიდროქსიდების წარმოქმნას.

ცხრ. 7-ში მოცემულია 30ლ კათოლიტის ერთჯერადი გატარებით (მოც. სიჩქარით 0.1ლ/წთ) და 1 ლ კათოლიტის რეცირკულაციით ჩატარებული ექსპერიმენტის შედეგები; კათოლიტის pH-ის 6,3-მდე შენარჩუნებისათვის კორექტირდებოდა 45% H₂SO₄-ის ხსნარით.

ცხრ. 7. ელემ-ისა და ემდ-ის ერთდროული მიღების ექსპერიმენტული შედეგები; კათოდი - ტიტანის ფირფიტა, $i_a = 3,5$ ა/დმ²; ანოდები - ტიტანის გოფირებული ფირფიტები, $i_s = 0,9$ ა/დმ². ანოდიტის $t=93^\circ\text{C}$; ცდის ხანგრძლივობა 4სთ.

№	კათოლიტის შედგენილობა		ტ.კათ. °C	pH _{კათ.}	Mn-ის დენითი გამოს., %	ანოდიტის შედგ.		MnO ₂ დენითი გამოს., %	H ₂ SO ₄ დენითი გამოს., %	საშ. მ.ა.ბ.ა. აბაზ., %
	C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{(NH₄)₂SO₄} , გ/ლ				C _{Mn2+} , გ/ლ	C _{H₂SO₄} , გ/ლ			
1*	41,91	115,79	20	3,0-3,9	58,8	54,45	10	~ 100	96,27	3,4
2*	44,7	118,48	25	4,2-6,3	58,59	54,45	10	~ 100	98,3	3,4
3*	43,25	120,6	30	4,2-6,4	58,1	54,45	10	~ 100	97,25	3,4
4*	41,91	121,17	35	4,3-6,4	61,3	54,45	10	~ 100	98,5	3,4
5*	41,91	121,17	40	4,1-6,4	58,4	54,45	10	~ 100	96,7	3,4
6*	41,91	121,17	45	4,0-6,3	56,2	54,45	10	~ 100	95,4	3,4
7*	43,25	120,6	50	4,2-6,4	51,3	54,45	10	~ 100	94,8	3,4
8*	41,91	121,17	55	4,3-6,4	45,3	54,45	10	~ 100	96,7	3,4
9*	41,91	121,17	60	4,1-6,4	30,8	54,45	10	~ 100	96,4	3,35
10*	41,91	121,17	70	4,0-6,3	22,0	54,45	10	~ 100	95,63	3,35
11**	39,76	108,7	50	5,2-6,9	57,87	54,45	10	~ 100	96,17	3,45
12**	39,76	108,7	50	4,8-6,8	55,64	53,45	10	~ 100	94,13	3,5
13***	48,05	61,25	52	4,9-6,0	52,2	54,28	35,74	~ 100	92,4	3,6
14***	48,05	61,25	50	6,0-6,2	55,6	48,51	34	~ 100	94,6	3,6
15***	50	66	50	4,3-5,7	51,12	51,3	30,5	~ 100	95,1	3,6
16***	46,2	74	52	6,0-6,2	49,8	45,5	40	~ 100	95,1	3,6
17***	42,2	67,8	50	6,0-6,2	52,2	50	40	~ 100	90,3	3,6
18***	50	66	70	5,1-5,4	36,5	51,3	30,5	~ 100	96,6	3,6

შენიშვნა:

* - კათოლიტის ერთჯერადი გატარებით;

** - კათოლიტის რეცირკულაციით;

*** - ამ ხსნარებში pH 6.3-იდან (50°C) ადგილი აქვს ორმაგი მარილის 2MnSO₄·(NH₄)₂SO₄ გამოლექვას (დადასტურებულია რენტგენოფაზური ანალიზით).

კათოლიტში ამონიუმის სულფატის დაბალი კონცენტრაციის (<100გ/ლ) პირობებში შეიმჩნეოდა თეთრი ფერის კრისტალების წარმოქმნა, რომლებიც ჩანართების სახით ილექებოდა კათოდზე ლითონთან ერთად. ამ კრისტალების რენტგენოფაზურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ იგი წარმოადგენს, $2\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ის შედგენილობის ორმაგ მარილს. დადგინდა, რომ ამ ორმაგი მარილის წარმოქმნას ადგილი აქვს კათოლიტში $\text{pH} \sim 6.3$ -დან და $t > 50^\circ\text{C}$ -ზე ზემოთ.

უნდა აღინიშნოს, რომ ანოლიტში მჟავას შედარებით მაღალი კონცენტრაციის პირობებშიც ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 37 \div 45$ გ/ლ) კათოლიტში pH იზრდებოდა ისევე როგორც დაბალი კონცენტრაციის პირობებში, მაგრამ შედარებით ნელა. ეს შედეგი მკვეთრად განსხვავდება MA-40 მემბრანიან რეაქტორში მიღებული შედეგისაგან [1], სადაც ანოლიტში მჟავას ანალოგიური კონცენტრაციის პირობებში კათოლიტში pH მკვეთრად ეცემოდა.

ყველა ზემოთ აღნიშნულ ცდებში ქიმიური ანალიზი არ ადასტურებდა ელექტროლიზის მიმდინარეობისას ამონიუმის იონების გადასვლას კათოლიტიდან ანოლიტში. აღსანიშნავია, რომ ელექტროლიზის პროცესში წარმოქმნილი გოგირდმჟავას ძირითადი რაოდენობა რჩება ანოლიტში, რაც მიუთითებს AMI-7001S ანიონიტური მემბრანის მაღალ სელექტიურობაზე.

ქვემოთ მოცემულია ელმ და ემდ ერთდროული მიღებისას მემბრანიანი აბაზანის ანოლიტში ანოდზე გამოლექილი ემდ-ს ქიმიური ანალიზის შედეგები:

№	MnO_2 -ის შემცველობა, %	Mn საერთო, %	SO_4^{2-} , %	ტენი, %
1.	93,43	60,5	0,67	4,89
2.	91,8	56,32	0,45	5,7

ანოდურ პროდუქტში MnO_2 -ის მაღალი შემცველობა განაპირობებს მიღებული ემდ-ს მაღალ ელექტროქიმიურ აქტიურობას.

დასკვნები

1. სამრეწველო ტექნოლოგიაში გამოყენებული კათოლიტის შედგენილობის პირობებში, ტემპერატურის გაზრდით მანგანუმის დენითი გამოსავალი ეცემა და 70°C -ზე ტიტანის კათოდზე ლითონი არ მიიღება;

2. კათოლიტში ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციის შემცირებით 165 გ/ლ-დან 45გ/ლ-მდე (მანგანუმის იონების კონცენტრაცია 17-25 გ/ლ) შესაძლებელია ლითონური მანგანუმის 40% დენითი გამოსავლით მიღება 70°C -ზე, მაგრამ ლითონი მიიღება აქერცლილი სახით, განსაკუთრებით ტიტანზე და შედარებით ნაკლებად უჟანგავ ფოლადზე;

3. მანგანუმის იონების კონცენტრაციის გაზრდით 40-50 გ/ლ-მდე ლითონის გამოსავალი 70°C -ზე შეადგენს 40%-ს და პრაქტიკულად არ იცვლება ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციის შემცირებით 126 - დან 66 გ/ლ -მდე. მიღებული ლითონი მოვერცხლისფეროა და წვრილკრისტალური;

4. მემბრანიანი რეაქტორის კათოლიტში სელენოვანი მჟავას (H_2SeO_3) დამატებისას 0,03 – 0.1 გ/ლ რაოდენობით კათოდური დენის სიმკვრივის ზღვრებში 3,5 – 10 ა/დმ², pH 4 – 6, მაღალ ტემპერატურებზე (50 - 70°C) მიიღება სელენით დაბინძურებული ლითონური მანგანუმი და კათოლიტი იმღვრება სელენის მოწითალო კოლოიდური ხსნარის წარმოქმნის გამო; 0.1 გ/ლ ნატრიუმის სელენატის (Na_2SeO_4) დამატებისას მანგანუმ-ამონიუმის სულფატების შედარებით კონცენტრირებულ ხსნარებში კათოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით 50°C -ზე მანგანუმის დენითი გამოსავალი იზრდება 80%-მდე, მაგრამ 70°C -ზე ლითონის დენითი გამოსავალი ეცემა 60%-მდე; გამოლექილი ლითონი მოვერცხლისფეროა, მაგრამ 4 საათიანი ელექტროლიზის შემდეგ ნამუშევარ კათოლიტში შეიმჩნევა კოლოიდური სელენის წარმოქმნა, რაც უარყოფითად მოქმედებს გამოლექილი ლითონის სისუფთავეზე;

5. ელექტროლიზის მიმდინარეობისას ყველა ცდებში ანალიზურად არ დაფიქსირდა ამონიუმის იონების გადასვლა AMI 7001S მემბრანის გავლით კათოლიტიდან ანოლიტში და ანოდური რეაქციის

დროს წარმოქმნილი 85%-ზე მეტი გოგირდმჟავა მიიღება ანოლიტში, რაც მიანიშნებს AMI 7001B მემბრანის მაღალ სელექტურობაზე და თერმომდეგობაზე;

6. ჩატარებული ექსპერიმენტალური კვლევების შედეგების საფუძველზე დადგენილია AMI 7001S მემბრანიანი ელექტროქიმიურ რეაქტორის კათოდზე სუფთა (99.8%) ლითონური მანგანუმის მაღალტემპერატურული (50-70°C) ელექტროგამოლექვისათვის კათოლიტის ოპტიმალური შედგენილობა და პირობები. იგი უნდა შეესაბამებოდეს: 45-55 გ/ლ Mn^{2+} + 100-120 გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$; pH 4-6; კათოდის მასალა - უჟანგავი ფოლადი; $i_c = 3,5 - 4$ ა/დმ²; მანგანუმის დენითი გამოსავალი 40 - 45%. ანოდზე აქტიური მანგანუმის დიოქსიდის მიღებისათვის ანოლიტის შედგენილობა, ტემპერატურა და ანოდური დენის სიმკვრივის მნიშვნელობები არ განსხვავდება ცნობილი ემდ-2 მიღების პროცესის პირობებისაგან: 50-55 გ/ლ Mn^{2+} + 10-40 გ/ლ H_2SO_4 ; $t = 90 - 92^\circ C$; ანოდის მასალა - ტიტანი; $i_c = 0,9-1$ ა/დმ².

ავტორები უხდიან მადლობას შ. რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს ფინანსური მხარდაჭერისათვის (გრანტი № GNSF/ST 09-795 7-200; ხელშეკრულება № 1-7/62).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ნ. გოგიშვილი. მანგანუმის ელექტროქიმია, ტ. 5, საქ. მეც. აკადემიის გამომცემლობა, თბილისი, 1975, გვ. 187-190.
2. G.Agladze, N.Gogishvili, N.Koiava, I.Zaridze . Bulletin of the Gorgian National Academy of Sciences, 2008, vol.2, no.4, pp.89-91.
3. გ. აგლაძე, გ.წურწუბია, ნ. ქოიავა, ნ. გოგიშვილი, ლ. ბერიაშვილი, ი.ზარიძე, დ. გოგოლი. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010, ტ.36, №4, გვ. 414-420.
4. А.П. Крешков. Основы аналитической химии , т. II, 1961, с. 248-249, 176-179, 164-166, 252-260.
5. Физико-химические методы анализа. Издание 2-е, под редакции В.Б.Алесковского и К.Б. Яцимирского, Л., Химия, 1971, с. 245-246.
6. В. Н. Алексеев. Количественный анализ. Издание 4-е, под редакции Л.К.Агасяна, М., Химия, 1972, с. 308-311.
7. Д.Добощ. Электрохимические константы. Изд-во «Мир», М.,1980,стр.132.
8. Р.И. Агладзе , Э.М.Унгуадзе. Электрохимия марганца, т.1, Изд. Акад. наук Грузии, Тбилиси, 1957, стр.439-461.
9. გ. აგლაძე, გ.წურწუბია, ნ. ქოიავა, ნ. გოგიშვილი, ლ. ბერიაშვილი, ი.ზარიძე. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2012, ტ.38, №2-3, გვ.148-152.
10. Ю.В.Абуладзе, Н.Т.Гофман, и И.Л. Серебряная. Электрохимия марганца, т. 5, Изд. Акад. наук Грузии, Тбилиси, 1975, стр.14-23.
11. Н.Т. Гофман, Ю.В.Абуладзе, и М.В. Чанкашвили. Электрохимия марганца, т. 5, Изд. Акад. наук Грузии, Тбилиси, 1975, стр.49-55.
12. Н.Т. Гофман, О.С. Садунишвили. Электрохимия марганца, т.6, Изд. Акад. наук Грузии, Тбилиси, 1975, стр.164-202.
13. Ю.В.Абуладзе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технической наук „О возможности применения соединений селена в гидроэлектрометаллургии марганца и совместного получения марганца иактивной двуокиси марганца при высокой температуре”. Тбилиси, 1976. Изд. Акад. наук Грузии, Тбилиси, 1975, стр.49-55.

**THE JOINT PRODUCTION OF ELECTROLYTIC METALLIC MANGANESE AND
ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE IN ANIONSELECTIVE AMI 7001S MEMBRANE
ELECTROCHEMICAL REACTOR**

Giorgi Agladze, Gigla Tsurtsunia^{*,**}, Nana Koiava^{*}, Natela Gogishvili^{*}, Levan Beriashvili^{*,**}, Irakli
Zaridze^{*}, Izolda Kakhniashvili^{*,**}

^{*}*Ivane Javakhishvili Tbilisi Stat University*

Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

^{**}*Georgian Teechnical University*

SUMMARY

In the lab-scale electrochemical reactor divided by anionselective AMI 7001S membrane (“Membranes International Inc” USA) an influence of the catholyte concentrations of manganese and ammonium sulphates, temperature, selenium compounds additives and cathodic current density on the current yield of metallic manganese in the conditions of joint obtaining of the latter and active manganese dioxide at anode has been studied.

**ОДНОВРЕМЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО
МАРГАНЦА И ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ
РЕАКТОРЕ, РАЗДЕЛЕННОМ АНИОНСЕЛЕКТИВНОЙ МЕМБРАНОЙ AMI 7001S**

Г.Р. Агладзе, Г.С.Цурцумия^{*,**}, Н.Ш.Коиава^{*}, Н.Ш.Гогишвили^{*},
Л.Д.Бериашвили^{*,**}, И.Т.Заридзе^{*}, И.Б.Кахниашвили^{*,**}

^{*}*Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили*

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

^{**}*Грузинский технический университет*

РЕЗЮМЕ

В лабораторном электрохимическом реакторе с анионселективной мембраной AMI 7001S (Membranes International Inc., США) изучено влияние в катодите концентраций сульфатов марганца и аммония, температуры, добавок соединений селена, катодных плотностей тока на выход по току металлического марганца в условиях одновременного получения на аноде активного диоксида марганца.

НОВЫЕ НЕФТЕСОБИРАЮЩИЕ И ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ТОНКИХ НЕФТЯНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЭТАНОЛАМИНОВ, ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И КАСТОРОВОГО МАСЛА

З.Г.Асадов, Н.В.Саламова, Р.А.Рагимов, А.З.Асадова, И.В.Амирова

Институт Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана, г. Баку

Взаимодействием касторового масла с моно- (МЭА), ди- (ДЭА) и триэтаноламином (ТЭА) получены этилоламыды и триэтаноламинный эфир. Синтезированные этилоламыды и триэтаноламинный эфир модифицированы ортофосфорной кислотой и далее этаноламинами. Состав и структура синтезированных продуктов идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Полученные продукты охарактеризованы физико-химическими показателями. Сталагмометрическим методом показана их высокая поверхностная активность. В лабораторных условиях исследована нефтесобирающая и диспергирующая способность этилоламыдов, аминоэфира и их производных.

Ввиду угрожающих размеров нефтяного загрязнения Мирового океана большую актуальность приобретает разработка новых эффективных реагентов нефтесобирающего и диспергирующего действия. При сборе разлитой нефти механическим путем на поверхности остается тонкая пленка, которую можно удалить лишь физико-химическими методами, включая использование нефтесобирающих и диспергирующих реагентов [1-7]. Для Прикаспийского региона с многочисленными водоемами, загрязненными нефтью и нефтепродуктами, получение и исследование новых высокоэффективных представителей реагентов вышеуказанного действия представляет несомненную актуальность.

Экспериментальная часть

МЭА, ДЭА и ТЭА использованы в виде реактивных продуктов марки «ч» Олайненского завода химреактивов (Латвия).

Касторовое масло использовали в виде товарного продукта.

Ортофосфорная кислота использована в виде реактивного продукта «ч» марки (86.4%-ный раствор) (Российская Федерация)

ИК спектры снимали на спектрофотометре «Specord M-80» (Германия).

Коэффициент преломления (n_D) измеряли с помощью рефрактометра марки «ИРФ-22» (Россия), а кислотное число определяли по известной методике [8].

Сталагмометрические измерения поверхностного натяжения (σ) на границе вода-керосин проводили по методике Ребиндера-Венстрема [9].

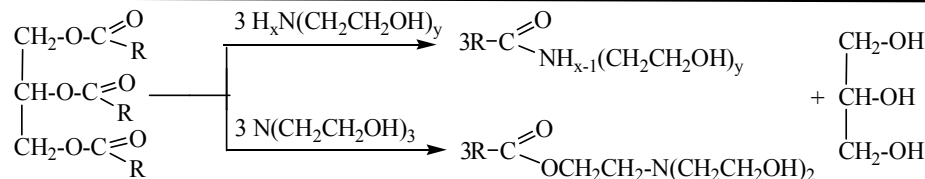
Удельную электропроводность 0,5%-ных (мас.) водных растворов измеряли кондуктометром марки ОК 102/1 (Венгрия).

Модификацию фосфатов этаноламинами проводили в стеклянных реакторах при температуре 50-55°C в течение 15-17 часов.

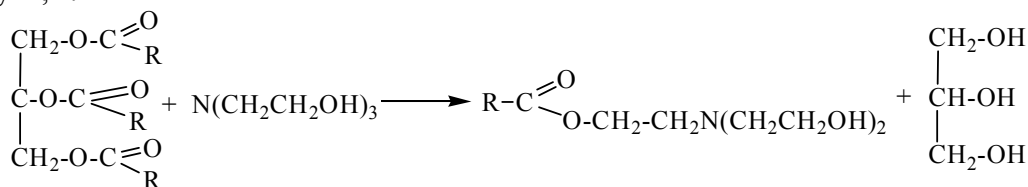
Нефтесобирающая и диспергирующая способность полученных реагентов исследована по известной лабораторной методике, описанной в [1]. Испытания были проведены на примере тонких пленок (толщиной 0,165 мм) Раманинской нефти на поверхности четырех видов воды: дистиллированной, пресной, морской и Сураханской пластовой. Реагенты испытывались в виде 100%-ного продукта и 5%-ного (мас.) водного раствора.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие триглицеридов касторового масла с МЭА, ДЭА, ТЭА проведено при мольном соотношении исходных реагентов 1:3:2. Синтез осуществлен при температуре 160°C. Время реакции – 30 ч. Получен моноэтилоламыд кислотной фракции касторового масла (КФКМ) – парафинообразное вещество светло-коричневого цвета. Диэтилоламыд и ТЕА эфир КФКМ - вязкие жидкие вещества темно-коричневого цвета. Общую реакционную схему получения указанных этилоламыдов и аминоэфира КФКМ можно представить следующим образом:



где $x=2, 1$; $y=1, 2$.



ИК-спектр диэтилоламида КФКМ содержит полосы при 3358 см^{-1} от валентных колебаний гидроксильной группы, полосы при 2928 и 2853 см^{-1} от валентных колебаний С-Н связи в CH_3 -, CH_2 - и CH -группах, полосы при 1732 см^{-1} от N-C=O -валентных, при 1629 см^{-1} от HC=CH валентных, при 1566 см^{-1} от деформационных колебаний N-H связи, при 1461 и 1377 см^{-1} от деформационных колебаний С-Н связи в CH_2 - и CH -группах, при 1245 см^{-1} валентные колебания от С-N, при 1052 см^{-1} С-О валентные колебания С-ОН группы и при 724 см^{-1} внеплоскостные деформационные колебания С-Н связи гетероцепи. Физико-химические показатели реакции этилоламов представлены в табл.1.

Табл. 1. Некоторые физико-химические показатели продуктов реакции триглицеридов касторового масла с МЭА, ДЭА и ТЭА

Продукт	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, г I/100г	Удельная проводимость, Ом ⁻¹ м ⁻¹	Растворимость
Моноэтилоламид КФКМ	11.3	20.80	0.03764	В изопропиловом спирте, изооктане, керосине, бензоле, CCl_4 растворяется хорошо, в этиловом спирте и воде частично.
Диэтилоламид КФКМ	29.4	16.24	0.00825	
ТЭА-ный эфир КФКМ	36.3	16.55	0.00967	

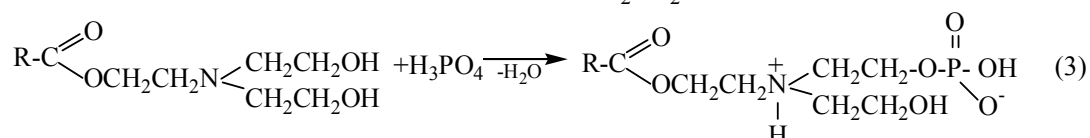
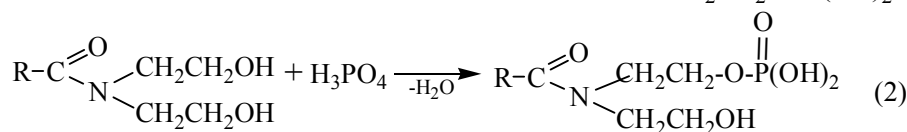
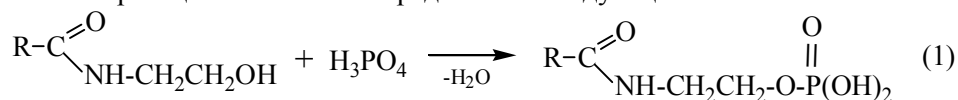
Поверхностно-активные свойства этилоламов и аминного эфира на основе триглицеридов касторового масла изучены сталагмометрическим методом. Результаты измерений межфазного натяжения керосиновых растворов различных количеств указанных продуктов на границе с водой приведены в табл. 2. Из этой таблицы ясно, что полученные продукты поверхностно-активны. При концентрациях диэтилоламида КФКМ 0.025-0.05% $\sigma=15.0$ -13.3 мН/м, а при концентрации моноэтилоламида 1.0-2.0% $\sigma=2.7$ -1.3 мН/м. ТЭА эфир КФКМ на границе вода-керосин снижает межфазное натяжение от 46.5 мН/м до 6.2 мН/м (при концентрации 2.0%).

Табл. 2. Значения межфазного натяжения (σ) на границе керосин-вода в присутствии этилоламов и аминного эфира КФКМ

Продукт	t, °C	Межфазное натяжение на границе керосин-вода, мН/м						
		Концентрация продуктов, % (мас.)						
		0.025	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
Моноэтилоламид	24	11.4	11.4	6.7	3.4	3.4	2.0	1.3
Диэтилоламид	24	14.8	14.1	9.4	4.0	2.7	1.3	1.3
ТЭА эфир	17	21.8	14.0	13.3	9.4	6.2	6.2	-

Взаимодействием этилоламов и ТЭА эфира КФКМ с ортофосфорной кислотой получены моно- и диэтилоламидофосфаты (1,2), а также фосфат ТЕА эфира (3). Синтез осуществлен при эквимолярном соотношении реагентов и температуре 50 - 70°C . Время реакции – 15-16 ч. Конечные продукты – твердые парафинообразные вещества черного цвета. Осуществляемые реакции сопровождаются выделением теплоты.

Химизм реакций может быть представлен следующей схемой:



ИК-спектр моноэтилоламидофосфата КФКМ содержит при 1119 см^{-1} полосы Р-О валентных колебаний. Физико-химические показатели этилоламидофосфатов и фосфата ТЭА эфира КФКМ представлены в табл. 3. Полученные результаты свидетельствуют о полном протекании реакции фосфатирования.

Табл. 3. Некоторые физико-химические показатели продуктов реакции фосфатирования этилоламидов и ТЭА эфира КФКМ

Продукт	Кислотное число, мг КОН/г	Иодное число, г I/100г	Удельная проводимость $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	Растворимость
Моноэтилоламидофосфат	295.89	-	0.008705	В изопропиловом спирте, изоктане, керосине, бензоле, CCl_4 растворяется хорошо, в этиловом спирте и воде – частично.
Диэтилоламидофосфат	265.45	20.76	0.008285	
Фосфат ТЭА эфира	168.75	20.46	0.01008	

Табл. 4. Значения межфазного натяжения на границе керосин-вода в присутствии этилоламидофосфатов и фосфата ТЭА эфира КФКМ

Продукт	t, °C	Межфазное натяжение на границе керосин-вода, мН/м						
		Концентрация продуктов, % (мас.)						
		0.025	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
Моноэтилоламидофосфат	24	11.4	9.4	9.4	4.7	3.4	2.0	1.3
Диэтилоламидофосфат	24	15.0	10.8	10.1	7.7	4.7	3.4	2.0
Фосфат ТЭА эфира	18	10.6	5.0	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9

Сталагмометрическим методом показана высокая поверхностная активность синтезированных фосфатов. Результаты этих исследований приведены в табл.4. Как видно, на границе керосин-вода поверхностная активность фосфатов выше, чем у этилоламидов при 0.05%-ной концентрации. Однако в случае эфира поверхностная активность фосфата ТЭА эфира, выше чем у аминоэфира при всех концентрациях.

В таблицах 5 и 6 приведены результаты исследования нефтесобирающей и диспергирующей способности этилоламидов, аминоэфира и их фосфатных производных.

Нефтесобирающая и диспергирующая способность неразбавленных и 5%-ных водных растворов этилоламидов и ТЭА эфира КФКМ изучена на примере тонкой пленки Раманинской нефти на поверхности трех типов вод – дистиллированной, пресной и морской.

Как видно из таблицы 5, моноэтилоламид КФКМ в неразбавленном виде в дистиллированной воде оказывает нефтесобирающее действие (максимальное значение коэффициента собирания K , вычисляемого как отношение исходной площади нефтяной пленки к площади образовавшегося нефтяного пятна, равно 13.0), а в виде 5%-ного водного раствора показывает смешанные нефтесобирающие-диспергирующие свойства ($K_{\text{макс}}=19.4$). Реагент при использовании в среде пресной воды в обеих формах применения показывает смешанные эффекты нефтесобираения-диспергирования

и диспергирования-собирания ($K_{\max}=15.2$). В морской воде продукт в неразбавленном состоянии действует как нефтесобиратель ($K_{\max}=13.0$), а в качестве 5%-ного водного раствора действует как диспергатор.

Табл. 5. Результаты исследований нефтесобирающих и нефтесепарационных свойств этилолаамидов и ТЭА эфира КФКМ; $t=17^{\circ}\text{C}$

Реагент	Состояние реагента при подаче на нефтяную пленку	Дистиллированная вода		Пресная вода		Морская вода	
		Время, часы	К	Время, часы	К	Время, часы	К
Моноэтилолаамид	Неразбавленный продукт	0-6.0 24.0-30.0 120.0-150.0 216.0	7.6 13.0 8.6 4.8	0 24.0-126.0 144.0-150. 192.0-216.	5.4 13.0 15.2 Дисперг.	0 6.0 24.0-54.0 198.0-216.	4.4 9.9 13.0 Разливается
	5%-ный (мас.) водный раствор	0 30.0-54.0 120.0-144.0 192.0.0	4.8 19.4 Дисперг. Разлито	0 30.0 48.0-54.0 120.0-168. 174.0-216.	3.1 9.9 Дисперг. 13.4 11.5	0-24.0 30.0-216.0	2.2 Дисперг.
Диэтилолаамид	Неразбавленный продукт	0 6.0 24.0 30.0-144.0	7.6 10.1 Дисперг. Призн. разлив.	0-6.0 24.0-144.0	Дисперг. Призн. разлив .	0-6.0 24.0-144.0	6.8 Призн. разлив.
	5%-ный (мас.) водный раствор	0 6.0-126.0 144.0-148.0 216.0	7.6 Дисперг. 4.8 5.4	0 24.0-30.0 120.0-216.	6.8 9.9 6.7	0 24.0-30.0 120.0-216.	7.6 12.2 6.1
ТЭА эфир	Неразбавленный продукт	0 1.0-2.0 20.0-92.0	6.1 6.7 6.1	0 1.0-2.0 20.0-92.0	6.7 7.6 Призн. разлив .	0-2.0 20.0-92.0	Дисперг. Разливается
	5%-ный (мас.) водный раствор	0 1.0 2.0 20.0-116.0	6.1 6.8 Дисперг. Призн. разлив	0-2.0 20.0-92.0 116.0	6.7 6.0 Призн. разлив	0 1.0-2.0 20.0-116.0	6.1 Дисперг. Разливается

Табл. 6. Результаты исследований нефтесобирающих и нефтесепарационных свойств фосфатов моно-, диэтилолаама и ТЭА эфира КФКМ; $t=17^{\circ}\text{C}$

Реагент	Состояние реагента при подаче на нефтяную пленку	Дистиллированная вода		Пресная вода		Морская вода	
		Время, часы	К	Время, часы	К	Время, часы	К
Моноэтилолаамидо-фосфат	Неразбавленный продукт	0-216.0 222.0	Дисперг. Призн. разл.	0-120.0 126.0-216.	Дисперг Призн. разл.	0-24.0 30.0-48.0 54.0-216.0	Дисперг Призн. разл. Разливается
	5%-ный (мас.) водный раствор	0 6.0 24.0-54.0 120.0-216.0	7.6 12.2 16.0 Призн. разл.	0 30.0-54.0 192.0-216.	4.8 15.2 Призн. разл.	0 168.0-174. 192.0-216.	7.6 15.2 12.2
Диэтилолаамидо-фосфат	Неразбавленный продукт	0 6.0 10.0-48.0 54.0-144.0	7.6 10.1 Дисперг Разливается	0 6.0-48.0 54.0-144.0	7.6 Дисперг. Разливается	0-48.0 54.0-144.0	Дисперг.
	5%-ный (мас.) водный раствор	0 24.0 30.0-54.0 120.0-216.0	2.6 9.9 13.4 Разливается	0-6.0 30.0 48.0 54.0-192.0	Слабо дисп. 6.7 Дисперг. Разливается	0-48.0 54.0-192.0	Дисперг. Призн. разл.
Фосфатамино эфира	Неразбавленный продукт	0 4.0-6.0 24.0-72.0 144.0	3.4 6.1 9.9 Разливается	0-6.0 24.0-30.0 48.0	Дисперг. Разливается Разлито	0 4.0-24.0	Дисперг. Разлито
	5%-ный (мас.) водный раствор	0 4.0-6.0 24.0-30.0 48.0	3.4 6.7 Призн. разл. Разлито	0 4.0-6.0 24.0-72.0 144.0	4.1 7.6 11.1 Разлито	0-6.0 24.0-48.0	Дисперг. Призн. раз.

Диэтилолаамид КФКМ при использовании в обеих формах применения в среде дистиллированной воды показывает смешанный эффект нефтесобирания-диспергирования ($K_{\max}=10.1$). В пресной воде реагент в неразбавленном состоянии действует как диспергатор. При его подаче на нефтяную пленку в

форме 5%-ного раствора наблюдается нефтесобирающее действие ($K_{\text{макс}}=9.9$). В среде морской воды в обеих формах применения реагент оказывается нефтесобирателем ($K_{\text{макс}}=12.2$).

ТЭА эфир КФКМ (в обоих состояниях) в средах дистиллированных и пресных вод демонстрирует нефтесобирающее действие ($K_{\text{макс}}=6.8$). В морской воде реагент, как в неразбавленном виде, так и в качестве 5%-ного водного раствора, действует как диспергатор.

Среди этих трех реагентов наиболее эффективным в дистиллированной и пресной воде является моноэтилоламид КФКМ. Максимальное значение коэффициента нефтесобирания равно 19.4 и 15.2, а время действия достигает ~ 8 сут.

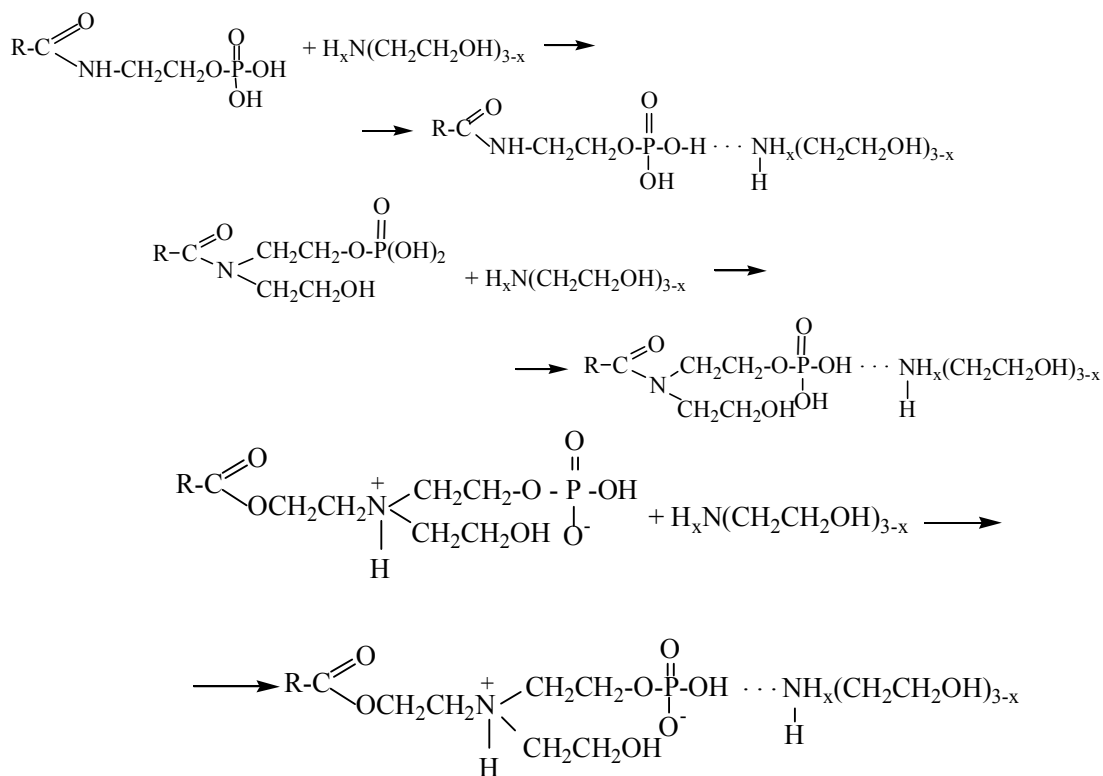
Как видно из таблицы 6, фосфат моноэтилоламида КФКМ в неразбавленном виде в среде дистиллированной, пресной и морской воды действует как диспергатор. Реагент в виде 5%-ного водного раствора проявляет нефтесобирающее действие ($K_{\text{макс}}$ соответственно равен 16, 15.2 и 15.2). Продолжительность действия реагента – 7-8 суток.

Диэтилоламидофосфат в виде 5%-ного водного раствора только в дистиллированной воде обнаруживают нефтесобирание ($K_{\text{макс}}=13.4$). В морской воде реагент, как в неразбавленном виде, так и в качестве 5%-ного водного раствора, действует как диспергатор. Реагент активен около 3 суток.

Фосфат ТЭА эфира КФКМ (в обоих состояниях) в дистиллированной воде демонстрирует нефтесобирающее действие ($K_{\text{макс}}=9.9$ и 6.7). В пресной воде в неразбавленном виде, а также в морской воде в обоих состояниях реагента показывает нефтесобирающее действие. Время действие реагента составляет 3 суток.

Из сопоставления фосфатных производных моно-, диэтилоламида и ТЭА эфира с самими этилоламидами и аминоэфиром становится ясным, что после введения фосфатной группы диспергирующая способность моноэтилоламида (5%-ный водный раствор) заменяется нефтесобиранием ($K_{\text{макс}}=15.2$). В пресной воде собирательная способность этого раствора увеличивается (значение K возрастает от 13.4 до 15.2).

Получены этаноламинные комплексы этилоламидофосфатов, а также фосфата ТЭА эфира КФКМ. В качестве этаноламина использованы МЭА, ДЭА и ТЭА. Комплексы получены при эквимольном соотношении исходных реагентов. Общую реакционную схему получения МЭА, ДЭА и ТЭА комплексов этилоламидофосфатов и фосфата ТЭА эфира можно представить следующим образом:



Этаноламинные комплексы получены при 50-60⁰С. МЭА, ДЭА и ТЭА комплексы фосфатных модификатов этилоламидов и ТЭА эфиров КФКМ образуются в течение 20 ч. Полученные продукты

представляют собой темно-коричневые, коричневато-серые и коричневые вязкие жидкости. Кислотные числа этаноламинных комплексов фосфата моноэтилоламида КФКМ соответственно равны 92.4, 86.2 и 95.04 мг КОН/г, этаноламинных комплексов фосфата диэтилоламида КФКМ 40.07, 51.12 и 102.3 мг КОН/г, а этилоламинных комплексов фосфата ТЭА эфира КФКМ 40.70, 43.12 и 47.41 мг КОН/г. При сравнении значений кислотных чисел полученных комплексов со значениями кислотных чисел фосфатов (соответственно, 295.89, 265.45 и 168.75 мг КОН/г) выясняется, что по мере образования комплексов значения кислотных чисел последних сильно уменьшаются, т.е. присоединение этаноламина происходит до глубоких степеней.

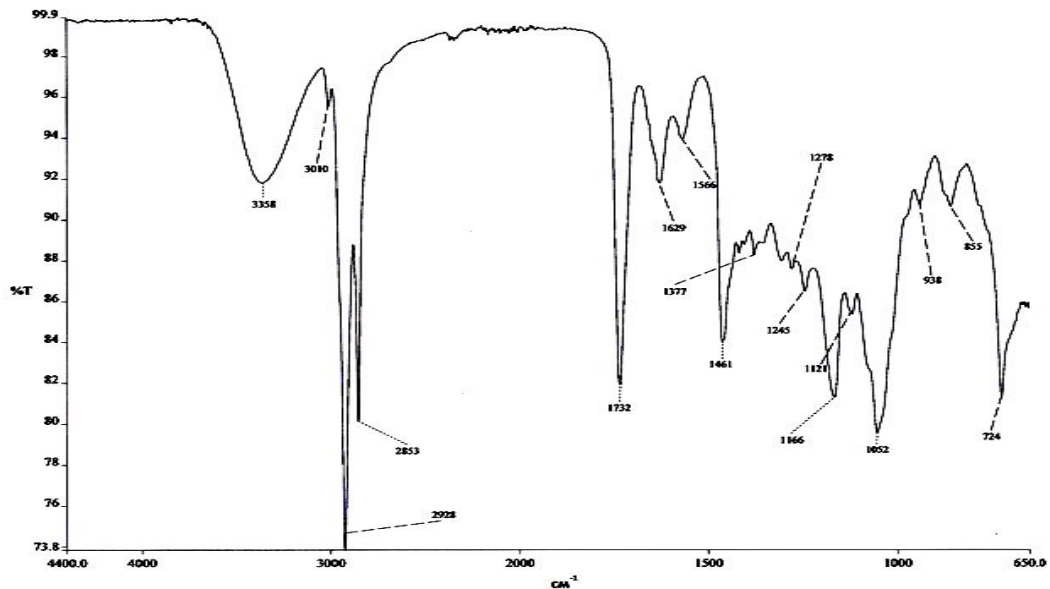


Рис 1. ИК-спектр диэтилоламида КФКМ

Этаноламинные комплексы фосфата диэтилоламида КФКМ хорошо растворяются в CCl_4 , ацетоне, изопропиловом спирте, бензоле и керосине, частично в изооктане и воде.

На рис. 2 показан ИК-спектр МЭА комплекса фосфата моноэтилоламида КФКМ. В спектре видны полосы при 3294 cm^{-1} от ОН-валентных, полосы при 2356 и 2329 cm^{-1} от С-Н-валентных, 1555 cm^{-1} от N-H-деформационных, 1462 и 1379 cm^{-1} от С-Н-деформационных, 1264 cm^{-1} С-N-валентных, 1121 cm^{-1} от Р(ОН)-валентных и 1059 cm^{-1} С-О валентных колебаний С-ОН группы.

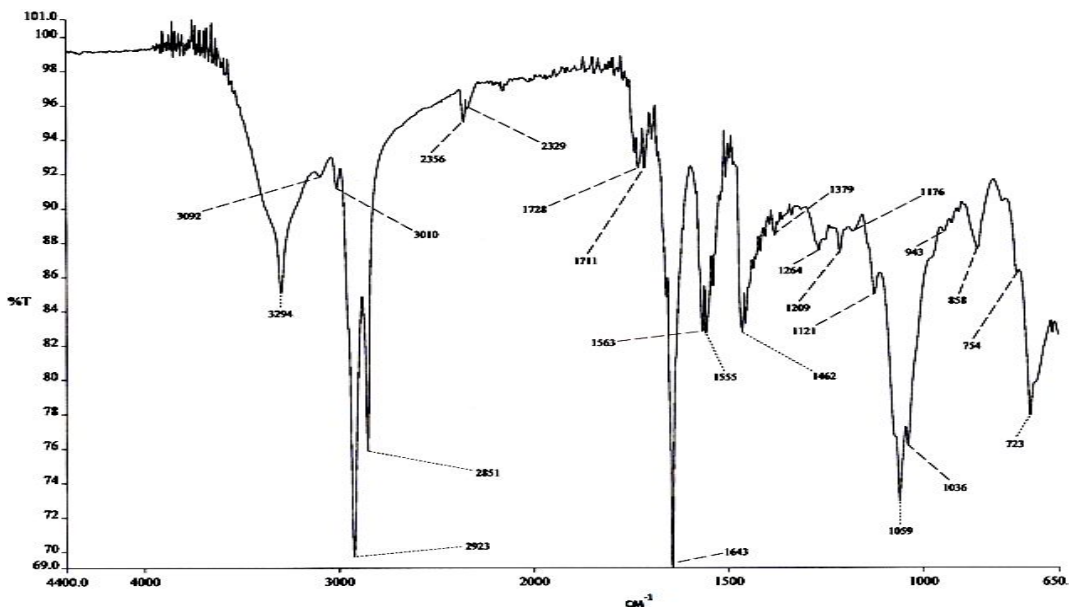


Рис. 2. ИК-спектр МЭА-ного комплекса фосфата моноэтилоламида КФКМ

ИК-спектр ДЭА комплекс фосфата диэтилоламида КФКМ иллюстрируется на **рис.3**. В спектре видны полосы при 3372 см^{-1} от ОН-валентных, 2922 и 2853 см^{-1} от С-Н-валентных, 1552 см^{-1} от N-Н-деформационных, 1462 и 1456 см^{-1} от С-Н деформационных, 1242 см^{-1} С-Н-валентных, 1121 см^{-1} от Р(ОН)-валентных и 1052 см^{-1} от С-О валентных колебаний С-ОН группы.

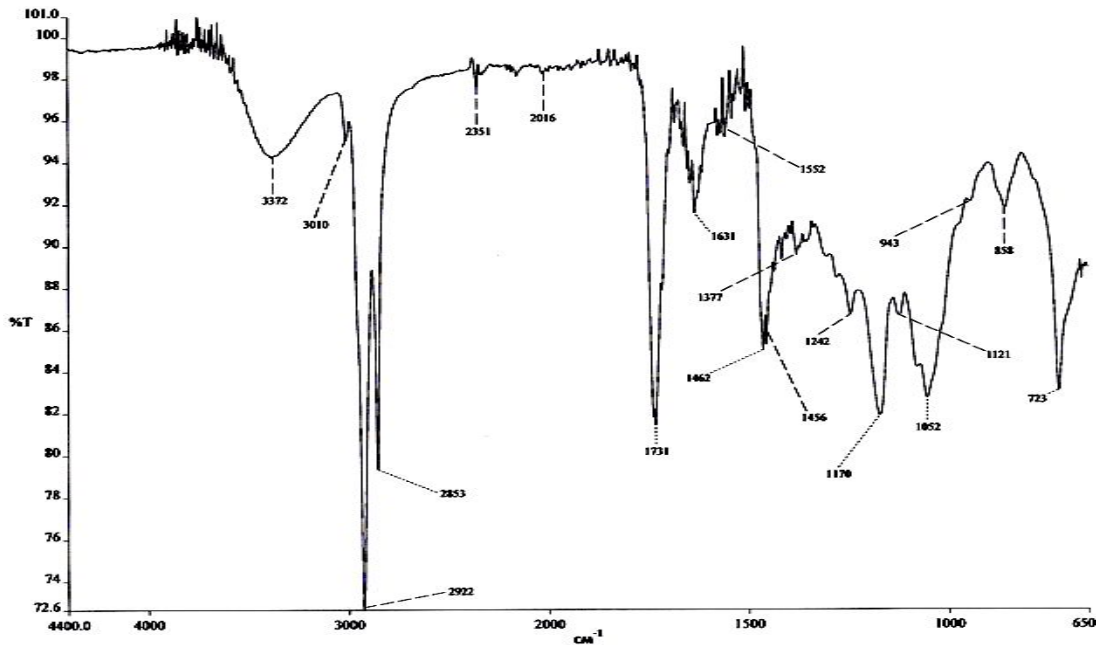


Рис. 3. ИК-спектр ДЭА-ного комплекса фосфата диэтилоламида КФКМ

ИК-спектр МЭА комплекса ТЭА эфирного фосфата КФКМ показан на **рис.4**. В спектре видны полосы при 3367 см^{-1} от ОН-валентных, 2928 и 2853 см^{-1} от С-Н-валентных, 1566 см^{-1} N-Н-деформационных, 1462 и 1453 см^{-1} от С-Н-деформационных, 1242 см^{-1} С-Н-валентных, 1119 см^{-1} от Р(ОН)-валентных и 1049 см^{-1} от С-О-валентных колебаний С-ОН группы.

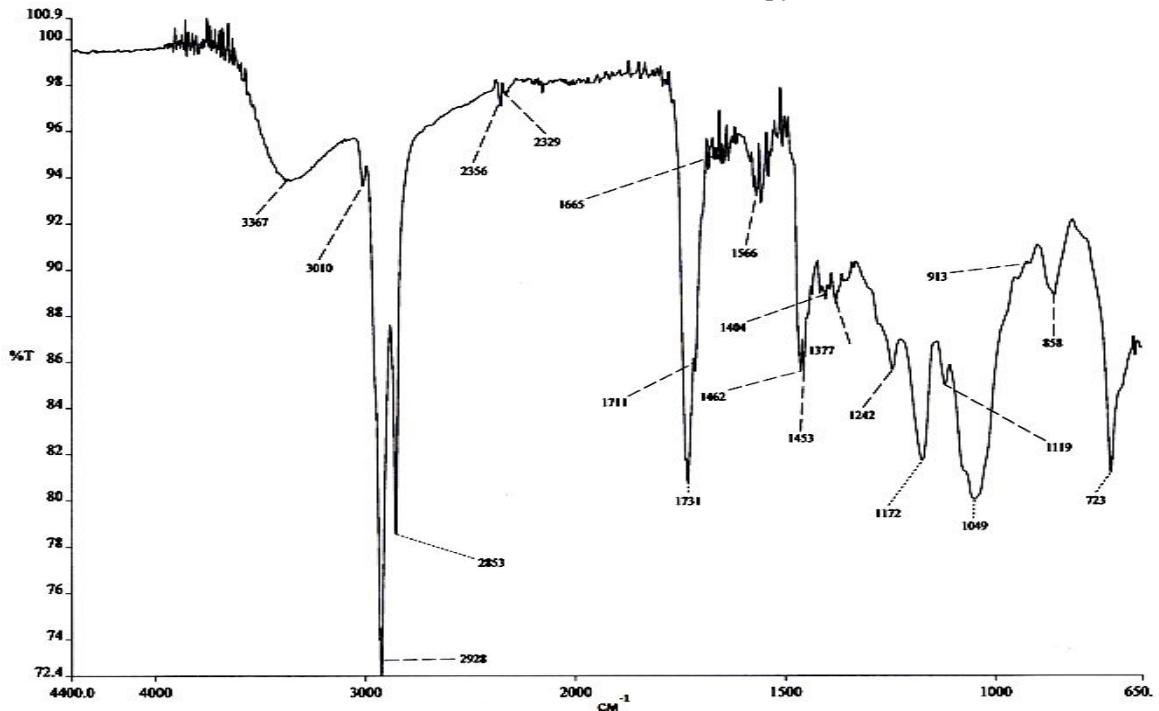


Рис. 4. ИК-спектр МЭА комплекса фосфата ТЭА эфирного КФКМ

В табл. 7 даны результаты сталагмометрических исследований этаноламинных комплексов фосфата моноэтилоламида КФКМ на границе керосин-вода.

Из данных таблицы видно, что ТЭА комплекс моноэтилоламинофосфата более активен при концентрациях 0.025-0.1% ($\sigma=12.4-7.1$ мН/м), а ДЭА комплекс при 0.5-3.0% ($\sigma=4.1-2.2$ мН/м). ДЭА комплекс диэтилоламинофосфата более активен при 0.025-0.1% ($\sigma=14.6-11.2$ мН/м), а МЭА комплекс при 0.5-3.0% ($\sigma=4.1-2.2$ мН/м). Из данных таблицы также видно, что при концентрациях 0.025-1.0 % более активен МЭА комплекс фосфата ТЭА эфира КФКМ, при 2.0%-ной концентрации - ДЭА комплекс, а при 0.05% концентрации ДЭА и ТЭА комплексы.

Табл. 7. Значения межфазного натяжения этаноламинных комплексов фосфатных модификатов этилоламинных и аминозифира

Фосфатный модификат	Этанол-аминный комплекс	t, °C	Межфазное натяжение на границе керосин-вода, мН/м						
			Концентрация продукта, % мас.						
			0.025	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
Фосфат моноэтилоамида	МЭА	21.5	12.4	11.8	11.2	10.1	7.1	4.7	3.0
	ДЭА	21.5	15.2	14.2	12.6	4.1	3.5	2.2	2.2
	ТЭА	21.5	17.1	16.5	11.8	10.6	7.8	4.7	3.2
Фосфат диэтилоамида	МЭА	21.5	16.0	16.0	15.8	4.1	3.5	2.2	2.2
	ДЭА	21.5	14.6	12.4	11.2	10.6	7.2	5.6	3.4
	ТЭА	21.5	17.5	16.5	13.0	14.8	4.7	3.1	3.1
Фосфат ТЭА-ного эфира	МЭА	19	22.6	21.8	11.7	6.2	6.2	3.9	-
	ДЭА	19	25.0	17.9	17.2	14.0	12.5	2.7	-
	ТЭА	19	27.3	17.9	17.2	14.0	12.5	7.8	-

В таблице 8 даны результаты исследования нефтесобирающей и диспергирующей способности этаноламинных комплексов фосфата моноэтилоламина КФКМ.

Табл. 8. Результаты исследований нефтесобирающих и нефтедиспергирующих свойств этилоламинных комплексов фосфат моноэтилоламина КФКМ; $t=17^\circ\text{C}$

Конечный продукт	Состояние реагента при подаче на нефтяную пленку	Дистиллированная вода		Пресная вода		Морская вода	
		Время, часы	К	Время, часы	К	Время, часы	К
Комплекс с МЭА	Неразбавленный продукт	0	8.7	0	5.4	0	5.4
		2.0	19.4	1.0-20.0	11.5	20.0	16.0
		20.0	23.9	26.0-44.0	9.9	26.0-50.0	13.4
		26.0-44.0	16.0	92.0	Разлито	68.0-91.0	Разлито
5%-ный (мас.) водный раствор	0	1.5	0	1.5	0	2.7	
	2.0-20.0	7.6	2.0	5.4	2.0-44.0	11.5	
	26.0-44.0	Разлито	20.0-44.0	8.6	50.0-68.0	8.6	
Комплекс с ДЭА	Неразбавленный продукт	0	10.1	0	6.7	0	6.8
		20.0-44.0	16.0	1.0-2.0	11.5	20.0-44.0	11.1
		68.0-92.0	13.4	44.0-92.0	8.6	68.0-92.0	7.6
		0	4.7	0	3.7	0	2.7
5%-ный (мас.) водный раствор	2.0	13.4	1.0-2.0	13.4	2.0-20.0	11.5	
	20.0	8.6	26.0-44.0	Дисперг.	26.0	15.2	
	26.0-74.0	Разливается	50.0	Разлито	44.0-92.0	12.2	
Комплекс с ТЭА	Неразбавленный продукт	0	6.7	0	5.4	0	2.2
		20.0-26.0	16.0	2.0-20.0	13.4	20.0-26.0	9.9
		44.0-50.0	13.4	44.0-50.0	13.4	44.0	2.5
		68.0-140.0	11.5	68.8-140.0	11.5		
5%-ный (мас.) водный раствор	0	6.1	0	4.8	0	4.4	
	20.0	19.4	20.0	19.4	1.0-2.0	5.4	
	26.0-140.0	9.9	26.0-74.0	Дисперг.	20.0	8.6	
			92.0	Призн. разл.	26.0-44.0	Разливается	

МЭА комплекс фосфата моноэтилоламина КФКМ в обеих формах применения в средах дистиллированной, пресной и морской вод действует как нефтесобиратель (в дистиллированной воде $K_{\text{макс}}=23.9$). ДЭА комплекс фосфата моноэтилоламина КФКМ в обеих формах применения в средах дистиллированной и морской вод, а также в пресной воде при использовании 100%-ного реагента

действует как нефтесобиратель ($K_{\max}=16.0, 11.5$ и 11.5). Только в пресной воде в форме 5%-ного раствора проявляется смешанный эффект нефтесобирания-диспергирования ($K_{\max}=13.4$). ТЭА комплекс фосфата моноэтилоламида КФКМ в обеих формах применения в средах дистиллированной и морской вод, а также в пресной воде в неразбавленном виде действует как нефтесобиратель (K_{\max} соответственно равен $16.0, 19.4$ и 13.4). В пресной воде в виде 5%-ного водного раствора проявляется смешанный эффект нефтесобирания-диспергирования ($K_{\max}=19.4$). Продолжительность действия реагента в мягких водах превышает 6 суток.

Из этаноламинных комплексов моноэтилоламидофосфата КФКМ в пресной воде более эффективным является 5%-ный водный раствор ТЭА комплекса ($K_{\max}=19.4$). В морской воде активен 100 %-ный продукт МЭА комплекса ($K_{\max}=16.0$).

МЭА комплекс диэтилоламидофосфата (табл.9) в обеих формах применения в среде дистиллированной и пресной воды оказывает смешанный нефтесобирающий-диспергирующий эффект (в случае 100%-ного продукта соответственно $K_{\max}=8.7$ и 11.1). В морской воде происходит в основном диспергирование. Продолжительность действия реагента – 3-4 суток.

Табл. 9. Результаты исследований нефтесобирающих и нефтедиспергирующих свойств этилоламинных комплексов фосфата диэтилоламида КФКМ; $t=17^{\circ}\text{C}$

Конечный продукт	Состояние реагента при подаче на нефтяную пленку	Дистиллированная вода		Пресная вода		Морская вода	
		Время, часы	К	Время, часы	К	Время, часы	К
Комплекс с МЭА	Неразбавленный продукт	0 1.0-26.0 44.0-50.0 68.0	7.6 8.7 Дисперг. Разливается	0 1.0-50.0 68.0	11.1 Дисперг. Разливается	0-92.0 116.0	Дисперг. Разливается
	5%-ный (мас.) водный раствор	0 20.0-74.0 92.0	7.6 Дисперг. Разливается	0 2.0-74.0 92.0	8.6 Дисперг. Разливается	0-164.0	Дисперг.
Комплекс с ДЭА	Неразбавленный продукт	0 2.0 20.0-44.0 92.0-164.0	3.8 6.0 Дисперг. 6.0	0 2.0 2.0 26.0 44.0-92.0	5.4 16.0 13.4 9.9	0 1.0-74.0 92.0	Дисперг. 10.1 Разливается
	5%-ный (мас.) водный раствор	0-44.0 68.0	Дисперг. Разливается	0 1.0-2.0 20.0 212.0	4.8 8.6 11.5 Разливается	0-2.0 20.0 26.0-44.0 212.0	7.6 12.2 10.1 Разливается
Комплекс с ТЭА	Неразбавленный продукт	0 20.0-26.0 68.0-92.0	4.7 13.4 2.7	0-2.0 20.0-50.0 68.8	Дисперг. Призн.разл. Разливается	0-2.0 20.0-50.0 44.0	Дисперг. Призн.разл. Дисперг.
	5%-ный (мас.) водный раствор	0-2.0 20.0-44.0 68.0	5.5 Дисперг. Разливается	0 20.0 26.0-74.0 92.0	4.8 19.4 Дисперг. Разливается	0 20.0 26.0-44.0	4.4 8.6 Разливается

ДЭА комплекс фосфата диэтилоламида КФКМ в обеих формах применения в среде пресной воды оказывает нефтесобирающее действие ($K_{\max}=16.0$). В морской воде продукт в неразбавленном виде оказывает смешанное нефтесобирающее-диспергирующее действие ($K_{\max}=10.1$), а 5%-ной водный раствор действует как собиратель ($K_{\max}=12.2$). Продолжительность действия реагента более 2-3 суток.

ТЭА комплекс фосфата диэтилоламида КФКМ в дистиллированной воде в неразбавленном виде оказывает нефтесобирающее действие ($K_{\max}=13.4$). В пресной и морской воде реагент в неразбавленном виде проявляет нефтедиспергирующий эффект, а в виде 5%-ного водного раствора показывает смешанный нефтесобирающий-диспергирующий эффект ($K_{\max}=19.4$).

Из этаноламинных комплексов фосфата диэтилоламида КФКМ более эффективным в пресной воде является 5%-ный водный раствор ТЭА комплекса ($K_{\max}=19.4$). Продолжительность действия реагента – 2-4 суток.

МЭА комплекс фосфат ТЭА эфира КФКМ в обеих формах применения в среде дистиллированной и пресной воды оказывает нефтесобирающее действие ($K_{\max}=9.9$). Реагент в морской воде диспергирует нефтяную пленку. Продолжительность действия около 7 суток.

ДЭА комплекс фосфата ТЭА эфира КФКМ в неразбавленном виде в среде дистиллированной воды оказывает нефтесобирающее действие ($K_{\max}=12.2$). Реагент в форме 5%-ного водного раствора является диспергатором. В среде пресной и морской воды реагент в обеих формах применения действует как диспергатор. Продолжительность действия – приблизительно от 2-х до 7 суток.

Табл. 10. Результаты исследований нефтесобирающих и нефтесепараторных свойств этилоламинных комплексов фосфата ТЭА-ного эфира КФКМ; $t=17^{\circ}\text{C}$

Конечный продукт	Состояние реагента при подаче на нефтяную пленку	Дистиллированная вода		Пресная вода		Морская вода	
		Время, часы	К	Время, часы	К	Время, часы	К
Комплекс с МЭА	Неразбавленный продукт	0	3.2	0	4.0	0-168.0	Дисперг.
		4.0-72.0 144.0-150.0 168.0	6.0 4.0 2.9	6.0 24.0-150.0 168.0	6.7 9.9 8.6		
Комплекс с ДЭА	5%-ный (мас.) водный раствор	0	3.1	0	3.1	0-30.0	Дисперг.
		48.0-150.0 168.0	9.9 6.7	24.0-30.0 72.0-168.0	9.4 3.4	48.0-54.0 168.0	Призн. разл. Разлито
Комплекс с ТЭА	Неразбавленный продукт	0	6.8	0-168.0	Дисперг.	0-30.0	Дисперг.
		24.0-72.0 144.0-168.0	12.2 9.9			48.0-72.0 144.0	Призн. разл. Разлито
Комплекс с ТЭА	5%-ный (мас.) водный раствор	0-6.0 24.0-30.0 48.0	Дисперг. Призн. разл. Разлито	0-144.0	Дисперг.	0-72.0 168.0	Дисперг. Разлито
		0 4.0 6.0-168.0	6.1 7.6 10.1	0-150.0	Дисперг.	0-6.0 24.0-72.0 144.0	Дисперг. Призн. разл. Разлито
Комплекс с ТЭА	5%-ный (мас.) водный раствор	0	4.0	0	4.0	0	3.1 6.7 Разливается
		24.0-30.0 48.0-54.0 72.0-150.0	7.6 8.6 5.2	24.0-72.0 144.0-150.0	11.5 8.6	24.0-30.0 144.0	

ТЭА комплекс фосфата ТЭА эфира КФКМ в обеих формах применения в среде дистиллированной воде оказывается нефтесобирателем ($K_{\text{макс}}=10.1$). В пресной и морской воде реагент в виде 5%-ного водного раствора оказывает нефтесобирающее действие ($K_{\text{макс}}=11.5$ vs 6.7). В среде пресной и морской воды реагент в неразбавленном виде действует как диспергатор. Продолжительность действия около 7 суток.

Подытоживая вышеприведенные данные, следует отметить, что модификация этилоламинных и ТЭА эфира КФКМ вышеуказанными путями способствует улучшению их водорастворимости, а в целом ряде случаев поверхностно активности, нефтесобирающей и диспергирующей способности.

Как видно, на границе керосин-вода поверхностная активность самих этилоламинных и аминоэфира, а также их фосфатов выше, чем у этаноламинных комплексов. Поверхностная активность фосфата ТЭА эфира выше, чем у аминоэфира при всех концентрациях.

После фосфатирования этилоламинных, морской воде нефтесепараторная способность моноэтилоламина КФКМ (в виде 5%-ного водного раствора) переходит в нефтесобирающую ($K_{\text{макс}}=15.2$). А в пресной воде коэффициент собирания этого реагента увеличивается (от 13.4 до 15.2).

Модификация этилоламинофосфатов этаноламинами способствует дальнейшему улучшению их нефтесобирающих свойств. Так, в дистиллированной и пресной водах МЭА комплекс моноэтилоламинофосфата в неразбавленном виде более эффективен, чем фосфат (соответственно $K_{\text{макс}}=23.9$ и 16.0). В дистиллированной воде ТЭА комплекс того же фосфата (в виде 5%-ного водного раствора) в сравнении с этим фосфатом имеет более высокую кратность собирания (19.4 против 15.2).

При переходе от диэтилоламинофосфата к ДЭА комплексу кратность собирания в пресной воде увеличивается от 7.6 до 16. В этой же воде смешанные нефтесобирающие-диспергирующие свойства ТЭА комплекса диэтилоламинофосфата ($K_{\text{макс}}=19.4$) выражены сильнее, чем у самого диэтилоламинофосфата ($K_{\text{макс}}=6.2$).

В морской воде ТЭА комплекс фосфата аминоэфира КФКМ (в обоих случаях применения) демонстрирует значительно более длительное время действия (6 дней), чем сам фосфат 1-2 дня.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Гумбатов Г.Г., Дашдиев Р.А. Применение ПАВ для ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности. Баку: Элм, 1998. 210 с.
2. Humbatov H.H., Dashdiyev R.A., Asadov Z.H. et al. Chemical reagents and petroleum production. Reference Book. Vol.II. Baku: Elm, 2001, 448p.
3. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Ахмедова Г.А. Получение и свойства амидов, этаноламинных и

аминных эфиров на основе триглицеридов хлопкового и льняного масла // Химический журнал Грузии, том.7 №4, 2007, с.354-361.

4. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Ахмедова Г.А., Ага-заде А.Д. Получение, физико-химические характеристики, нефтесобирающие и диспергирующие свойства новых поверхностно-активных веществ на основе триглицеридов растительных масел и этаноламинов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2008, №1, с.20-29.
5. Асадов З.Г., Рагимов Р.А., Саламова Н.В., Ахмедова Г.А., Зарбалиева И.А. Новые нефтесобирающие и диспергирующие реагенты на основе этаноламинов, ортофосфорной кислоты, кукурузного и оливкового масел // Нефтепереработка, нефтехимия, катализ (Сборник трудов ИНХП НАНА). Баку: Элм, 2010. с.271.
6. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Ахмедова Г.А., Зарбалиева И.А. Получение, физико-химические характеристики, нефтесобирающие и диспергирующие свойства оксипропиловых эфиров фракции кислот рыбьего жира и их фосфатов // Журнал естественных и технических наук (Москва). 2009, №3, с.64-68.
7. Асадов З.Г., Ага-заде А.Д., Саламова Н.В. и др. Исследование влияния толщины нефтяной пленки и ударной дозы оксипропилата кислотной фракции говяжьего жира на его нефтесобирающие и диспергирующие свойства /Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2011, №3. с.61-63.
8. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф.Куренкова. М.: Химия, 1990, 304с.
9. Баранова В.И., Бибики Е.Е., Кожевникова Н.М., Лавров И.С., Малов В.А. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И.С.Лаврова. Москва: Высшая школа. 1983. 216с.

ახალი ნავთობმომგროვებელი და მადისპერგირებელი რეაგენტები ეთანოლამინების, ორთოფოსფორმჟავის და აბუსალათინის ზეთის საფუძველზე ნავთობის თხელი აკუმისგან წყლის ზედაპირის ბასუფთავებისთვის

ზ.ასადოვი, ნ.სალამოვა, რ.რაგიმოვი, ა.ასადოვა, ი.ამიროვა

აზერბაიჯანის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ნავთობქიმიური პროცესების ინსტიტუტი, ბაქო

რეზიუმე

აბუსალათინის ზეთის ურთიერთქმედებით მონო-, დი- და ტრიეთანოლამინთან მიღებულია ეთილოლამიდები და ტრიეთანოლამინის ეთერი. სინთეზირებული ეთილოლამიდები და ტრიეთანოლამინის ეთერი მოდიფიცირებულია ორთოფოსფორის მჟავით და შემდეგ ეთანოლამინებით. სინთეზირებული პროდუქტების შემადგენლობა და სტრუქტურა იდენტიფიცირებულია იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით. მიღებული პროდუქტები დახასიათებულია ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლებით. მათი მაღალი ზედაპირული აქტივობა ნაჩვენებია სტალაგმომეტრული მეთოდით. ეთილოლამიდების, ამინოეთერის და მათი წარმოებულების ნავთობმომგროვებელი და მადისპერგირებელი უნარი გამოკვლეულია ლაბორატორიულ პირობებში.

NEW OIL COLLECTING AND DISPERSING CHEMICALS ON THE BASIS OF ETHANOLAMINES, PHOSPHORIC ACID AND CASTOR OIL FOR PURIFYING OF WATER SURFACE FROM THIN OIL FILMS

Z.G.Asadov, N.V.Salamova, R.A.Ragimov, A.Z.Asadova, I.V.Amirova
Institute of Petrochemical Processes NAS of Azerbaijan, Baku

SUMMARY

Ethylolamids and triethanolamine ether were obtained by reaction of castor oil with mono-, diethanolamine and triethanolamine. Synthesized ethylolamides and triethanolamine ether were modified by phosphoric acid and then by ethanolamines. The composition and structure of synthesized products were identified by IR-spectroscopy. The obtained products were characterized by physical and chemical characteristics. Their high surface activity was shown by stalagmometric method. The oil collecting and dispersing ability of ethylolamides, aminoether and their derivatives was studied in laboratory conditions.

СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ 1,2-*транс*-ГЛИКОЗИДОВ

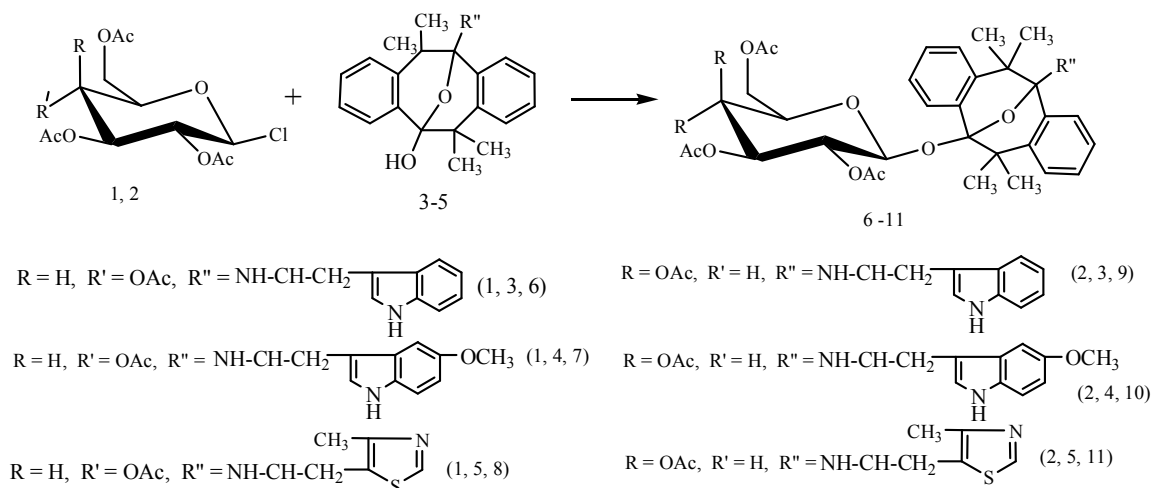
Н.Н.Сидамонидзе, Р.А.Гахокидзе, Р.О.Вардиашвили
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавახишвили

В ряду производных углеводов найдено значительное количество веществ, которые применяются в медицине в качестве лекарственных средств различного назначения. Химическая модификация известных лекарственных препаратов на основе углеводов является одним из перспективных направлений в поиске новых биологически активных веществ [1]. Модифицированные производные сахаридов находят в настоящее время широкое применение в медицине, например, в качестве эффективных противовирусных и противораковых препаратов [2]. В этом плане среди углеводов выгодно отличаются гликозилгалогениды, которые служат исходными соединениями для синтеза разнообразных производных сахаров по гликозидному центру [3].

В ряде работ, выполненных ранее [4,5], изучены реакции конденсации 1-хлор-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозы и 1-хлор-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-галактопиранозы с гетероциклическими аминами. Синтезированы соответствующие 1,2-*транс*-гликозиды.

В продолжении этих работ нами осуществлен синтез триптамин-, метилтриптамин- и 4-метилтиазолилсодержащих 1,2-*транс*-гликозидов. Путем конденсации 1-хлор-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозы (1) и 1-хлор-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-галактопиранозы (2) с 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-триптамин-5-олом (3) 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-(5-метокситриптамин)-5-олом (4) и 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-(4-метилтиазолилэтиламино)-5-олом (5) синтезированы 5-*O*-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-триптамин (6), 5-*O*-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-5-метокситриптамин (7), 5-*O*-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-4-метилтиазолилэтиламин (8), 5-*O*-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-галактопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-триптамин (9), 5-*O*-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-галактопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-5-метокситриптамин (10), 5-*O*-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-галактопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-4-метилтиазолилэтиламин (11),

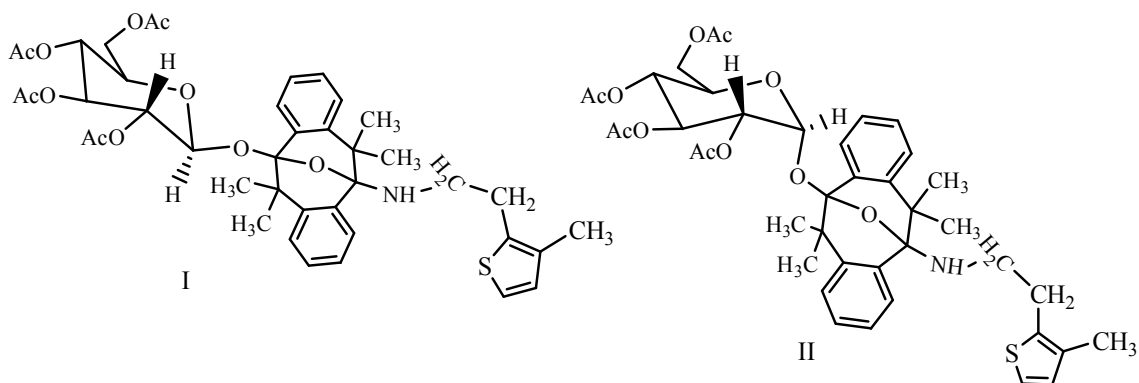
Реакцию проводили при температуре 30-35⁰С в присутствии катализатора – свежеприготовленного карбоната серебра в эфирном растворе. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии. Реакции продолжались в основном 12-14 часов. В результате, в основном получали 1,2-*транс*-гликозиды (6-11), хотя в малом количестве обнаруживали также наличие 1,2-*цис*-изомера. Цис-транс изомеры разделяли на колонке.



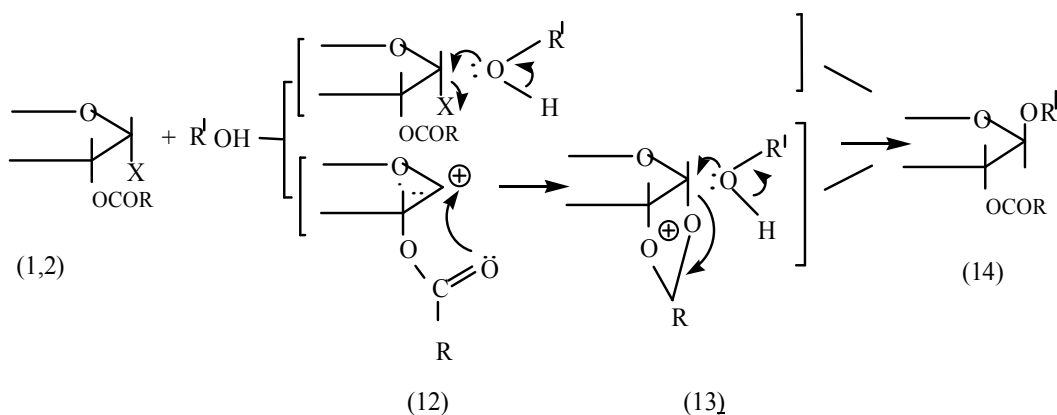
С целью теоретического обоснования направления указанных реакций мы провели квантово-химические расчеты. Расчеты выполнены с использованием CS MOPAC2000 Version 1.11. Перед каждым расчетом методом AM1 (Austin Model 1) производилась оптимизация соединения – минимизация энергии, как методом молекулярной механики (ММ), так и квантово-химическим методом [5].

В качестве модельной была выбрана реакция конденсации 1-хлор-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозы (1) с 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-*N*-(4-метилтиазолилэтиламино)-5-олом (5). Рассмотрены две возможные пути протекания реакции: с образованием 1,2-*транс*-гликозида (структура I) и с образованием 1,2-*цис*-гликозида (структура II).

Расчет теплоты образования продуктов реакции показал, что преобладает вероятность возникновения продукта I структуры, $\Delta H_{\text{образ.}} = -922.77$ кдж/моль (продукт II структуры $\Delta H_{\text{образ.}} = -844.88$ кдж/моль), что подтверждается данными ПМР-спектроскопии. В ПМР-спектрах полученных соединениях **8** и **11**, сигналы аномерного протона H-1 связанного с C-1, расположены в области $\delta = 4.45-5.60$ и расщеплены в результате взаимодействия с атомами водорода при C-2 на две линии с константой спин-спинового взаимодействия $J_{1,2} = 8,0$ Гц. Эта величина характерна для аксиально-аксиального расположения взаимодействующих атомов (1,2-*транс*-гликозиды).



Механизм получения 1,2-*транс*-гликозидов из α -хлорпроизводных (1,2) сахаров можно объяснить таким образом: атом галоида в ацилгалогенозах легко подвергается нуклеофильному замещению. Нуклеофильное замещение при гликозидном центре может протекать как по механизму S_N1 , так и по механизму S_N2 . В соответствии закономерностями стереохимии этих реакции, одновременно с замещением может протекать частичная или полная рацемизация при гликозидном центре или обращение конфигурации. Нуклеофильное замещение в производных циклических форм сахаров протекает с участием соседней ацилоксигруппы. Конденсация с обращением конфигурации при C1 приводит к 1,2-*транс*-гликозидам. Образующийся при этом гликозил-катион (12) немедленно стабилизируется внутримолекулярной нуклеофильной атакой сложноэфирной группы при C2 с образованием циклического иона (13). Атака спирта на гликозидный центр этого иона ведет к 1,2-*транс*-гликозидам (14). Реакция протекает без выделения аномерных смесей (стереоспецифично), благодаря стереохимическому контролю за счет участия соседней ацилоксигруппы:



Строение синтезированных соединений также подтверждено данными ИК- и ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H спектрометрического анализа.

В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается сигналы углеродных атомов гем-диметилловых групп со сдвигом 24,34 м.д. и 24,13 м.д. ($2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) и 46,52 м.д. и 44,74 м.д. ($2\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$); 45,22-156 м.д. и 46,9-150,7 м.д. (C_{1-8} циклооктальное кольцо); 125.2, 121.0, 127.2, 108.4 ($\text{C}_{1'-4'}$ бензольное м.д. ядро I), 118.8, 122.43, 116.05, м.д. 120.22 ($\text{C}_{1''-4''}$ бензольное ядро II); 41.2 м.д. и 49,6 м.д. ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 32.7 м.д. и 18,6 м.д. ($\text{NH}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 159.7 м.д. и 160.3 м.д. ($-\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}-$), 70,02 м.д. и 66.8 м.д. ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}-$) и т.д.

ЯМР ^{13}C спектры некоторых синтезированных соединений представлены в таблице.

Соединение	Химические сдвиги (CDCl_3), δ , м.д.
8	95.5 (C-1), 78.5 (C-2), 75.9 (C-3), 72.3 (C-4), 70.2 (C-5), 63.0 (C-6), 167-171.5 (4COCH_3), 12.2-21.4 (4COCH_3), 46.52 и 44.74 ($2\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 24.34 и 24.13 ($2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ гем-диметилловая группа), 156.8, 138.5, 59.8, 45.4, 153.2, 133.6, 64.2, 45.22 (C_{1-8} циклооктальное кольцо), 124.39, 120.28, 133.93, 113.87 ($\text{C}_{1'-4'}$ бензольное ядро I), 120.61, 129.69, 119.05, 125.73 ($\text{C}_{1''-4''}$ бензольное ядро II), 49.6 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 32.7 ($\text{NH}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 161,6 и 163.63 ($-\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}-$), 70.2 ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}-$).
9	104.8 (C-1); 77.4 (C-2); 79.2 (C-3); 74.0 (C-4); 69.6 (C-5); 61.2 (C-6); 169-173.5 (4COCH_3); 18.24.6 (4COCH_3); 46.52 и 44.74 ($2\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$); 24.34 и 24.13 ($2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ гем-диметилловая группа); 155.8; 140.2; 63.4; 46.5; 153.2; 132.5; 64.8; 43.54; (C_{1-8} циклооктальное кольцо); 124.3; 120.2; 133.9; 112.8 ($\text{C}_{1'-4'}$ бензольное ядро I); 120.6; 129.9; 118.05; 125.7 ($\text{C}_{1''-4''}$ бензольное ядро II), 40.6 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 23.4 ($\text{NH}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 127.0; 119.7; 119.3; 122.1; 118.8; 135.5 (бензольное ядро индола).
10	95.5 (C-1), 78.5 (C-2), 75.9 (C-3), 72.3 (C-4), 70.2 (C-5), 63.0 (C-6), 167-171.5 (4COCH_3), 12.2-21.4 (4COCH_3), 46.52 и 44.74 ($2\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 24.34 и 24.13 ($2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ гем-диметилловая группа), 156.8, 138.5, 59.8, 45.4, 153.2, 133.6, 64.2, 45.22 (C_{1-8} циклооктальное кольцо), 124.39, 120.28, 133.93, 113.87 ($\text{C}_{1'-4'}$ бензольное ядро I), 120.61, 129.69, 119.05, 125.73 ($\text{C}_{1''-4''}$ бензольное ядро II), 49.6 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 32.7 ($\text{NH}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 161,6 и 163.63 ($-\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}-$), 70.2 ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}-$).
11	105.2 (C-1), 78.2 (C-2), 79.1 (C-3), 74.5 (C-4), 68.7 (C-5), 62.0 (C-6), 165.2-170.4 (4COCH_3), 16.5-22.6 (4COCH_3), 46.52 и 44.74 ($2\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2$), 24.34 и 24.13 ($2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ гем-диметилловая группа), 150.7, 124.2, 63.0, 49.4, 148.8, 130.2, 61.0, 46.9 (C_{1-8} циклооктальное кольцо), 125.2, 121.0, 127.2, 108.4 ($\text{C}_{1'-4'}$ бензольное ядро I), 118.8, 122.4, 116.05, 120.22 ($\text{C}_{1''-4''}$ бензольное ядро II), 41.2 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 18.6 ($\text{NH}-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 159,7 и 160.3 ($-\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}-$), 66.8 ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}-$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптическое вращение измеряли на универсальном сахариметре СУ-3 при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Чистоту полученных соединений и значения R_f определяли на Silufol UV-254, используя системы растворителей: хлороформ-метанол 19:1 (система а); хлороформ-метанол 3:2 (система б); хлороформ-метанол 3:1 (система в). Вещества обнаруживали опрыскиванием проявителей: серная кислота-вода 95:5; анилинфталат. ИК-спектры образцов получили на спектрометре UR-20 в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 (75,5 и 300 МГц) в деутерохлороформе, а спектры ПМР снимали на спектрометре Bruker WM-250 (250 МГц, CDCl_3), внутренний стандарт – ТМС.

Синтез 1-хлор-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -D-глюко(галакто)пиранозы (**1,2**) описано в работе [6], а 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-добензо-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-(4-метилтиазолилэтиламино)-5-ол (**3**) – получен по методике [7].

5-O-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-добензо-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-триптамин (6). К смеси 0.733 г (0.002 моль) 1-хлор-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -D-глюкопиранозы в 50 мл сухого эфира и 1.13 г (0.0025 моль) соединения **3** добавляли 0.09 г свежеприготовленного карбоната серебра. Реакцию проводили в атмосфере азота при постоянном перемешивании в течение 12 часов ($30-35^\circ\text{C}$). После фильтрации и упаривания

ფიльтрата, оставшийся сироп растворяли в хлороформе, обрабатывали активированным углем и снова упаривали в вакууме. После разделения на колонке (система а, силикагель L 50/100), получали хроматографически чистый продукт с выходом 0.87 г (55.7%), R_f 0.58 (система а). Т.пл. 163-164°C, $[\alpha]_D^{17} + 31.3^\circ$ (с 0.6, CHCl_3). Найдено, %: С 67.28; Н 5.95; N 3.22; $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{11}$. Вычислено, % : С 67.51; Н 6.39; N 3.58; ИК- спектр (ν , см^{-1}): 948-1320 (гемм-диметиловая группа), 1010, 1220 (С-О-С); 2920 (NH); 1726 (C=O); 580 (C- $\text{H}_{\text{аром}}$); 3315 (индольная NH-группы).

Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц), TMS: 10.7 (1H, с, NH-триптамина); 7.5-6.8 (12H, м, протоны ароматического ядра); 3.0-2.5 (4H, м, NH- CH_2 - CH_2); 1.32 и 1.41 (12H, с, гем-диметиловых групп, 4 CH_3); 4.43 (1H, H-1, д, $J_{1,2} = 8.0$); 5.05 (1H, H-2, дд, $J_{2,1} = 8.0$, $J_{2,3} = 9.5$); 3.75 (1H, H-3, дд, $J_{3,2} = 9.5$, $J_{3,4} = 3.0$); 5.20 (1H, H-4, дд, $J_{4,3} = 3.0$, $J_{4,5} = 9.5$); 3.84 (1H, H-5, ддд, $J_{5,4} = 9.5$, $J_{5,6'} = 5.0$, $J_{5,6''} = 2.5$); 4.11 (1H, H-6', дд, $J_{6',6''} = 12$, $J_{6',5} = 2.5$, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 4.22 (1H, H-6'', дд, $J_{6'',6'} = 12$, $J_{6'',5} = 5.0$, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 2.21, 2.10, 1.98, 1.93 (12H, м, 4CO- CH_3); 3.55 (1H, с, NH).

5-O-(2,3,4,6-тетра-O-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-5-метокситриптамин (7). Аналогичным путем при конденсации 0.733 г (0.002 моль) 1-хлор-2,3,4,6-тетра-O-ацетил- α -D-глюкопиранозы в 50 мл сухого эфира и 1.17 г (0.0025 моль) соединения 4 в присутствии 0.09 г свежеприготовленного карбоната серебра, в атмосфере азота при постоянном перемешивании в течение 14 часов (30-35°C) синтезировали соединение 7 с выходом 0.76 г (46.8%). R_f 0.57 (система в). Т.пл. 159-160°C, $[\alpha]_D^{17} + 37.4^\circ$ (с 0.47, CHCl_3) Найдено, %: С 66.38; Н 6.11; N 3.14. $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{12}$. Вычислено, % : С 66.50; Н 6.40; N 3.44; ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1375-1390 (гем-диметиловая группа), 1030-1160 (С-О-С), 2915 (NH), 1710 (C=O), 1430 (CH_3), 590 (C- $\text{H}_{\text{аром}}$).

Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц), TMS: 10.7 (1H, с, NH-триптамина); 7.5-6.8 (12H, м, протоны ароматического ядра); 3.0-2.5 (5H, м, NH- CH_2 - CH_2); 1.32 и 1.41 (12H, с, гем-диметиловых групп, 4 CH_3); 4.46 (1H, H-1, д, $J_{1,2} = 8.0$); 5.09 (1H, H-2, дд, $J_{2,1} = 8.0$, $J_{2,3} = 9.5$); 3.70 (1H, H-3, дд, $J_{3,2} = 9.5$, $J_{3,4} = 3.0$); 5.13 (1H, H-4, дд, $J_{4,3} = 3.0$, $J_{4,5} = 9.5$); 3.84 (1H, H-5, ддд, $J_{5,4} = 9.5$, $J_{5,6'} = 5.0$, $J_{5,6''} = 2.5$); 4.11 (1H, H-6', дд, $J_{6',6''} = 12$, $J_{6',5} = 2.5$, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 4.20 (1H, H-6'', дд, $J_{6'',6'} = 12$, $J_{6'',5} = 5.0$, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 2.08, 2.02, 1.98, 1.96 (12H, м, 4CO- CH_3); 3.20 (1H, с, NH).

1-N-(4-метилтиазолилэтиламино)-5-O-(2,3,4,6-тетра-O-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан (8). К смеси 0.733 г (0.002 моль) 1-хлор-2,3,4,6-тетра-O-ацетил- α -D-глюкопиранозы в 50 мл сухого эфира и 1.08 г (0.0025 моль) соединения 3 добавляли 0.11 г свежеприготовленного карбоната серебра. Реакцию проводили в атмосфере азота при постоянном перемешивании в течение 13 часов (30-35°C). После фильтрации и упаривания фильтрата, оставшийся сироп растворяли в хлороформе, обрабатывали активированным углем и снова упаривали в вакууме. После разделения на колонке (система в, силикагель L 50/100), получали хроматографически чистый продукт с выходом 1.00 г (65.44%), R_f 0.64 (система а). Т.пл. 152-153.5°C, $[\alpha]_D^{18} + 31.6^\circ$ (с 0.52, CHCl_3). Найдено, %: С 62.45; Н 6.15; N 3.34; S 3.95. $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, % : С 62.82; Н 6.28; N 3.66; S 4.18. ИК- спектр (ν , см^{-1}): 1370-1390 (гем-диметиловая группа), 1050-1180 (С-О-С), 2910 (NH), 1725 (C=O), 680 (C-S-C), 2977, 1340 (CH_3), 580-620 (C- $\text{H}_{\text{аром}}$).

Спектр ПМР (δ , м.д., J/Гц), TMS: 4.45 (1H, д, $J_{1,2} = 8.0$, H-1); 5.0 (1H, дд, $J_{2,1} = 8.0$, $J_{2,3} = 9.5$, H-2); 3.72 (1H, дд, $J_{3,2} = 9.5$, $J_{3,4} = 3.0$, H-3); 5.20 (1H, дд, $J_{4,3} = 3.0$, $J_{4,5} = 9.5$, H-4); 3.88 (1H, ддд, $J_{5,4} = 9.5$, $J_{5,6'} = 5.0$, $J_{5,6''} = 2.5$, H-5); 4.14 (1H, H-6', дд, $J_{6',6''} = 12$, $J_{6',5} = 2.5$, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 4.20 (1H, H-6'', дд, $J_{6'',6'} = 12$, $J_{6'',5} = 5.0$, $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 2.21, 2.10, 1.98, 1.93 (12H, м, 4CO- CH_3); 9.98 (1H, с, =CH тиазолина); 7.15-7.6 (8H, м, протоны ароматического ядра); 3.2-2.2 (4H, м, NH- CH_2 - CH_2); 3.35 (1H, с, NH); 1.44 и 1.47 (12H, с, гем-диметиловых групп), 4 CH_3).

Аналогичным путем были синтезированы производные β -D-галактопиранозы.

5-O-(2,3,4,6-тетра-O-ацетил- β -D-галактопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-триптамин (9). Выход 0.79 г (50.5%). Т.пл. 161-162.5°C, R_f 0.59 (система в), $[\alpha]_D^{16} + 37.4^\circ$ (с 0.47, CHCl_3). Найдено, %: С 67.92; Н 6.61; N 3.72. $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}_{11}\text{N}_2$. Вычислено, % : С 67.51; Н 6.39; N 3.58; ИК- спектр (ν , см^{-1}): 1365-1380 (гем-диметиловая группа), 1020-1230 (С-О-С); 2920 (NH); 1720 (C=O); 2977, 1320 (CH_3); 1610 (C=C $_{\text{аром}}$); 3330 (NH индола).

5-O-(2,3,4,6-тетра-O-ацетил- β -D-галактопиранозил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло-(3,3,1)-нонан-1-N-5-метокситриптамин (10). Выход 0.72 г (44.5%). R_f 0.37 (система б). Т.пл. 149-150°C, $[\alpha]_D^{19} + 40^\circ$ (с 0.37, CHCl_3) Найдено, %: С 66.21; Н 6.78; N 3.83. $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{12}$. Вычислено, % : С 66.50; Н 6.40; N 3.44;

1-N-(4-მეთილთიაზოლილეთილამინო)-5-O-(2,3,4,6-ტეტრა-O-აქეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან (11). Аналогичным путем при конденсации 0.733 г (0.002 моль) 1-хлор-2,3,4,6-тетра-O-ацетил-α-D-галактопиранозы в 50 мл сухого эфира и 1.08 г (0.0025 моль) соединения **3** в присутствии 0.11 г свежеприготовленного карбоната серебра, в атмосфере азота при постоянном перемешивании в течение 14 часов (30-35°C) синтезировали соединение **5** с выходом 0.9 г (58.9%). R_f 0.52 (система б). Т.пл. 137-139°C, [α]_D²⁰ + 39.5° (с 0.61, CHCl₃) Найдено, %: С 63.27; Н 6.04 N 3.29; S 3.63. C₄₀H₄₈O₁₁N₂S. Вычислено, % : С 62.82; Н 6.28; N 3.66; S 4.18.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1370-1380 (гем-диметиловая группа), 1040-1120 (C-O-C), 2923 (NH), 1715 (C=O), 720 (C-S-C), 2854, 1627 (CH₃), 580-600 (C-H_{аром}).

Спектр ПМР (δ, м.д., J/Гц), TMS: 5.60 (1H, д, J_{1,2} = 8.0, H-1), 5.28 (1H, дд, J_{2,1} = 8.0, J_{2,3} = 9.5, H-2), 4.95 (1H, дд, J_{3,2} = 9.5, J_{3,4} = 3.0, H-3), 5.30 (1H, дд, J_{4,3} = 3.0, J_{4,5} = 9.5, H-4), 3.94 (1H, ддд, J_{5,4} = 9.5, J_{5,6'} = 5.0, J_{5,6''} = 2.5, H-5), 4.12 (1H, H-6', дд, J_{6',6''} = 12, J_{6',5} = 2.5, CH₂OC(=O)CH₃), 4.20 (1H, H-6'', дд, J_{6'',5} = 12, J_{6'',5} = 5.0, CH₂OC(=O)CH₃), 2.08, 2.10, 1.98, 1.93 (12H, м, 4CO-CH₃), 8.90 (1H, с, =CH тиазолина), 7.1-7.4 (8H, м, протоны ароматического ядра), 3.0-2.4 (4H, м, NH-CH₂-CH₂), 3.30 (1H, с, NH), 1.43 and 1.45 (12H, с, гем-диметиловых групп), 4CH₃).

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Граник В.Г. Основы медицинской химии. – Москва, "Вузовская книга", 2001
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства, 15-ое издание. М.: "Новая волна", 2007, с. 1206
3. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Усов А.И., Чижов Щ.С. Химия углеводов. – Москва, "Химия", 1967.
4. Sidamonidze N.N., Gakhokidze R.A., Ramishvili M.A., Samsonia T.G. *Georgian Chemical Journal*. 2007, v.7, № 1, p. 44-48.
5. Н.Н. Сидамонидзе, Р.О. Вардиашвили, М.И. Гвердцители, Р.А.Гахокидзе. *Хим. прир. соед.* 2009, т.45, № 4, с. 496-499,
6. K. Freudenberg, K. Soff. *Ber.*, 1936, v. 69, p. 1245-1247.
7. Р.М.Лагидзе, Н.Г. Иремадзе, А.С.Кириакиди. *Изв.Акад. Наук Грузии*, 2003, т.4, с. 3-8.

ზოგიერთი 1,2-ტრანს-გლიკოზიდის სინთეზი და კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა

ნ.ს.სიდამონიძე, რ.ა.გახოკიძე, რ.ო.ვარდიშვილი

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

პირველად იქნა შესწავლილი 1-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აქეტილ-α-D-გლუკო(გალაქტო)რანოზის კონდენსაციის რეაქცია 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-ტრიპტამინ-5-ოლ-, 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-5-მეთოქსიტრიპტამინ-5-ოლ- და 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-4-მეთილთიაზოლილეთილამინო-5-ოლ-თან კატალიზატორის ვერცხლის კარბონატის თანაობისას. ექსპერიმენტის შედეგად მიღებულ იქნა შესაბამისი დიბენზო-9-ოქსაბიციკლოამინო-5-ოლ-მცველი 1,2-ტრანს-გლიკოზიდები. მიღებულ ნაერთთა აღნაგობა დადგენილ იქნა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. აღნიშნულ რეაქციათა მიმართულების თეორიული კვლევის მიზნით ჩატარებულ იქნა კვანტურ-ქიმიური გათვლები.

SYNTHESIS AND QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF SOME 1,2-Trans-GLYCOSIDES

N.N.Sidamonidze, R.A.Gakhokidze, R.O.Vardiashvili

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

The condensation reaction of 1-chloro-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-α-D-gluco(galacto)pyranose with 4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzo-9-oxabicyclo-(3,3,1)-nonan-1-N-triptamin-5-ol, 4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzo-9-oxabicyclo-(3,3,1)-nonan-1-N-5-methoxytriptamin-5-ol and 4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzo-9-oxabicyclo-(3,3,1)-nonan-1-N-4-methylthiazolyethylamino-5-ol in the presence of the silver carbonate catalyst has been studied at the first time. As the experimental result have been obtained corresponding dibenzo-9-oxabicycloamino-containing 1,2-trans-glucosides. Their structure was determined by physico-chemical methods of analysis. In order to justify theoretically the direction of the reactions, quantum-chemical calculations have been performed.

PHYSICAL CHEMISTRY

THE KINETICS OF PARTIAL TRANSESTERIFICATION OF tri-ISOBUTYLARSENITE

Kakhaber Sulaberidze, Giorgi Bezarashvili, Roland Tsanova

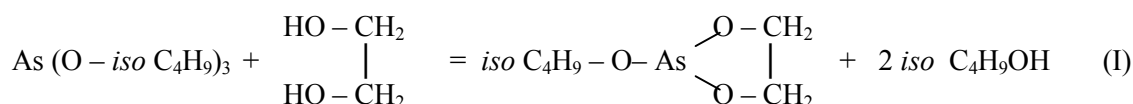
Iv.Javakhishvili Tbilisi State University, The Institute of Physical and Analytical Chemistry

The reaction between tri-Isobutylarsenite and Ethylene glycol under nonisothermal conditions was studied by means of kinetic experiment realization. The process was being observed using a volumetric method via distillation of the by-product (iso-Butyl alcohol). The reaction rate values were determined by the method of graphical differentiation of kinetic curve. Specific kinetic equation describing the dependence of the depth of chemical conversion on time under the given experimental conditions is presented.

From all arsenic containing organic substances trialkylarsenites $As(OR)_3$ are of the most practical usage. They are easily subjected to clearing with physical methods; at the same time, the products of their transformation are distinguished with high purity. Therefore, trialkylarsenites are successfully used in production of particularly pure arsenic containing preparations [1]. For choosing of optimum conditions of preparation receiving it is necessary to estimate physical and chemical characteristics of esters of arsenious acid including kinetic parameters. The solution of this problem was just the primer task of our work.

Kinetics of transformation of arsenic containing chemical compounds is not yet sufficiently studied [2-8]. In the work [9] we had studied kinetics of trialkyl (butyl-, amyl-, isoamyl-) arsenites transesterification with ethylene glycol. It has been stated that under the conditions of arsenites excess the order of reaction to ethylene glycol is 2, while numerical values of activation energy are within the interval 34-44 kJ mol⁻¹. Under the conditions of ethylene glycol excess the reaction order to arsenites is 1, while activation energy is too low and does not exceed 10 kJ mol⁻¹.

The purpose of the presented work was to study kinetics of partial transesterification of tri-isobutylarsenite with ethylene glycol in condition of equimolecular relation of reagent quantities (1:1). In such case the reaction is mainly running according the following stoichiometric equation [9]:



In order to observe the reaction course we used by-product (isobutyl alcohol) distillation method. For distillation the continuous growth of reaction system temperature became necessary which enabled to evaluate reaction activation energy.

Receiving of starting trialkyl arsenites was done by acting of isobutyl alcohol on arsenic trioxide (at this time high purity ester was produced). As to reaction by-product (I) its purity check-out was done by methods of refractometric, densimetric and chromatographic analysis. It was shown that impurity content in this product did not exceed several percents.

Chemical composition of reaction mixture was:

$$[As(OC_4H_9)_3]_0 = [C_2H_4(OH)_2]_0 = C_0 = 3,2\ mol \cdot L^{-1}.$$

The mentioned mixture was placed in distilling flask inserted in electric heater connected to graduated receiver; the latter was equipped with Dyna-Stark packing and reflex condenser [10]. The observation of reaction in time was realized according to the quantity of condensate (isobutyl alcohol) flowing into receiver. In the course of the process the temperature of reaction mixture increased from 388 K to 443 K; at the same time the volume of liquid mixture in distilling flask remained unchanged.

The obtained results are presented in Figs.1 and 2. In Fig.1 the curve (2) shows the variation of x depth of chemical conversion in time t , while Fig.2 depicts the increase of T temperature of reaction system in time. x quantity is simply calculated with the following formula:

$$x = \rho v / 2 MV, \quad (1)$$

where ρ and M represent density and molar mass of isobutyl ester, v is the volume of ester accumulated in the receiver and V is the volume of reaction mixture.

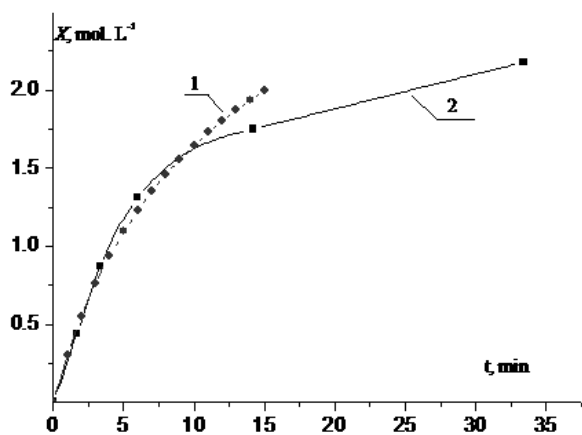


Fig. 1. Variation of the depth of chemical conversion relative to time in conditions of stoichiometric relation
1 – the curve plotted by equation (2);
2 – experimental data

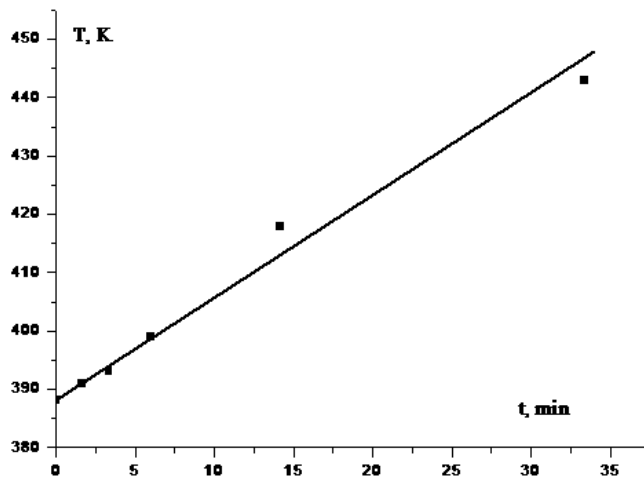


Fig. 2. Temperature variation in the course of reaction under conditions of stoichiometric relation

In Fig.1 with graphical differentiation of experimental curve (2) were defined numerical values of the rate of investigated reaction (w) for different moments of time. The received results are shown in Fig.3. It is seen that for 18 minutes from the beginning of the process the reaction rate decreases considerably, while on the next stages the change of rate are insignificant. In our opinion such results should indicate specific change of reaction mechanism after 18 minutes.

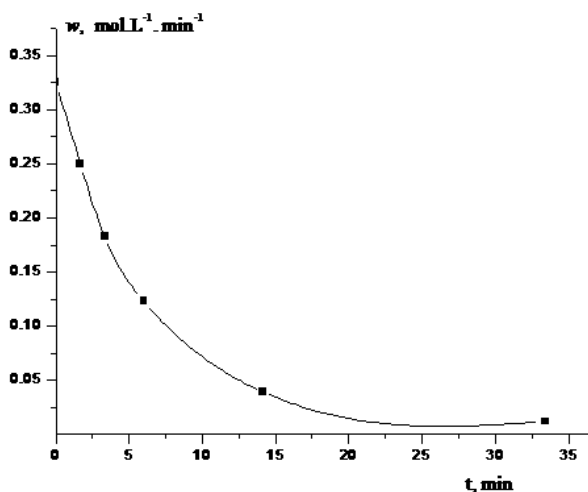


Fig. 3. Kinetic curve of the reaction rate variation in conditions of stoichiometric relation of reagents concentrations

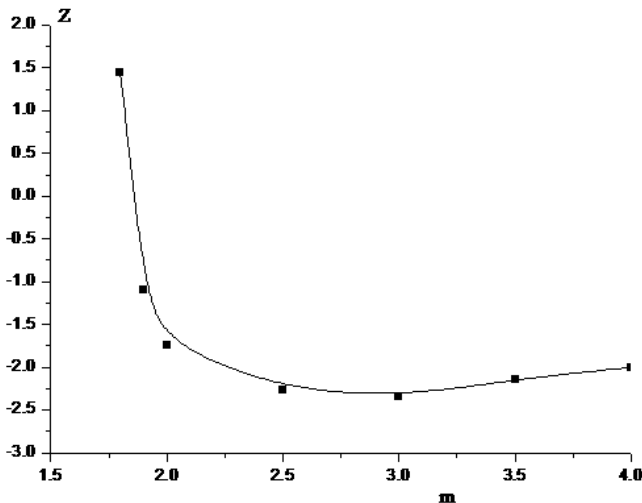


Fig. 4. Change of z-parameter versus kinetic order - m of the reaction

Reaction rate as the function of chemical transformation depth and temperature may be represented as the following equation:

$$w = dx / dt = k(C_0 - x)^m, \quad (2)$$

wherein

$$k = A e^{-E/RT} \quad (3)$$

In this expression k represents the rate constant of reaction, m is overall order of the process, E is activation energy, R is gas constant and A is preexponent factor in Arrhenius equation.

Equation (3) may be rewritten in the following form:

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (4)$$

From expression (4) it follows that: if in equality (2) m order is chosen correctly then between $\ln k$ and $1/T$ experimental values should be negative linear correlation, i.e. correlation factor (r) should approach -1 . For the best selection of m order we used the method of “successive substitution” [12]: in expression (2) we successively substituted increasing values of m from 1.5 to 4.0 and estimated the respective values of r factor for experimental data $0 < t < 14$ min. In order to better represent the difference between these r values we calculated the inverse hyperbolic tangent of correlation factor, as well [13].

$$Z = (1/2) \ln [(1+r)/(1-r)] \quad (5)$$

The obtained results are shown in Fig.4. As we see, the third order of reaction ($m=3$) corresponds to the best minimum value of Z parameter. Hence, with the help of equality (2) we calculated k numerical values for different temperatures and the results were presented in Arrhenius coordinates in the form of Fig. 5 according to expression (4).

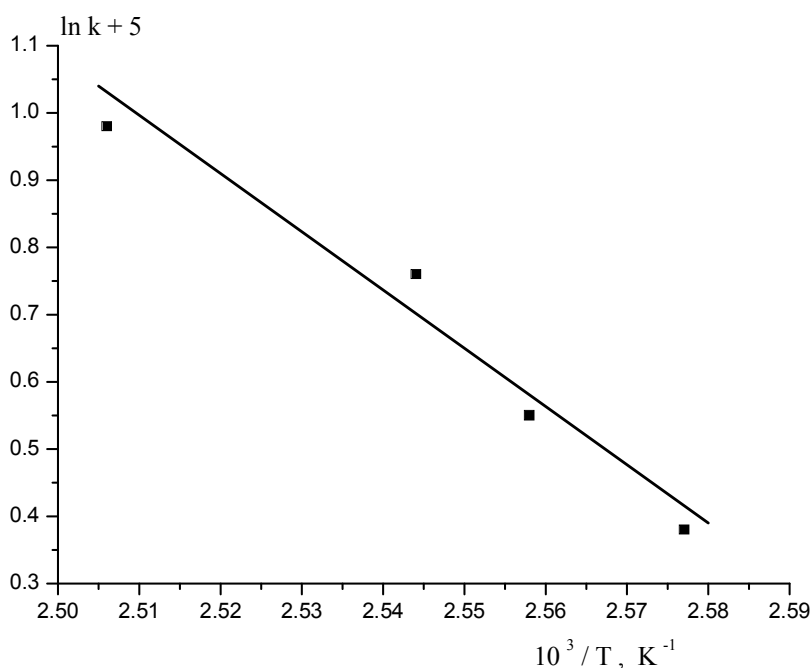


Fig. 5. A plot of $\ln k$ versus $1/T$ under conditions of stoichiometric relation

Using the “least-squares technique” [13] we processed these results and evaluated numerical values of activation energy and preexponent factor:

$$E = 71.3 \pm 9.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = 4.1 \cdot 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

We also made computational solution of differential equation (2) with consideration of the mentioned values of m , A and E kinetic parameters using Euler method [14]. Difference interval (Δt) made 0.5 min while initial condition was as follows:

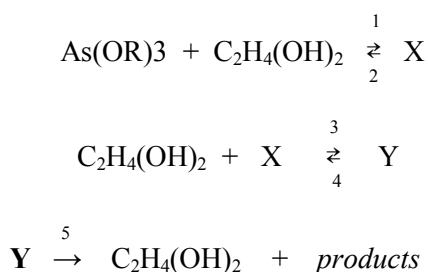
$$\text{when } t = 0 \text{ then } x = 0.$$

When calculating, $T(t)$ function was approximately presented in the form of the following linear function:

$$T(t) = 388 + 1,8 \cdot t \quad (6)$$

Calculation results are presented in Fig.1 in the form of curve (1). It is seen that during 14 minutes after the beginning of the reaction the mentioned curve runs quite near to experimental points; root-mean-square value of relative deviation between calculated and experimental quantities of x value for the above given interval of time is approximately 6%.

In work [9] we proposed presumable kinetic scheme of trialkylarsenites transesterification with ethylene glycol which considers participation of different composition **X** and **Y** intermediate particles:



If we apply quasi-equilibrium approximation [11] to the mentioned scheme and suppose that intermediates formation is approximately equilibrium process, while the final stage goes on slowly and practically does not violate the equilibrium formed at the previous stages, then mathematical processing of this kinetic task gives the following approximate expression for the rate of products formation:

$$w \approx k_5 (k_1/k_2) (k_3/k_4) C^3, \quad (7)$$

where C is molarity of reagents in reaction mixture. As we see, quasi-equilibrium approximation gives theoretical value of reaction general order $m = 3$ which corresponds to its experimental value..

ლიტერატურა - REFERENCES –ЛИТЕРАТУРА

1. Гигаური Р.Д., Угулава М.М. *Сообщения АН ГССР*, 1970, т.60, №3, с. 585-587.
2. Strbac N., Mihajlovic I., Minic D., Zinkovic D., Zinkovic Z. *Journal of Mining and Metallurgy*, 2009, v. 45, № 1, p. 59-67.
3. Urik M., Littera P., Sevac J., Kolencik M., Cernansky S. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 2009, v. 6, №3, p. 451-456.
4. დიოგიძე ო.შ. დარიშხანის ზესუფთა ნაერთების მიღების ტექნოლოგიის საფუძვლების დამუშავება და შესაბამისი პროცესების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების შესწავლა: სადოქტორო დისერტაციის ავტორეფერატი, თბილისი, 2003 წ.
5. Abedim M.J., Feldmann J., Meharg A.A. *Plant Physiology*, 2002, v.128, №3, p. 1120-1128.
6. Jadhav R.A., Fan L. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v.35, №4, p. 794-799.
7. Vogels C.M., Johnson M.D. Arsenic Remediation in Drinking Waters using Ferrate and Ferrous Ions. Technical completion report, New Mexico State University, 1998, 21 p.
8. Хлебников В.Н., Гаврилов В.И., Чернокальский Б.Д. *Журн. Общей Химии*, 1978, т. 48, вып. 8, с. 1864 – 1867.
9. სულაბერიძე კ.თ. ტრიალკილარსენიტების ეთილენგლიკოლით გადაეთერების კინეტიკა: ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი დისერტაცია. თბილისი, 2003, 172 გვ.
10. Гигаური Р.Д., Камай Г.Х., Угулава М.М. *Журн. Общей Химии*, 1971, т. 41, вып. 2, с. 336-338.
11. Wright M.R. Introduction to Chemical Kinetics. N.Y., 2004, 462 p.
12. Rukhadze M., Bezarashvili G., Alexishvili M., Fisher N., Sebiskveradze M. *Online Journal of Veterinary Research*, 2007, v. 11, № 1, p. 75-88.
13. Sebor G.A.F., Lee A.J. Linear Regression Analysis. N.Y., 2003, 582 p.
14. მელაძე ჰ., სხირტლაძე ნ. გამოყენებითი მათემატიკის საწყისები. თსუ გამომცემლობა, 2000, გვ. 56.

ტრი-იზობუტილარსენიტის ნაწილობრივი ბადათმერების კინეტიკა

კახაბერ სულაბერიძე, გიორგი ბეზარაშვილი, როლანდი ცანავა
ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

კინეტიკური ექსპერიმენტის ჩატარების გზით შესწავლილი იქნა ტრი-იზობუტილარსენიტისა და ეთილენგლიკოლს შორის არაიზოთერმულ პირობებში მიმდინარე რეაქცია. პროცესზე დაკვირვება ხორციელდებოდა ვოლუმეტრული მეთოდის გამოყენებით თანაური პროდუქტის (იზობუტილის სპირტის) გადადენის გზით. რეაქციის სიჩქარის მნიშვნელობები ისაზღვრებოდნენ კინეტიკური მრუდის გრაფიკული დიფერენცირების მეთოდით. ექსპერიმენტის შედეგების სტატისტიკური ანალიზის საფუძველზე დადგინდა, რომ რეაქციის საერთო კინეტიკური რიგის ყველაზე სააღბათო მნიშვნელობაა 3, ხოლო აქტივაციის ენერგია შეადგენს $71 \text{ კჯოული} \cdot \text{მოლი}^{-1}$. მიღებული კინეტიკური განტოლება დამაკმაყოფილებელი ხიზუსტით აღწერს ექსპერიმენტის შედეგებს, რომლებიც მიღებულია რეაქციის დაწყებიდან 14 წუთის განმავლობაში.

КИНЕТИКА ЧАСТИЧНОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИ-ИЗОБУТИЛ АРСЕНИТА

К.Т.Сулаберидзе, Г.С.Безарашвили, Р.А.Цанава
Тбилисский государственный университет им. И.Джავахишвили

РЕЗЮМЕ

Путем проведения кинетического эксперимента была изучена реакция между три-изобутиларсенитом и этиленгликолем, протекающая в неизотермических условиях. Наблюдение над процессом осуществлялось с применением волюметрического метода путем перегонки побочного продукта (изобутилового спирта). Численные значения скорости реакции определялись методом графического дифференцирования кинетической кривой. На основе статистического анализа экспериментальных результатов было установлено, что наиболее вероятным значением суммарного порядка процесса является 3, а энергия активации составляет $71 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученное кинетическое уравнение с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные результаты, полученные в течение 14 минут от начала изучаемой реакции.

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА РОСТА ОКАЛИНЫ С УВЕЛИЧЕНИЕМ РЕАКЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

И.Г.Нахуцришвили, С.П.Тавзарашвили

Институт кибернетики им. В.В. Чавчанидзе

Процесс окалинообразования часто сопровождается возникновением на границе раздела сплав/окалина легко- или труднопроницаемых фаз примесей [1, 2]. Это приводит соответственно к увеличению или уменьшению скорости диффузии реагирующих компонентов, что в данном случае равносильно изменению эффективной площади реакционной поверхности. Для описания кинетики процессов с уменьшением этой площади широко применяется уравнение $m = \frac{1}{k} \ln(k\sqrt{k_p t} + 1)$ [1], где m - удельный привес системы сплав/окалина за время t , k - константа экспоненциального уменьшения поверхности, k_p - параболическая константа. По аналогии с этим, для процессов с увеличением реакционной поверхности было предложено уравнение [3]*

$$m = -\frac{1}{K} \ln(1 - K\sqrt{k_p t}), \quad (1)$$

где K - константа экспоненциального увеличения поверхности, связывающая значения текущей и исходной величин эффективной площади реакционной поверхности (соответственно S и S_0) посредством соотношения

$$\frac{S}{S_0} = e^{Km}. \quad (2)$$

Из дифференциальной формы уравнения (1)

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_p}{2m} e^{Km} \quad (3)$$

следует, что начальная мгновенная скорость процесса $dm/dt|_{t=0, m=0} = \infty$. Это, в сущности, является идеальным предельным случаем; в реальных условиях рост окалины может протекать с самыми разными начальными скоростями.

В настоящей работе рассматривается формальная кинетика роста окалины с увеличением реакционной поверхности для описания процессов с любыми возможными начальными скоростями. С этой целью введем параметр прямолинейной константы k_r , с использованием которого скорость процесса можно представить в виде

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_p}{2m + k_p/k_r} e^{Km}. \quad (4)$$

Из этого уравнения видно, что параметр k_r представляет собой начальную мгновенную скорость процесса: $dm/dt|_{t=0, m=0} = k_r$; при этом, в предельном случае $k_r = \infty$ (4) переходит в уравнение (3). Решением уравнения (4) при вышеуказанном допущении (см. подстрочное примечание) является выражение

$$m = -\frac{1}{K} \ln \left[1 - \frac{Kk_p}{2k_r} \left(\sqrt{1 + \frac{4k_r^2}{k_p} t} - 1 \right) \right], \quad (5) \quad \text{которое, со}$$

своей стороны, при $k_r = \infty$ переходит в уравнение (1). Графики кинетической зависимости (5) для разных значений k_r представлены на рис.1. Эти значения соответствуют наклону касательных к кинетическим кривым в точке $(t = 0, m = 0)$, начальные участки которых отдельно показаны на рис.2.

* Вывод этих уравнений основан на том предположении, что в отсутствие изменения эффективной площади реакционной поверхности рост окалины протекает по параболическому закону; при этом, в случае изменения этой площади, на свободных от примесных фаз местах поверхности сплава рост окалины подчиняется тому-же закону [1].

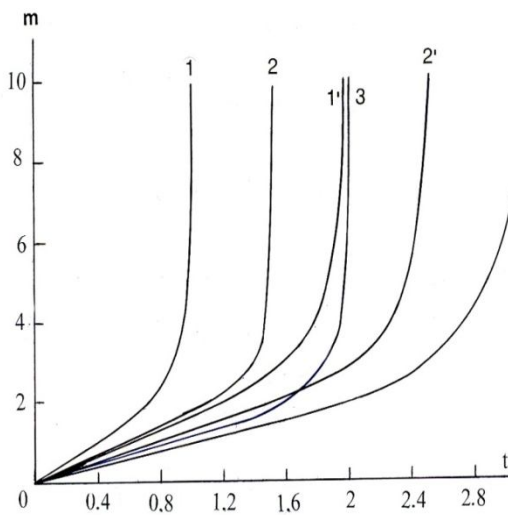


Рис.1. Графики уравнений (5) и (7) соответственно при $k_r = \infty(1, 1'), 2(2, 2'), 1(3, 3')$. ($K = k_p = 1$.)

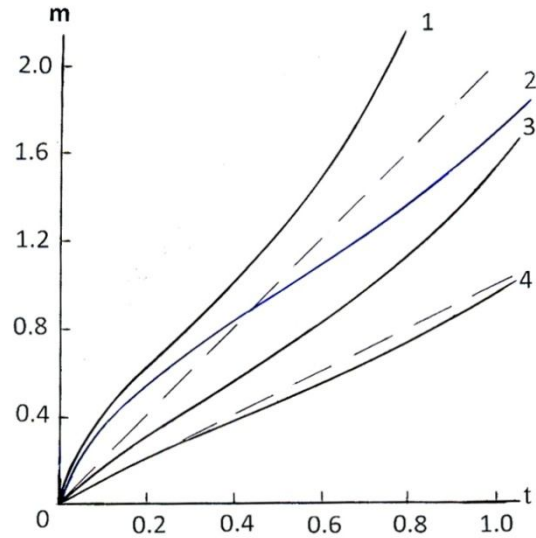


Рис.2. Начальные участки кривых 1(1), 1'(2), 2(3), 3'(4) из рис.1. Пунктирные прямые - касательные к кинетическим кривым в начале координат (для кривых 1 и 1' эти касательные совпадают с осью ординат)

На основании уравнений (2) и (5) можно составить кинетическую зависимость увеличения реакционной поверхности:

$$\frac{S}{S_0} = \left[1 - \frac{Kk_p}{2k_r} \left(\sqrt{1 + \frac{4k_r^2}{k_p} t} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

предельным случаем которой (с $k_r = \infty$) является выражение $S/S_0 = (1 - K\sqrt{k_p t})^{-1}$. Графики уравнения (6) для разных значений k_r представлены на рис.3.

Для процессов с уменьшением реакционной поверхности было также предложено неявное кинетическое уравнение $t = (2/k^2 k_p) [e^{km}(km - 1) + 1] + (1/kk_r)(e^{km} - 1)$, основанное на предположении о постепенном нарушении параболического закона роста окалина по всей поверхности сплава [4]. При том-же допущении легко выводится кинетическое уравнение и для процессов с увеличением реакционной поверхности:

$$t = \frac{2}{K^2 k_p} [1 - e^{-Km}(Km + 1)] + \frac{1}{Kk_r} (1 - e^{-Km}). \quad (7)$$

На основании соотношения (2) последнее уравнение можно переписать в виде:

$$t = \frac{2}{K^2 k_p} \left[1 - \frac{S_0}{S} \left(\ln \frac{S}{S_0} + 1 \right) \right] + \frac{1}{Kk_r} \left(1 - \frac{S_0}{S} \right). \quad (8)$$

Графики неявных кинетических зависимостей (7) и (8) представлены на рис.(1-3). Их сравнение с графиками уравнений (5) и (6) показывает существенное различие кинетики процессов с разным состоянием границы раздела сплав/окалина. Вместе с тем, величина прямолинейной константы k_r в этих уравнениях может изменяться в широких пределах (теоретически – от 0 до ∞), что позволит оптимально приблизить рассчитанные по предложенным уравнениям параметры к экспериментальным данным по кинетике роста окалина с увеличением реакционной поверхности.

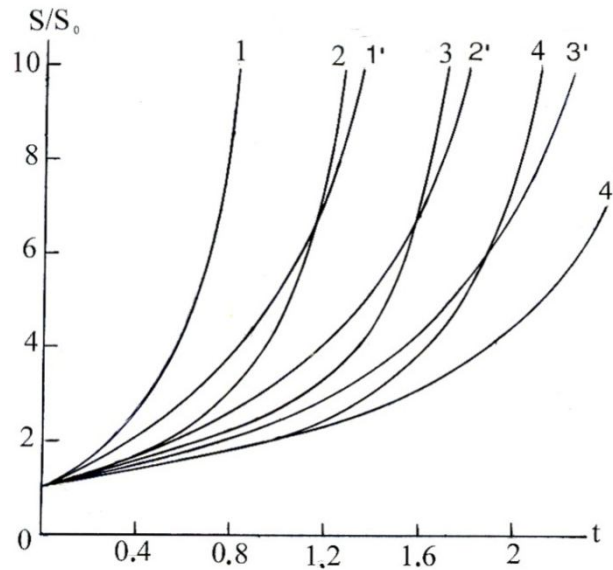


Рис.3. Графики уравнений (6) и (8) соответственно при $k_r = \infty$ (1, 1'), 2 (2, 2'), 1 (3, 3'), 0.7 (4, 4'). ($K = k_p = 1$.)

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Evans U. The Corrosion and Oxidation of Metals. London, Arn., 1981, 302.
2. Hou P. J. Amer. Cer. Soc., 2003, 86, 4, 360.
3. Mikadze O., Nakhutsrishvili I., Kandelaki A. Bull. Georg. Nath. Acad. Sci., 2011, 5, 4.
4. Nakhutsrishvili I. Georg. Eng. News, 2006, 4, 134.

ხენჯის ზრდის ფორმალური კინეტიკა სარეაქციო ზედაპირის გაზრდით

ირაკლი ნახუტრიშვილი, სვეტლანა თავზარაშვილი
ვ. ჭავჭავანიძის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

რეზიუმე

განხილულია ხენჯის ზრდის ფორმალური კინეტიკა სარეაქციო ზედაპირის გაზრდისას. მიღებულია შესაბამისი ფორმალური კინეტიკური განტოლებები.

FORMAL KINETIC OF THE SCALE GROWTH WITH INCREASE OF REACTION SURFACE

Irakli Nakhutsrishvili, Svetlana Tavzarashvili
V. Chavchanidze Institute of Cybernetics

SUMMARY

The kinetic of growth of scale with increase of area of reaction surface is studied. The formal kinetic equations describing the process have been derived.

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{III}B^V$ - GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb

А.А.Надирадзе, К.З.Уклеба, Н.П.Кекелидзе

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

Исследована термодинамическая стабильность полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ - GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb. Для реакций образования этих соединений из простых веществ, выведены уравнения температурной зависимости свободной энергии Гиббса (ΔG^0_T). Анализ полученных данных позволяет заключить, что термодинамическая стабильность этих соединений возрастает в ряду InSb, GaSb, InAs, GaAs, InP, GaP.

В настоящее время ведутся довольно интенсивные исследования с целью определения термодинамических закономерностей процессов получения твердых сплавов на основе соединений типа $A^{III}B^V$ [1-3]. Мы полагаем, что для более полного ознакомления с этим вопросом необходимо иметь конкретные данные о термодинамических свойствах индивидуальных составляющих изучаемых сплавов, в частности о значениях свободной энергии Гиббса (ΔG^0_T) реакций синтеза отдельных соединений $A^{III}B^V$. Для этого мы использовали метод составления трехчленного уравнения ΔG^0_T , предложенное в монографии [4].

Для проведения намеченных работ необходимо создать банк исходных термодинамических данных исследуемых соединений. В таблице 1, на основании справочной литературы [5-7], собраны все необходимые сведения по термодинамическим свойствам GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb. В этой таблице включены также недостающие значения $C_p(T)$ - InP, InAs и InSb; коэффициенты указанного интерполяционного уравнения теплоемкости $C_p(T)$ определены нами по методу, предложенному в работе [8].

На основании проведенных расчетов для реакций синтеза $A^{III}B^V$ в соответствующих температурных интервалах получены уравнения ΔG^0_T :

1. $Ga_{(ж)} + P_{кр} = GaP_{(ТВ)}$
 $\Delta G^0_T = -23900(\pm 2000) + 3.01T \lg T - 2.12(\pm 0.18)T$ /298-870K/
2. $Ga_{(ж)} + As_{(ТВ)} = GaAs_{(ТВ)}$
 $\Delta G^0_T = -17300(\pm 1500) + 2.65T \lg T + 0.26(\pm 0.16)T$ /298-1090K/
3. $Ga_{(ж)} + Sb_{(ТВ)} = GaSb_{(ТВ)}$
 $\Delta G^0_T = -10090(\pm 390) + 3.36T \lg T - 7.4(\pm 1.4)T$ /298-903K/
4. $In_{(ТВ)} + P_{кр} = InP^1_{(кр)}$
 $\Delta G^0_T = -20100(\pm 1500) + 0.82T \lg T + 6.26(\pm 0.31)T$ /298-430K/
 $In_{(ж)} + P_{кр} = InP^{11}_{(ТВ)}$
 $\Delta G^0_T = -21290(\pm 1500) + 0.62T \lg T + 9.59(\pm 0.33)T$ /430-800K/
5. $In_{(ТВ)} + As_{(ТВ)} = InAs^1_{(ТВ)}$
 $\Delta G^0_T = -13620(\pm 1000) + 1.38T \lg T + 0.22(\pm 0.32)T$ /298-430K/
 $In_{(ж)} + As_{(ТВ)} = InAs^{11}_{(ТВ)}$
 $\Delta G^0_T = -15000(\pm 1020) + 0.75T \lg T + 5.00(\pm 0.34)T$ /430-800K/
6. $In_{(ТВ)} + Sb_{(ТВ)} = InSb^1_{(ТВ)}$
 $\Delta G^0_T = -6800(\pm 10) + 0.38T \lg T + 1.3(\pm 0.57)T$ /298-430K/
 $In_{(ж)} + Sb_{(ТВ)} = InSb^{11}_{(ТВ)}$
 $\Delta G^0_T = -8530(\pm 120) - 0.74T \lg T + 6.87(\pm 0.60)T$ /430-800K/

На основании ΔG^0_T реакции 1-6 определены значения этой функции при граничных температурах, которые приведены в таблице 2. По этим данным построен график в координатах ΔG^0_T кал· моль⁻¹ – T, K (рис. 1).

Таблица 1. Исходные термодинамические данные соединений типа $A^{III}B^V$ и составляющих их элементов ($1\text{ кал}=4.184\text{ Дж}$)

Элемент, соединение	$-\Delta H_{298}^0$, ккал·моль ⁻¹	S_{298}^0 , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$T_{пл}$, К	$\lambda_{пл}$, ккал· моль ⁻¹	E^0 ккал· моль ⁻¹	Коэффициенты уравнения $S_r=a+bT+cT^{-2}$, (кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)			Температурный интервал, К
						a	$b\cdot 10^3$	$c\cdot 10^{-5}$	
Ga	-	9.82±0.04	303	1.336± 0.01	65.0±1.0	6.236			300
In	-	13.82± 0.05	430	0.78±0.02	57.0±1.0	6.30	0.30		298-1200
P _{кр}	-	9.82±0.02	866	-	75.4±0.13	7.24	-0.33		430-800
As	-	8.51±0.01	1090(35.5ат)	-	67.75	4.05	3.56		298-Т _{суб.}
Sb	-	10.92±0.15	903	-	64.08±0.85	5.54	1.32		298-Т _{пл.}
						7.50			T _{пл.} -1300
GaP	24.5±2	12.3±0.6	1790±20	-	-	10.0	1.63		298-1790
GaAs	17.7±1.5	15.34±0.1	1511	-	-	10.80	1.45		298-1238
GaSb	10.55±0.39	18.18±0.2	985	-	-	10.90	3.0		298-985
InP	20.2±1.5	15.0±0.2	910	0.09	-	10.66	4.2	-0.62	298-910
InAs	13.8±1.0	18.1±0.2	1215	18.4±2.0	-	11.1	3.32	-0.22	298-1215
InSb	7.3±0.1	20.82±0.2	798	11.8	-	10.80	5.26	-0.02	298-798

Таблица 2. Значения ΔG_T^0 реакций 1-6 при граничных температурах ($1\text{ кал}=4.184\text{ Дж}$)

Реакция	Численные значения ΔG_T^0 кал·моль ⁻¹ , при граничных температурах, К					
	298	430	800	870	903	1090
1. Ga _(ж) + P _{кр} = GaP _(ТВ)	-22300			-14400		
2. Ga _(ж) + As _(ТВ) = GaAs _(ТВ)	-15300					-8300
3. Ga _(ж) + Sb _(ТВ) = GaSb _(ТВ)	-9300				-7800	
4. In _(ТВ) + P _{кр} = InP ¹ _(кр) In _(ж) + P _{кр} = InP ¹¹ _(ТВ)	-17600	-16500	-12200			
5. In _(ТВ) + As _(ТВ) = InAs ¹ _(ТВ) In _(ж) + As _(ТВ) = InAs ¹¹ _(ТВ)	-12600	-12000	-9300			
6. In _(ТВ) + Sb _(ТВ) = InSb ¹ _(ТВ) In _(ж) + Sb _(ТВ) = InSb ¹¹ _(ТВ)	-6100	-5500	-5000			

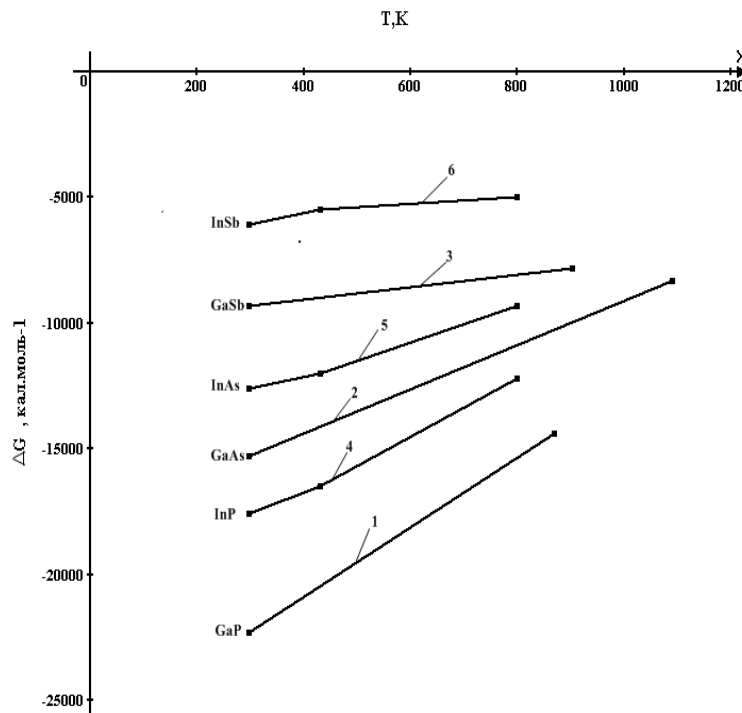


Рис. 1. Зависимость ΔG_T^0 реакций 1-6 от температуры

Из анализа приведенного на рис.1 графического материала, следует, что из всех рассмотренных соединений GaAs гораздо в широком температурном интервале является термодинамически наиболее стабильным. По величинам ΔG_T^0 InAs близок к GaAs, однако верхний предел устойчивости этого соединения приблизительно на 250К ниже последнего. InAs и GaSb характеризуются сравнительно низкими отрицательными значениями этой функции. Особенно следует выделить фосфиды галлия и индия; ΔG_T^0 образования этих соединений из простых веществ довольно высоки и колеблются в пределах $-15000 \div 20000$ кал. моль⁻¹.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Лисицын С.В., Пигулев Р.В., Валухов Д.П., Хабибулин И.М. Вестник Сев.Кав. ГТУ. Сер. физико-химическая, 2004, №1 (8).
1. Сумец М.П. Конденсированные среды и межфазные границы, 2006, т.8, №1.
2. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Шумская О.М. Конденсированные среды и межфазные границы, 2008, т.10, №2.
3. Г.Гвелесиани, Д.Ш. Цагареишвили, А.А. Надирадзе. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. ” Мецниереба “ Тбилиси, 1983, 240 с.
1. Термические константы веществ. Под. ред. В.П.Глушко. Москва: ВINITI, вып.1-10, 1965-1980.
2. О. Кубашевски, С.Оллок. Металлургическая термохимия. Москва: Металлургия, 1982, 392 с.
3. А.М. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я.Фишер. Справочник по расчетам металлургических реакций. Москва: 1963, с.416.
4. Д.Ш. Цагареишвили, Г.Г. Гвелесиани. Сообщение АН ГССР, 1965, т.37, №3, с. 581-586.

A¹¹¹B^V ტიპის ნახევარგამტარული ნაერთების GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs და InSb თერმოდინამიკური მდგრადობის შესახებ

არჩილ ნადირაძე, ქეთევან უკლება, ნოდარ კეკელიძე
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

რეზიუმე

გამოკვლეულია A¹¹¹B^V ტიპის ნახევარგამტარული ნაერთების – GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs და InSb თერმოდინამიკური მდგრადობა. შედგენილია მარტივი ნივთიერებებიდან ამ ნაერთების მიღების გიბსის თავისუფალი ენერჯის ΔG_T^0 ტემპერატურული ცვალებადობის განტოლებები. მიღებული შედეგების ანალიზი უფლებას გვაძლევს დავადგინოთ, რომ ამ ნაერთების თერმოდინამიკური მდგრადობა იზრდება შემდეგი თანმიმდევრობით InSb, GaSb, InAs, GaAs, InP, GaP.

ABOUT THERMODYNAMIC STABILITY OF A¹¹¹B^V TYPE SEMICONDUCTOR COMPOUNDS GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs AND InSb

Archil Nadiradze, Ketevan Ukleba, Nodar Kekelidze
F.Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

Thermodynamic stability of semiconductor compounds GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb of type A¹¹¹B^V is investigated. For reactions of formation of these compounds from of simple substances, the equations of temperature dependence of free energy of Gibbs (ΔG_T^0) are brought out. The analysis of the obtained data allows concluding the thermodynamic stability of these compounds increases among InSb, GaSb, InAs, GaAs, InP, GaP.

РАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕРМОХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО
ДИАТОМИТА

К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе

ТГУ Кавказский институт минерального сырья им. А.Твалчрелидзе

Среди природных сорбентов различного минерального состава на протяжении многих лет значительный интерес заслуживает диатомит, который относится к породам типичного органогенного происхождения. Как известно, первичные частицы диатомита представляют собой ископаемые остатки кремнистых панцирей одноклеточных микроскопических диатомовых водорослей, кремнеземистый скелет которых, помимо связанной воды, в комплексе с SiO_2 содержит некоторое количество ассоциированных неорганических компонентов, в основном, глинозема, оксидов железа и щелочноземельных металлов. Известно также, что в диатомите наиболее распространенными загрязняющими примесями являются песок, глина, карбонат и вулканическая зола [1].

Диатомиты относятся к макропористым сорбентам; в хроматографии они нашли применение в качестве твердых носителей, причем для этого они предварительно подвергаются тщательной очистке от посторонних примесей, способных проявлять адсорбционные и каталитические свойства по отношению к разделяемым веществам [2, 3].

Целью настоящего исследования являлось изучение хроматографических свойств твердого носителя, полученного на основе местного минерального сырья – диатомита месторождения Кисатиби.

По данным рентгеноструктурного анализа исходный диатомит представлен, в основном, рентгеноаморфной фазой и имеет следующий химический состав (% вес.): SiO_2 – 84,70; Al_2O_3 – 2,54; Fe_2O_3 – 1,34; CaO – 0,80; MgO – 0,70; P_2O_5 – 0,06; Na_2O – 0,36; K_2O – 0,30; п.п.п. – 2,50.

Известно, что кислотная обработка диатомита приводит к некоторому удалению оксидов железа и алюминия, а чем ниже их остаточное содержание, тем выше его качество. Проведенное термохимическое модифицирование диатомита, которое заключалось в его обработке пиррофосфорной кислотой и последующем прокаливании при температуре 650°C [4,5], снизило до минимума нежелательное содержание в нем отмеченных оксидов; в термохимически обработанном образце – ДПК-650 оно составляет (% вес.): Fe_2O_3 – 0,03; Al_2O_3 – 0,18, что вполне удовлетворяет допустимым для твердых носителей нормам.

В данной работе использованы неподвижные жидкие фазы (НЖФ) как неполярного, так и полярного характера: Апиезон L; полидиметилсилоксан ПМС-200; Карбовакс 400 и 1,2,3-Три(β-цианэтокси)пропан; количество НЖФ, наносимой на гранулы диатомита, составляло 5; 10 и 15% от его веса.

Исследования проводились на хроматографе марки ЛХМ-8МД (модель 5) с детектором по теплопроводности. Длина насадочной колонки составляла 80 см; внутренний диаметр 3мм; температура колонки 25-170 $^\circ\text{C}$; скорость газа-носителя (гелия) 40 мл/мин.; зернение твердого носителя 0,4 ÷ 1,0 мм.

Разделительная способность диатомита изучалась относительно отдельных модельных смесей, содержащих C_6 - C_{10} н-парафиновые и C_6 - C_9 ароматические углеводороды, а также – о-, м- и п-изомеры ксилола. В качестве объекта сравнения был использован диатомитовый твердый носитель для газожидкостной хроматографии – Динохром П.

В процессе проведения исследования установлены оптимальные условия разделения: количество нанесенной НЖФ, длина колонки, температура эксперимента, скорость газа-носителя. Для оценки удерживающей способности образца диатомита ДПК-650 как исходного, так и после нанесения на него неподвижных жидких фаз, при разных температурах хроматографической колонки для каждого компонента смеси рассчитаны величины удельных удерживаемых объемов (V_g).

Как показало хроматографическое изучение исходного диатомита ДПК-650, на этом образце наблюдается неплохое разделение смеси C_6 - C_{10} н-парафиновых углеводородов (рис.1а) при $t=90^\circ\text{C}$ (с повышением температуры пики отдельных компонентов приобретают более симметричную форму) и относительно неплохое разделение смеси C_6 - C_9 ароматических углеводородов при $t=130^\circ\text{C}$ (на хроматограмме фиксируются всего 4 пика). Хотя эти результаты имеют место на исходном образце,

правда – при сравнительно высоких температурах колонки, нанесение неподвижных жидких фаз, как и следовало ожидать, способствует более четкому и более полному разделению компонентов при соответствующих установленных более низких оптимальных температурных условиях.

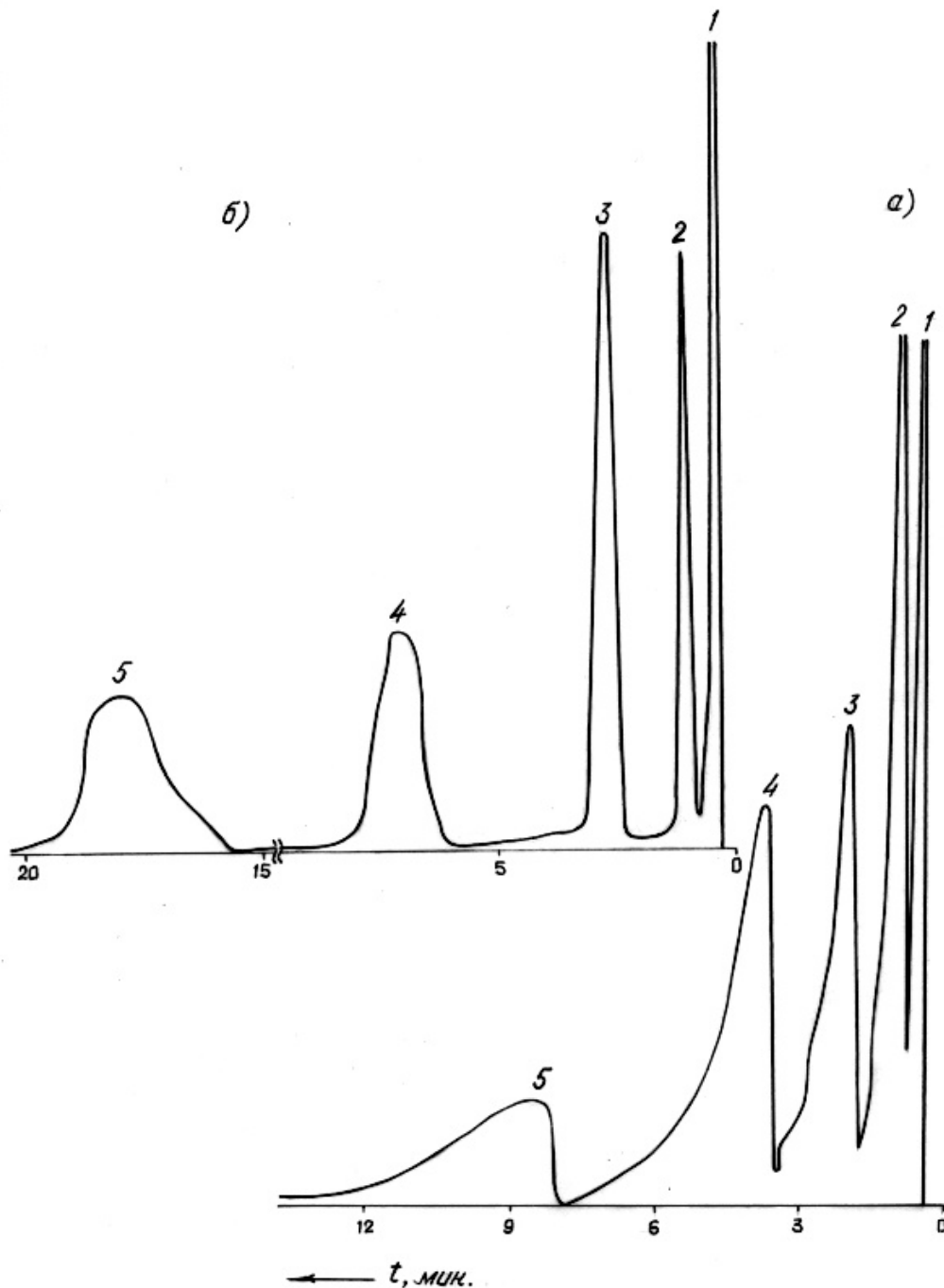


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси C_6 - C_{10} н-парафиновых углеводородов на диатомите ДПК-650 : а) исходном ($t=90^{\circ}C$) и б) после нанесения НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки 5% ($t=60^{\circ}C$): 1 – н-гексан; 2 – н-гептан; 3 – н-октан; 4 – н-нонан; 5 – н-декан; скорость газа-носителя $v=40$ мл/мин.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что нанесение НЖФ Карбовакс 400, а также 1,2,3-Три(β-цианэтокси)пропан, приводит к заметному снижению величин удельных удерживаемых объемов всех компонентов смесей по сравнению с таковыми, полученными на исходном образце ДПК-650; по мере увеличения температуры хроматографической колонки и по мере увеличения степени нанесения НЖФ значения V_g также уменьшаются.

Эффективность разделения в газо-жидкостной хроматографии, как известно, во многом определяется количеством неподвижной жидкости, нанесенной на твердый носитель [6, 7]. Так, при

нанесении на диатомит ДПК-650 НЖФ Карбовакс 400 даже в количестве 5% наблюдается полное разделение как смеси C_6-C_{10} н-парафиновых (рис.1б), так и смеси C_6-C_9 ароматических углеводородов ($t=60^{\circ}C$), а также происходит достаточно качественное разделение 10-компонентной смеси, хотя на хроматограмме и появляются лишь 7 пиков (рис.2). Наблюдаемая последовательность элюирования компонентов смесей из хроматографической колонки соответствует температурам их кипения, что указывает на неспецифический характер взаимодействия.

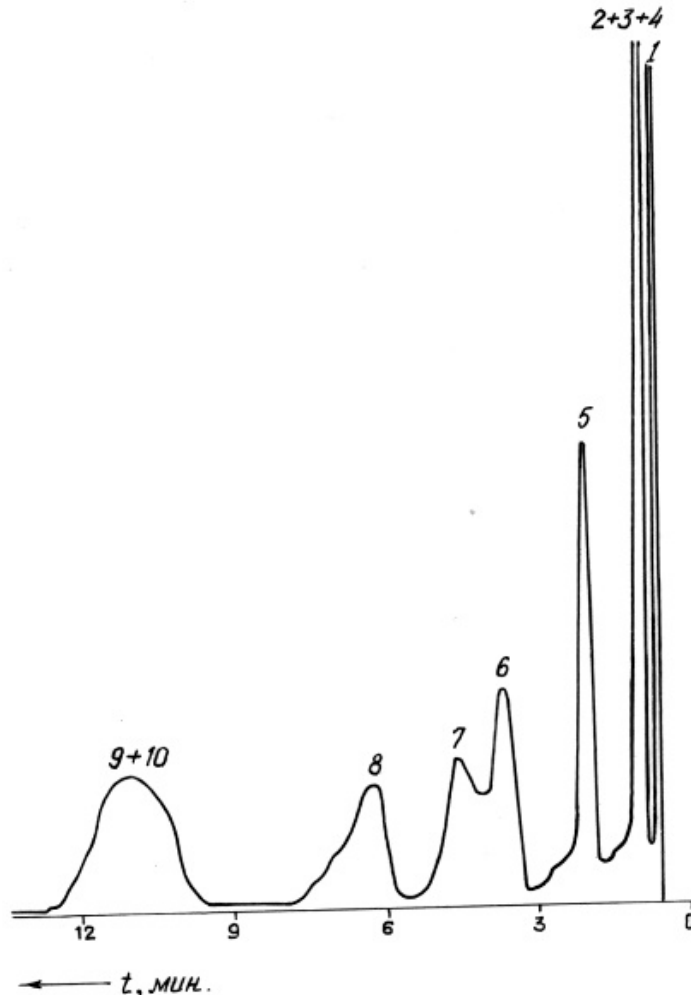


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси C_6-C_{10} н-парафиновых и C_6-C_9 ароматических углеводородов на диатомите ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки 5%:

1 – н-гексан; 2 – н-гептан; 3 – бензол; 4 – толуол; 5 – н-октан; 6 – этилбензол; 7 – н-нонан; 8 – кумол; 9 – псевдокумол; 10 – н-декан;

температура хроматографической колонки $t=70^{\circ}C$; скорость газа-носителя $v=40$ мл/мин.

На образце диатомита ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки 10% почти полное разделение смеси C_6-C_{10} н-парафиновых углеводородов наблюдается уже при температуре $45^{\circ}C$, при которой имеет место также полное разделение и смеси C_6-C_9 ароматических углеводородов, бензол и толуол элюируются из колонки с одинаковыми временами удерживания; все пики симметричные. Качество разделения этой смеси с повышением температуры практически не меняется и остается почти полным, время анализа соответственно сокращается (рис. 3). Последующее увеличение количества НЖФ до 15% не очень изменяет условия и картину разделения смесей.

В ходе выполнения исследования установлено, что аналогичная картина разделения смесей и в тех же условиях имеет место после нанесения НЖФ 1,2,3-Три(β-цианэтокси)пропан со степенью пропитки 10%. Также почти полное разделение отмечается на диатомите ДПК-650 после нанесения НЖФ ПМС-200 в количестве 10% ($t=60^{\circ}C$) и НЖФ Апиезон L в количестве 5% ($t=80-90^{\circ}C$).

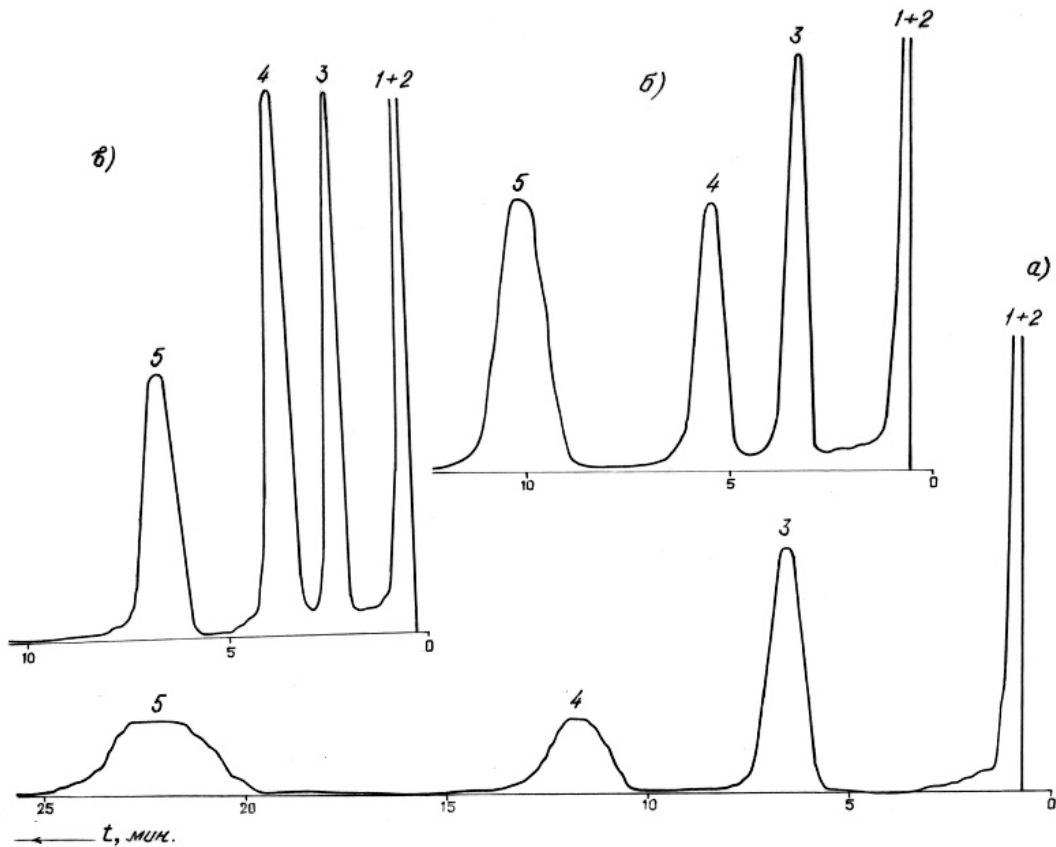


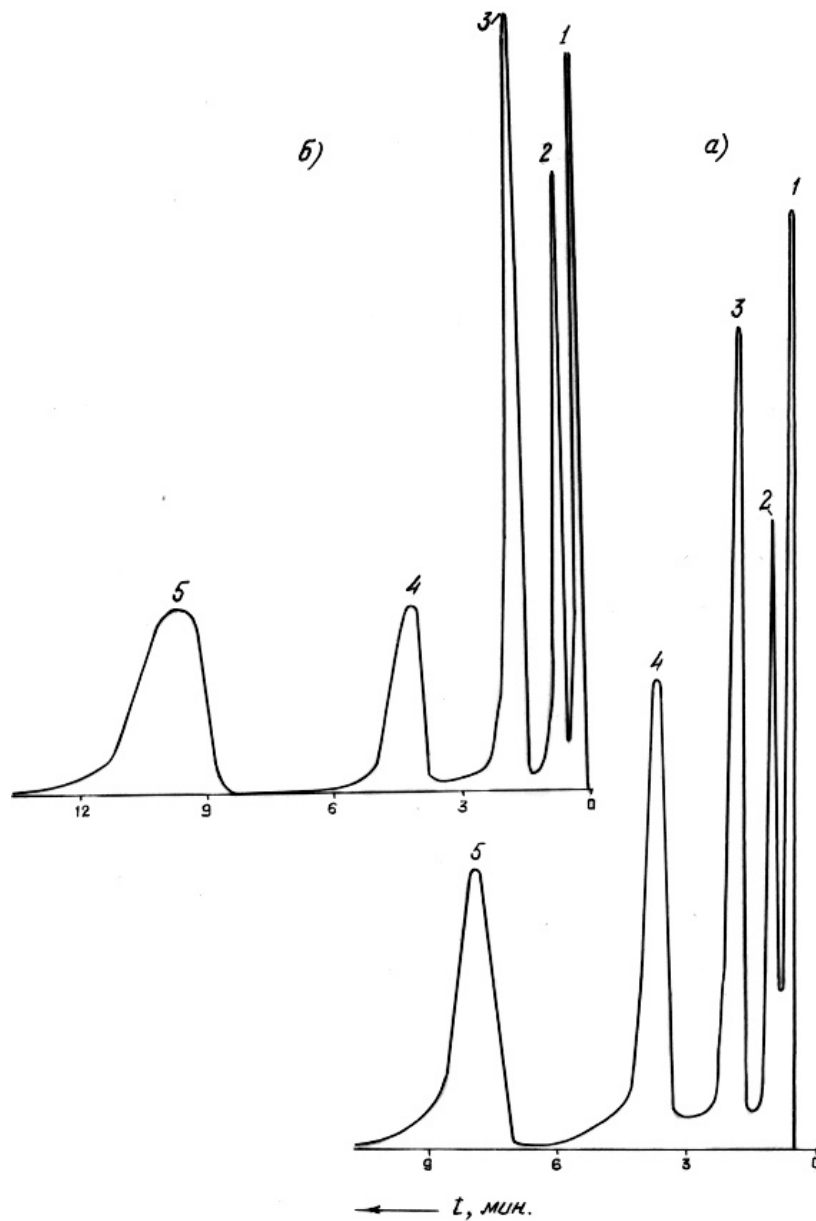
Рис. 3. Хроматограммы разделения смеси C_6 - C_9 ароматических углеводородов на диатомите ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки 10% при разных температурах хроматографической колонки: а) $t=45^{\circ}C$; б) $t=60^{\circ}C$; в) $t=70^{\circ}C$; 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – кумол; 5 – псевдокумол; скорость газа-носителя $v=40$ мл/мин.

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что по качеству разделения смеси как *n*-парафиновых (таблица), так и ароматических углеводородов при установленных оптимальных условиях хроматографирования диатомит ДПК-650 после нанесения НЖФ Карбовакс 400 и 1,2,3-Три(β -цианэтокси)пропан со степенью пропитки 10% не уступает и даже несколько превосходит Динохром П, покрытый этими же неподвижными жидкими фазами. От них немного отстает образец с нанесенной НЖФ Апиезон L (рис.4).

Немаловажным результатом проведенного исследования является получение разделения смеси *o*-, *m*- и *p*-изомеров ксилола. Эта смесь, как известно, является одной из трудноразделяемых; для ее разделения предложены различные органические производные глинистых минералов, комбинированные колонки и др. [8-11].

Таблица 1. Критерии разделения отдельных бинарных смесей *n*-парафиновых углеводородов на диатомите ДПК-650 и Динохроме П с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 в количестве 10%; температура хроматографической колонки – оптимальная; скорость газа-носителя $v=40$ мл/мин.

Бинарная смесь	Диатомит ДПК-650	Динохром П
	Температура хроматографической колонки, $^{\circ}C$	
	50	30
Степень разделения Ψ или K		
<i>n</i> -Гексан – <i>n</i> -Гептан	0,88	0,65
<i>n</i> -Гептан – <i>n</i> -Октан	0,98	0,91
<i>n</i> -Октан – <i>n</i> -Нонан	0,98	0,91
<i>n</i> -Нонан – <i>n</i> -Декан	4,03	2,60



რის. 4. Хроматограммы разделения смеси C_6 - C_{10} n-парафиновых углеводородов на: а) Динохроме П ($t=90^{\circ}C$) и б) диатомите ДПК-650 ($t=80^{\circ}C$) с нанесенной НЖФ Апиезон L со степенью пропитки 10%:
1 – n-гексан; 2 – n-гептан; 3 – n-октан; 4 – n-нонан; 5 – n-декан; скорость газа-носителя $v=40$ мл/мин.

Слабое разделение изомеров ксилола наблюдается на образце диатомита ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 в количестве 5% при $t=60^{\circ}C$ (также – при $t=70$ и $80^{\circ}C$); степень их разделения после нанесения 10% НЖФ составляет $\Psi=0,62$ ($t=30^{\circ}C$), на хроматограмме появляются всего два пика, так как м- и п-ксилолы выходят одним пиком, не разделяясь. Хорошее разделение смеси изомеров ксилола ($\Psi=0,82$) с симметричными пиками имеет место при $t=45^{\circ}C$; с повышением температуры до $60^{\circ}C$ качество разделения ухудшается, но при этом форма пиков остается симметричной; увеличение же количества НЖФ до 15% практически не меняет картину разделения (рис.5).

Следует отметить, что на диатомите ДПК-650 с нанесенными неподвижными жидкими фазами ПМС-200 и Апиезон L смесь изомеров ксилола не делится; лучшее разделение этой смеси, коэффициент разделения которой $\Psi=0,90$, получено при $t=40^{\circ}C$ на исследуемом образце диатомита после нанесения НЖФ 1,2,3-Три(β -цианэтокси)пропан в количестве 10%.

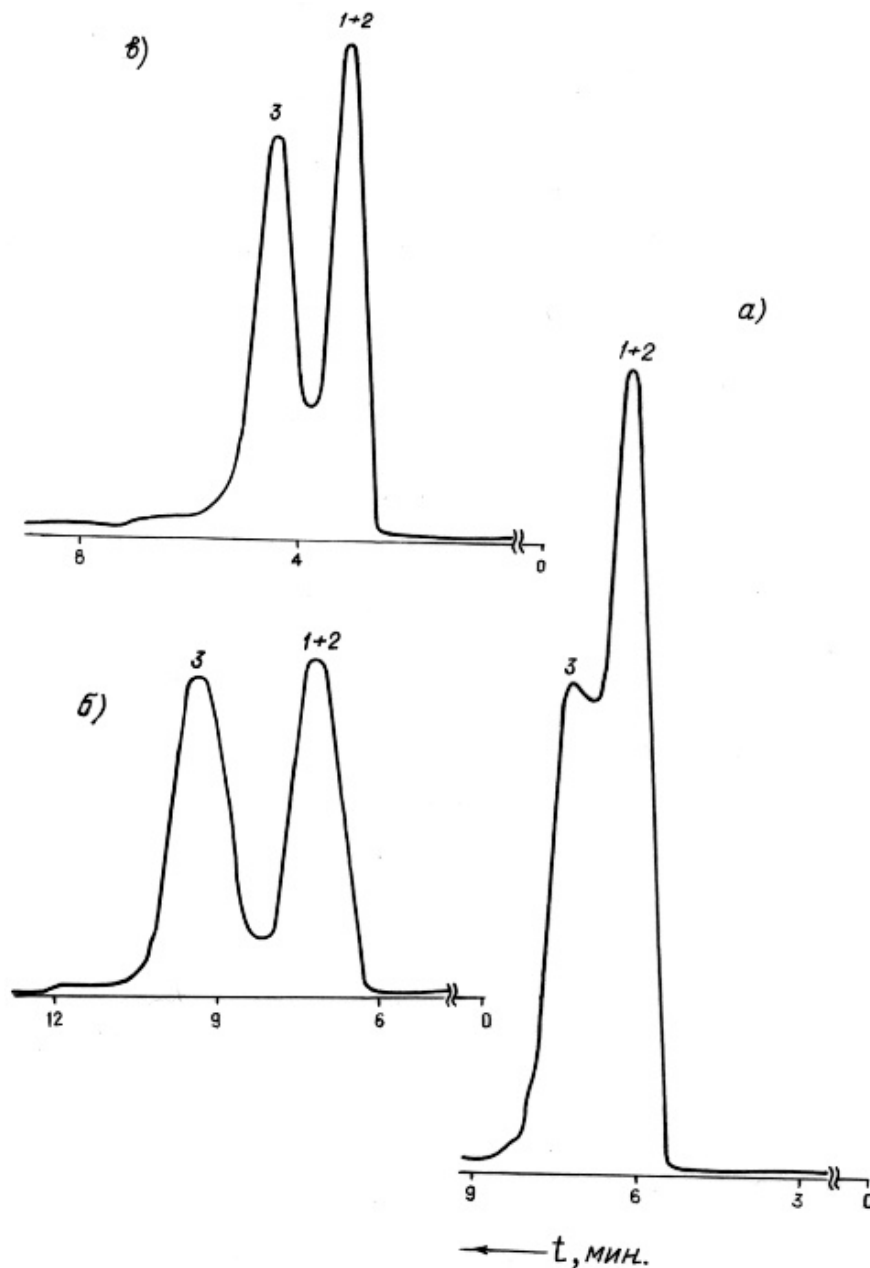
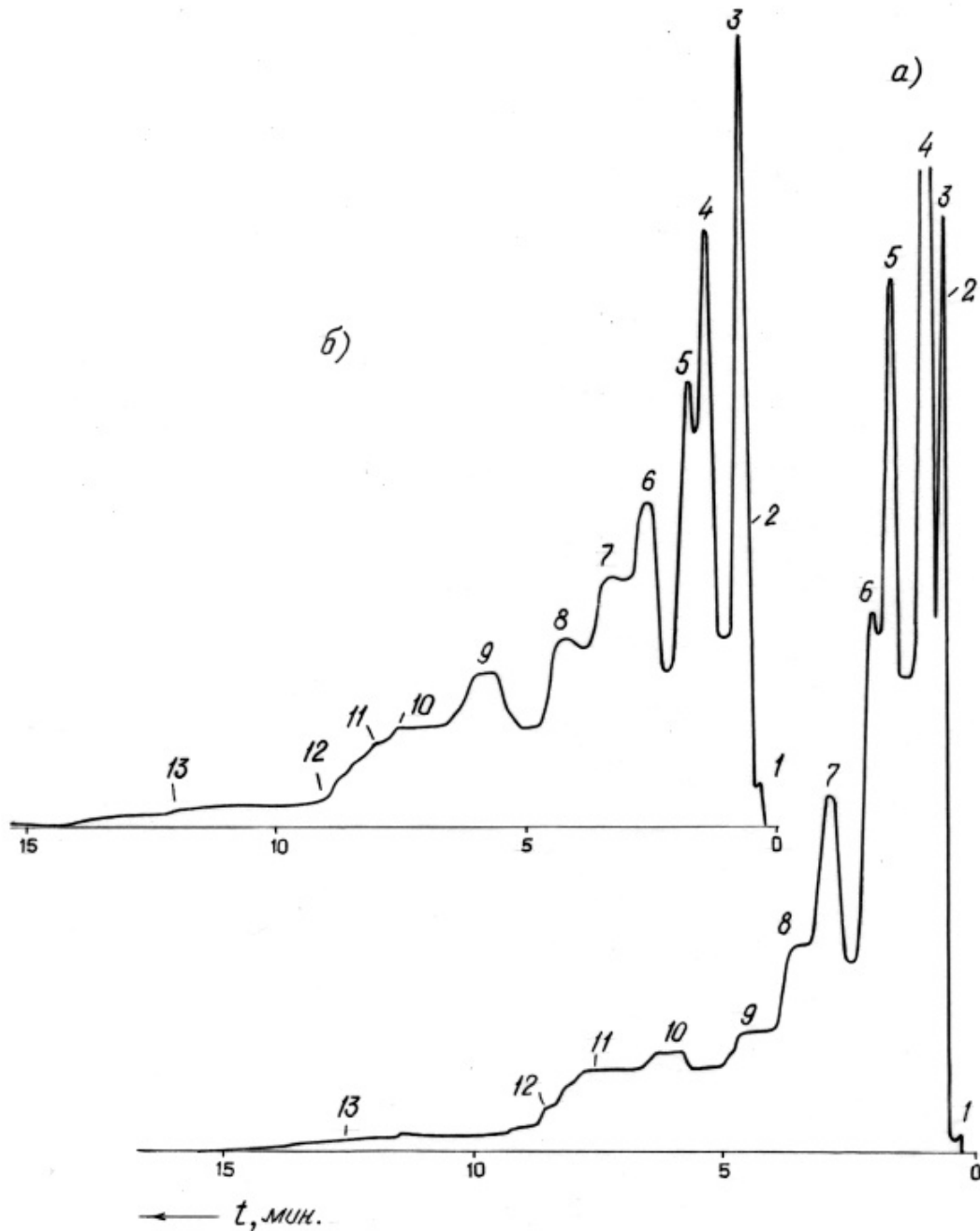


Рис. 5. Хроматограммы разделения смеси о-, м- и п-изомеров ксилола на диатомите ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки: а) 5% ($t=60^{\circ}\text{C}$); б) 10% ($t=45^{\circ}\text{C}$); в) 15% ($t=60^{\circ}\text{C}$); 1 – м-ксилол; 2 – п-ксилол; 3 – о-ксилол; скорость газа-носителя $v=40$ мл/мин.

В данной работе проведено также хроматографическое изучение диатомита до и после нанесения НЖФ с целью установления возможности использования для разделения компонентов некоторых легких фракций нефти и определения их индивидуального состава. Для этого были взяты отдельные легкие нефтяные фракции некоторых месторождений Грузии:

- фракция до 100°C норийской нефти;
- фракция до 100 и $100-150^{\circ}\text{C}$ сацхенисской нефти;
- фракция $50-150^{\circ}\text{C}$ самгорской нефти.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все исследуемые образцы разделяют компоненты легких фракций нефти, но лучшая картина разделения имеет место на образце ДПК-650 после нанесения оптимального количества (10%) НЖФ Карбовакс 400 при $t=50^{\circ}\text{C}$ (рис.6), а также после нанесения НЖФ 1,2,3-Три(β -цианэтокси)пропан при $t=40^{\circ}\text{C}$.



რის. 6. Хроматограммы фракций, выкипающих до 100 (а) и в интервале 100-150⁰С (б), нефти месторождения Сацхениси на диатомите ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки 10%:

а) 1 – н-пентан; 3 – н-гексан+н-гексен-1; 4 – н-гептан; 5 – бензол+толуол; 6 – н-октан; 9 – н-нонан; 10 – этилбензол + м-ксилол+п-ксилол; 12 – о-ксилол; 13 – н-декан; остальные пики не идентифицированы;
 б) 1 – н-гексан; 3 – н-гептан; 4 – бензол+толуол; 5 – н-октан; 8 – н-нонан; 9 – этилбензол+м-ксилол+п-ксилол; 11 – о-ксилол; 12 – кумол; 13 – н-декан; остальные пики не идентифицированы;

температура колонки $t=50^{\circ}\text{C}$; скорость газа-носителя $v=40$ мл/мин.

Таким образом, проведенное хроматографическое исследование показало, что тер-мохимически обработанный диатомит после нанесения оптимального количества каждой из использованных НЖФ может быть применен для анализа смесей, содержащих C_6 - C_{10} н-парафиновые и C_6 - C_9 ароматические углеводороды, а после нанесения НЖФ Карбовакс 400 и 1,2,3-Три(β-цианэтоксипропан – еще и для разделения изомеров ксилола и компонентов отдельных легких фракций нефти. Основываясь на полученные результаты, он может быть предложен в качестве твердого носителя в газо-жидкостной хроматографии.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тб.: Мецниереба, 1983, 266 с.
2. Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975, 200 с.
3. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978, 440 с.
4. Мдивнишвили О.М., Уридия Л.Я., Махарадзе Л.В. и др. Способ получения носителя на основе диатомита для газо-жидкостной хроматографии. Авт. св. № 1696998. 1991.
5. მდივნიშვილი ო., ურიდია ლ., მახარაძე ლ. საქ. მეცნ. აკ. მაცნე, ქიმიის სერია, 1994/95, ტ.20/21, № 1-4, გვ.122-125.
6. Ногаре С.Д., Джувейтт Р.С. Газо-жидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966, 471 с.
7. Лебеда Р., Лодыга А., Король А.Н. Ж.аналит. х., 1990, т.45, вып. 4, с.711-721.
8. Бондаренко С.В., Жукова А.И., Тарасевич Ю.И. Укр.хим.ж., 1980, т.46, № 4, с.370-377.
9. Тарасевич Ю.И. и др. Укр.хим.ж., 1989, т.55, №7, с.686-691.
10. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г. ДАН СССР, 1988, т.301, № 6, с.1401.
11. Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Пирцхალავა Н.В., Адолашвили М.Г. Изв. АН Грузии, сер.хим., 1991, т.17, № 2, с.87-92.

თერმოქიმიურად დამუშავებული დიატომიტის დაყოფითი უნარიანობა

კარინე ხაჩატურიანი, ლეილა მახარაძე
 თსუ კავკასიის ათვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ჩატარებულია თერმოქიმიურად დამუშავებული დიატომიტის (დპმ-650) საწყისი და უძრავი თხევადი ფაზებით (უთფ) დაფენილი ფორმების ქრომატო-გრაფიული კვლევა. დადგენილია დაყოფის ოპტიმალური პირობები. ნაჩვენებია, რომ დიატომიტი დპმ-650, დაფენილი უთფ კარბოვაქსი 400 და 1,2,3-ტრი(β-ციანეტოქსი)პროპანი გაჯენთვის ხარისხით 10%, შეიძლება იყოს გამოყენებული ისეთი ნარეგების დასაყოფად, რომლებიც შეიცავენ C₆-C₁₀ ნ-პარაფინულ და C₆-C₉ არომატულ ნახშირწყალბადებს, ქსილოლის ო-, მ- და პ-იზომერებს და აგრეთვე ნავთობის ცალკეულ მსუბუქ ფრაქციებს.

SEPARATION POWER OF THE THERMOCHEMICALLY TREATED DIATOMITE

Karine Khachaturian, Leila Makharadze
 TSU Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources

SUMMARY

Chromatographic investigations of initial and coated with stationary liquid phase (SLP) forms of thermochemically treated diatomites (DPM-650) have been carried out. The optimal separation conditions have been established. It has been shown that the diatomite DPM-650 coated with the SLP Carbovax 400 and 1,2,3-tri(β-cyanetoxi)propane (impregnation degree 10%) might be used for the separation of C₆-C₁₀ n-paraffin and C₆-C₉ aromatic hydrocarbon, o-, m-, p-xylene isomer containing mixtures and for the separation of light fraction of oil as well.

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА В ГЕТЕРОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В.Г.Цицишвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. И. Джавахишвили*

Предложенные модели систем с нано-частицами [1] сводятся к гетеродинамической модели, основной особенностью которой является немарковский характер стохастических изменений конфигурации ансамбля, приводящий к уравнениям баланса в дробных дифференциальных или интегральных операторах, имеющих представляемые в виде “дробных экспонент” решения, а также к характерным выражениям для спектральных плотностей автокорреляционных функций с явной зависимостью от частоты воздействия ω .

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса, в частности – изучение релаксационных процессов, является наиболее информативным методом исследования молекулярных движений в статистических системах, а также в системах с малым числом частиц, поскольку молекулярная динамика находит своё отражение в процессах спиновой динамики.

Вопрос о том, как гетеродинамизм влияет на спиновую динамику, был рассмотрен ранее [2] путём включения обобщенных операторов Кельвина в обобщенную матрицу восприимчивости. Было показано, что в рамках описания отклика линейной системы с помощью операторов дробного дифференцирования и интегрирования оказывает непосредственное влияние на спиновую динамику только в той степени, в которой значения автокорреляционных функций определяют вид уравнений движения компонент намагниченности. Единые уравнения для неполных средних произвольных спиновых операторов и для корреляционных функций для случайного процесса марковского характера в рамках метода случайных траекторий были получены еще в конце 1960-х годах Н.Н.Корстом [3], для рассматриваемой задачи необходимо провести аналогичное рассмотрение для гетеродинамической системы, в которой стохастическое изменение классических траекторий не описывается цепью Маркова.

Для полной в пространстве спиновых операторов данного ранга системы операторов \mathbf{S}^r справедлива система уравнений

$$d/dt \mathbf{S}^r = i \mathbf{b}_{rs} \mathbf{S}^s, \quad (1)$$

где коэффициенты $\mathbf{b}_{rs} = \mathbf{b}_{rs}[q(t)]$ являются функционалами случайных траекторий $q(t)$ и определяются разложением в ряд по операторам \mathbf{S}^r гамильтониана $\mathcal{H}(\mathbf{S}, q(t))$:

$$[\mathcal{H}, \mathbf{S}^r] = \mathbf{b}_{rs} \mathbf{S}^s. \quad (2)$$

Если умножить уравнения (1) слева на начальную матрицу плотности ρ_s^0 и провести операцию Sp_s , то получается система уравнений для ожидаемых значений спиновых операторов при данной реализации случайного процесса $q(t)$. Аналогично находится система уравнений для корреляционных функций, только вместо начальной матрицы плотности уравнения (1) следует умножить на оператор $\mathbf{S}^{r(0)}$. Формально обе полученные системы уравнений идентичны системе (1), только вместо операторов \mathbf{S}^r в них фигурируют векторы \mathbf{K}_r , компоненты которых представляют собой обычные числовые функции времени.

Для намагниченностей эти векторы определяются как

$$\mathbf{K}_r^{(S)}(t) = \text{Sp}_s(\rho_s^0 \mathbf{S}^r(t)), \quad \mathbf{K}_r^{(S)}(0) = \text{Sp}_s(\rho_s^0 \mathbf{S}^r(0)), \quad (3)$$

а для корреляционных функций – как

$$\mathbf{K}_r^{(C)}(t) = \text{Sp}_s(\mathbf{S}^r(0) \mathbf{S}^r(t)), \quad \mathbf{K}_r^{(C)}(0) = \text{Sp}_s \left| \mathbf{S}^r \right|^2 \delta_{r,s}. \quad (4)$$

Учёт гетеродинамизма вносит существенное различие в последующее усреднение векторов и по траекториям, то есть в вычисление соответствующих континуальных интегралов [4].

Если ожидаемое значение спинового оператора $\mathbf{K}_r^{(S)}$ при любой реализации случайного процесса не может быть связано с гетеродинамизмом, так как этот оператор “конструируется” умножением на начальную матрицу плотности, то вектора корреляционных функций $\mathbf{K}_r^{(c)}$ изначально получены как двухвременные, и гетеродинамизм обязательно должен быть учтён. Другими словами, не сама спиновая динамика, а корреляция в движении спиновых операторов непосредственно связана с неоднородностью движения, так как эта корреляция определяется значениями релаксационных параметров. Таким образом, для вычисления ожидаемых значений спиновых операторов и в случае гетеродинамической системы можно непосредственно использовать полученные в классических работах 1960-х годов и хорошо известные уравнения для неполных средних спиновых операторов.

Для корреляционных функций вводимая обычно матрица развития $\mathcal{R}(t, t_0)$ определяется как

$$\mathbf{K}_r(t) = \mathcal{R}(t, t_0) \mathbf{K}_r(t_0), \quad (5)$$

а её неполные средние при фиксированных начале $q(0)$ и конце $q(t)$ траектории $\langle \mathcal{R}(t, t_0) \rangle_{q(t), q(0)}$ для корреляционных функций будут зависеть обобщенной координаты \mathbf{Q} описывающей изменения динамических характеристик. Однако очевидно, что полное среднее по случайным траекториям от величин \mathbf{K}_r не может явно зависеть от \mathbf{Q} и в случае корреляционных функций, так что

$$\langle \mathbf{K}_r \rangle = [\langle \mathcal{R}(\mathbf{Q}, t, t_0) \rangle]_0 \langle \mathbf{K}(0) \rangle, \quad (6)$$

где угловые скобки обозначают полное усреднение по траекториям, а $[\dots]_0$ – операцию исключения переменной \mathbf{Q} в явном виде.

Разделение временных и координатных переменных для матрицы развития можно записать для её неполного среднего:

$$\mathcal{R}(\mathbf{Q}, t, t_0)_{q(t), q(0)} = T(\mathbf{Q}, t, t_0) L(q(t), q(0)). \quad (7)$$

Допуская, что соблюдаются условия стационарности, и принимая $t_0=0$, получаем:

$$[\langle \mathcal{R}(\mathbf{Q}, t) \rangle]_0 = [T(\mathbf{Q}, t)] \int dq(t) dq(0) L(q(t), q(0)) P(q(0)), \quad (8)$$

где $P(q(0))$ – равновесная функция распределения начальных условий. Согласно (8), зависимость от времени среднего по траекториям матрицы развития, а, следовательно, и $\langle \mathbf{K} \rangle$, полностью определяется функцией $T(\mathbf{Q}, t)$. Для этой функции, в соответствии с результатами, полученными в [3], справедливо уравнение

$$\partial/\partial t T(\mathbf{Q}, t) = -T(\mathbf{Q}, t)/\tau, \quad (9)$$

где τ в рассматриваемом случае (для корреляционных функций) является временем корреляции и может быть введено и определено в модели стохастического движения без учёта гетеродинамизма, то есть когда $[T(\mathbf{Q}, t)]_0 = T(0, t)$ и корреляционные функции экспоненциальны. Преобразование Фурье над уравнением (9) определит приведённые спектральные плотности корреляционных функций “классического” вида $J(\omega) = 2\tau/[1 + (\omega\tau)^2]$.

Исключение переменной \mathbf{Q} как показано в [1], приводит к функции $[T(\mathbf{Q}, t)]_0 = T(t)$, удовлетворяющей уравнению

$$(\tau_c D)^\beta [T(t) - T(0)] = -T(t), \quad (10)$$

где τ_c – эффективное время корреляции, присущее гетеродинамической системе, D – масштаб частоты, β – дробный параметр.

Таким образом, уравнение (10) есть адекватная учёту гетеродинамизма модификация уравнений для корреляционных функций. Эта модификация действует только относительно временного множителя, так как координатный в любом случае удовлетворяет уравнению Корста для неполного среднего матрицы развития после исключения времени, только следует принимать во внимание, что в

рассматриваемом случае исключение времени является двухстадийной математической процедурой. Физически эти две стадии соответствуют масштабам «памяти о взаимодействии» [5] и памяти о конфигурации ансамбля.

На основании полученных результатов можно сделать некоторые выводы относительно возможностей проявления гетеродинамизма в спиновой динамике.

Показано, что ожидаемые значения спиновых операторов не связаны с неоднородностью молекулярного движения, то есть с проявлением гетеродинамизма. На первый взгляд, такое положение вещей может относиться к спиновой динамике в целом. В частности, когда для её описания допустимо применение уравнений Блоха, это означает, что и для гетеродинамической системы эти уравнения остаются справедливыми, изменяются лишь величины времён T_1 и T_2 – продольной (спин-решеточной) и поперечной (спин-спиновой) релаксации. Именно такая картина явлений считается адекватной при использовании спектров времён корреляции для объяснения и описания эффектов уменьшения T_2 по сравнению с T_1 при малых временах корреляции (быстрых молекулярных движениях), когда эти величины должны быть одинаковыми.

Однако, подобный подход в общем случае не может быть справедливым, поскольку значения спектральных плотностей входят в системы уравнений типа (1) в качестве коэффициентов, и могут определять математическую структуру их решений. Это не противоречит результатам “классической” работы Т.Н.Хазановича [6] об универсальности применения “стандартной” формулы для времени спин-решеточной релаксации, поскольку молекулярные движения в этом теоретическом исследовании моделировались марковским случайным процессом.

Можно прогнозировать, что процессы затухания индуцированной радиочастотным импульсом поперечной намагниченности, связанные с процессом спин-спиновой релаксации, будут существенно зависеть от проявления гетеродинамизма, так как форма спада свободной прецессии определяется характером корреляционной функции флуктуирующих локальных полей на спине [7], а эти флуктуации определяются характером молекулярного движения. Вклад в спиновую динамику, связанный со спин-решеточными взаимодействиями, будет менее чувствителен к гетеродинамизму молекул, разве что в случае “предельного сужения” возможно проявление частотной зависимости.

Специфика спиновой релаксации в гетеродинамических системах определяется спектральной плотностью, формально записанной в комплексном виде:

$$0.5 J(\omega) = \{s(\omega\tau_c)^\beta \omega^{-1} + i\tau_c[1 + c(\omega\tau_c)^\beta]\} / [1 + 2c(\omega\tau_c)^\beta + (\omega\tau_c)^{2\beta}], \quad (11)$$

где $s=\sin(\pi\beta/2)$, $c=\cos(\pi\beta/2)$, действительная часть $\text{Re}J(\omega)$ описывает L–систему, мнимая часть $\text{Im}J(\omega)$ – S–систему. Спин-спиновая релаксация в основном определяется спектральной плотностью на нулевой частоте $J(0)$, и для S–систем такой предельный переход можно произвести непосредственно; при малых эффективных временах корреляции (в случае “предельного сужения”, когда $\omega\tau_c \ll 1$) $J(0) \sim 2\tau_c$.

Для L–систем $J(\omega)$ сингулярна при $\omega \rightarrow 0$, и такую спектральную плотность невозможно непосредственно использовать в известных выражениях для релаксационных параметров, содержащих $J(0)$. Если принять, что форма линии резонансного поглощения близка к лоренцевой настолько, что можно ввести эффективное T_2 (характерное время спада индуцированной резонансным импульсом поперечной намагниченности), то для описания релаксации нужно принимать во внимание только те спектральные компоненты локального поля, которые оказывают достаточно “длительное” воздействие на спин. Очевидно, что время воздействия одного спина на другой увеличивается с ростом времени спин-спиновой релаксации. На языке частот это соображение означает, что средний квадрат локального поля определяется не $J(0)$, а интегралом спектральной плотности в интервале порядка ширины линии поглощения, что приводит к неявному выражению для T_2 [8], и взаимосвязь между этим релаксационным параметром и эффективным временем корреляции в аналитическом виде можно записать только в предельных случаях “узких” ($\omega\tau_c \ll 1$) или “широких” ($\omega\tau_c \gg 1$) линий поглощения.

В случае времен корреляции, не превышающих времен спин-спиновой релаксации, хорошим приближением является эффективная спектральная плотность на нулевой частоте вида

$$J_c(0) = (2sC^{\beta-1}\tau_c^\beta/\beta)^{1/(2-\beta)}, \quad (12)$$

где C – константа взаимодействия, благодаря которому происходит процесс релаксации. Для скорости спин-спиновой релаксации гетеродинамической системы с помощью (12) можно записать следующее общее выражение:

$$T_2^{-1} = J_c(0) + a_{21} J(\omega) + a_{22} J(2\omega), \quad (13)$$

где коэффициенты и известным образом зависят от механизма релаксации. Выражение (13) применимо и к эффективным скоростям спин-спиновой релаксации в случае неэкспоненциального спада свободной индукции, который будет рассмотрен отдельно. Аналогичное (13) выражение можно записать и для скорости спин-решеточной релаксации гетеродинамической системы:

$$T_1^{-1} = a_{11} J(\omega) + a_{12} J(2\omega), \quad (14)$$

оно обеспечивает описание частотной зависимости при любых временах корреляции.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г.Цицишвили. Модель статистической системы с нано-частицами. Сообщения НАН Грузии, 2011, т. 37, № 1-2, с. 83-86.
2. В.Г.Цицишвили. О спин-решеточной релаксации в полимерах. Сообщения АН СССР, 1977, т. 85, № 2, с. 337-340.
3. N.N.Korst. Relaxation in the spin system induced by stochastic disturbance. Physica, 1969, v. 42, p. 31-40.
4. Р.Фейнман, А.Хибс. Квантовая механика и интегралы по траекториям. Москва: «Мир», 1968, 382 с.
5. И.В.Александров, Т.Н.Хазанович. Метод случайных траекторий в теории магнитной релаксации. В кн. «Теоретические проблемы химической физики», Москва: «Наука», 1982, с. 290-307.
6. Т.Н.Хазанович. Доказательство применимости стандартной формулы для времени спин-решеточной релаксации в сильных полях при медленных молекулярных движениях. В сб. «Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела». Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985, с. 49-51.
7. P.W.Anderson, P.R.Weiss. Exchange narrowing in paramagnetic resonance. Rev. Mod. Phys., 1953, v. 25, p. 269-276.
8. А.Лёше. Ядерная индукция. Москва: ИЛ, 1963, с. 295-296.

სპინური დინამიკა ჰეტეროდინამიურ სისტემებში

ვლადიმერ ციციშვილი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

სპინური დინამიკა ჰეტეროდინამიურ სისტემებში განხილულია არამარკოვისური კორელაციური ფუნქციებისა და მათი სპექტრალური სიმკვრივების საფუძველზე. სპინ-სპინური რელაქსაციის აღწერისთვის შემოთავაზებულია ეფექტური სპექტრალური სიმკვრივე ნულოვან სიხშირეზე.

SPIN DYNAMICS IN HETERODYNAMICAL SYSTEMS

Vladimer Tsitsishvili

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Spin dynamics in heterodynamical systems have been considered on the base of non-marcovian correlation functions and their spectral dencities. Effective spectral dencity at zero frequency is proposed for description of spin-spin relaxation.

MATHEMATICAL CHEMISTRY

QUANTUM-CHEMICAL AND MATHEMATIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR OXIDATION-REDUCTION REARRANGEMENT IN CARBOHYDRATES

K.T.Kupatadze, T.E.Lobzhanidze*, M.I.Gvertsiteli*

*Faculty of Life Sciences, Ilia Chavchavadze State University***Faculty of Exact and Natural Sciences, Iv.Javakhishvili Tbilisi State University*

Within the scope of quantum chemistry (AM1-method) and mathematic chemistry (ANB-matrices method) Investigation of intermolecular oxidation-reduction rearrangement of carbohydrates (on the basis of model reaction) has been carried out. The details of this processed are revealed.

Keywords: Intermolecular oxidation-reduction rearrangement; AM1-method; ANB-matrices method

Theoretical investigations of the “classical” Krebs cycle had been carried out previously within the scope of quantum chemistry and algebraic chemistry [1,2].

The alternative course of formation of organic acids in organism by intermolecular oxidation-reduction rearrangement of carbohydrates was supposed by Prof. R. Gakhokidze (Gakhokidze’s rearrangement) [3,4]. The general scheme can be presented as (Fig. 1):

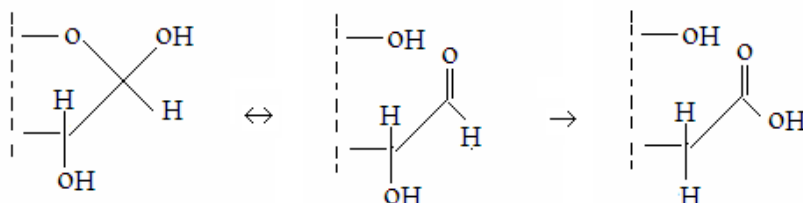


Fig. 1. Intermolecular oxidation-reduction rearrangement of carbohydrates

The rearrangement was carried out in D₂O on model substance – 3 - hydroxi-2- methylpropanal. 2-methylpropionic acid was obtained as a result of the rearrangement (it doesn’t contain D). This proved that the mechanism of this rearrangement is intermolecular [5]. The model reaction has a form (Fig. 2):

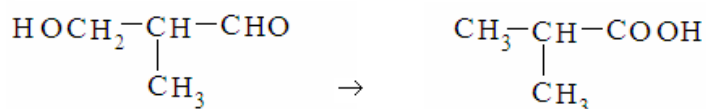


Fig. 2. Model reaction of rearrangement

Semi-empirical quantum-chemical method AM1 is widely used for investigation of complex molecules[6]. Previous calculations proved the efficiency of AM1 for investigation of transformations of great number of organic acid bioorganic systems [7].

Rearrangement (Fig. 2) has been investigated within the scope of AM1-method. The most stable conformations were choused for reagent, transition state and product. The scheme of this process is brought below (Fig. 3):

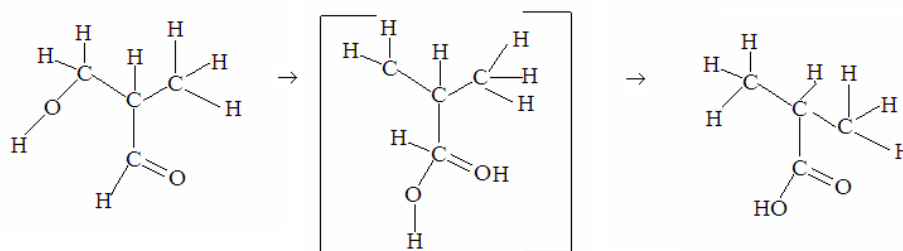


Fig. 3. The scheme of the rearrangement with the most stable conformations

Calculations show that the enthalpy of formation of 3-hydroxi-2-methylpropanal is equal to -412,1 kJ/mol, enthalpy of formation of transition state is equal to -203,6 kJ/mol, enthalpy of formation of 2-

methylpropanoic acid is equal to -448,9 kJ/ mol. So, the enthalpy of activation is equal to $\Delta H^\ddagger = 208,5$ kJ/ mol; the enthalpy of the reaction is equal to $\Delta H_f = -36, 8$ kJ/ mol.

Therefore this arrangement is exothermic process and proceeds with intermolecular mechanism.

The model reaction (Fig. 2) was investigated using the ANB*-matrices method of [8,9] algebraic chemistry. The ANB-matrice falls into the type of modified contiguity matrices of molecular graphs. For an arbitrary XYV molecule the ANB-matrix has the form:

$$\begin{vmatrix} Z_x & \Delta_{xy} & \Delta_{xv} \\ \Delta_{xy} & Z_y & \Delta_{yv} \\ \Delta_{xv} & \Delta_{yv} & Z_v \end{vmatrix} \quad (1)$$

where Z_x, Z_y, Z_v are the atomic numbers of the chemical elements X,Y,V; $\Delta_{xy}, \Delta_{yv}, \Delta_{xy}$ represent the multiplicities of the chemical bonds between X and Y, Y and V, and X and V.

The reaction (2) in the form of ANB-matrices is presented below:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 8 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 6 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 6 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 8 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad (2)$$

Consider the expression:

$$\Delta_{ir} = \Delta_f - \Delta_i \quad (3)$$

where Δ_i is the value of the determinant of the ANB-matrix for the initial compound, Δ_f is the determinant for the final compounds and Δ_r is the charge in the determinant value during the reaction. The calculations

* Abbreviation ANB means - Atomical number ~ Bonds.

show that $\Delta_i > 0$. If we consider the value of the determinant of the ANB-matrix as a “parameter of complexity”^{*} of the system, we conclude that the complexity of the system during this reaction decreases.

Quantum chemical calculations show, that the model reaction of arrangement (Fig. 2) is exothermic and proceeds with intermolecular mechanism.

If we consider the value of the determinant of the ANB-matrix as a “parameter of complexity” of the system, we can conclude that the complexity of the system during this rearrangement decreases.

The authors would like to express their appreciation to Prof. R. Gakhokidze and Prof. J. Kereselidze for helpful discussions.

ლიტერატურა - REFERENCES –ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gakhokidze, M. Gverdtsiteli, and A. Gakhokidze, “Biogenesis of Organic Acids from the Point of View of Algebraic Chemistry”, (Tbilisi, Tbilisi University Press, 1998).
2. E. N. Tsaguria, A. R. Gakhokidze, and M. I. Gverdtsiteli, “Theoretical Investigation of the Krebs Cycle within the Scope of quantum Chemistry and algebraic Chemistry”, Journal of Biological Physics and Chemistry. **3**, 93 (2003).
3. R. A. Gakhokidze, “Acidic Convection of Hydroxy Aldehydes, Hydroxyketones and Aldoses”, Journal of General Chemistry, **46**, 1620 (1976) (in Russian).
4. R. A. Gakhokidze, “Intramolecular Rearrangement of 3,4,6-Tri-O-methyl-D-mannopyranose”, Bulletin Georg. Acad. Sci, **83**, 601 (1978) (in Russian).
5. R. A. Gakhokidze, “On the Mechanism of Acidic Rearrangement of Carbohydrates”, Doklady AN SSSR, **265**, 625 (1982) (in Russian).
6. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E.F. Heuly and J. J. P. Stewart, “AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model”, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902 (1985).
7. Z. V. Pachulia and J.A. Kereselidze, “Quantum-chemical Study of the Hydration Process of Fumaric acid”, Journal of Biological Physics and Chemistry **2**, 56 (2002).
8. P. R. Rourvay, “Chemical Application of Topology and Graph Theory”, eds. A.T. Balaban, (Amsterdam: Pergamon Press 1983).
9. M. Gverdtsiteli, G. Gamziani and I. Gverdtsiteli, “The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications”, (Tbilisi, Tbilisi University Press 1998).

კვანტურ-ქიმიური და მათემატიკურ-ქიმიური კვლევები ნახშირწყლებში ქანგვა-აღდგენითი შიდამოლეკულური გადაჯგუფებისა

ქეთევან კუპატაძე, თეა ლობჯანიძე*, მიხეილ გვერდციტიელი*
ილია ჭავჭავაძის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

კვანტურ-ქიმიური და მათემატიკურ-ქიმიური მატრიცების მეთოდების ფარგლებში შესწავლილი იქნა ქანგვა-აღდგენითი შიდამოლეკულური გადაჯგუფება ნახშირწყლებში.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В УГЛЕВОДАХ

К.Г.Купатадзе, Т. Э.Лобжанидзе*, М.И.Гвердцители*
Тбилисский Государственный Университет им. Ил. Чавчавадзе
*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В рамках квантовой химии (AM1-метод) и математической химии (метод ANB- матриц) было проведено исследование окислительно-восстановительной межмолекулярной перегруппировки в углеводах.

* In mathematic chemistry that number which shows the specific character of the chemical bond distribution in molecule, is called the “parameter of complexity”. In the ANB-matrices method it is proportional to the value of the determinant of the corresponding ANB-matrix.

კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია

ჰექსამეთილენტეტრამინთან (ჰმტა) ლითონთა ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთები

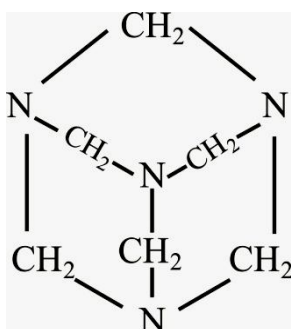
მაია ცინცაძე, აივანგო მამულაშვილი, რევაზ კლდიაშვილი, ეკა თოფურია, თამარ ტუსიაშვილი, გივი ცინცაძე, ილია გველესიანი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

სინთეზირებულია Mg, Ca, Sr, Co(II), Ni(II), Zn და Cd-ის ჰექსამეთილენტეტრამინთან ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთები. შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები. სინთეზირებული ნივთიერებების შედგენილობა დადგენილია ელემენტური ანალიზით, ხოლო მათი ინდივიდუალობა ლღობის ტემპერატურების გაზომვით და რენტგენოგრაფიული მეთოდით.

უკანასკნელ დროს დიდი ყურადღება ეთმობა მედიცინაში ბიოლოგიურად აქტიური ლიგანდების შემცველ ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების გამოყენებას. ერთ-ერთ ასეთ ლიგანდს წარმოადგენს ჰექსამეთილენტეტრამინი (ჰმტა). იგი მედიცინაში გამოიყენება საშარდე გზების, მენინგიტის, ენცეფალიტის, რევმატიზმის და სხვა დაავადებათა სამკურნალოდ.

თავისუფალი სახის ჰმტა არსებობს თეთრი ფერის ფხვნილის ან უფერო კრისტალების სახით. მაღალ ტემპერატურაზე გაცხელებისას გათხევადების გარეშე გადადის აირად მდგომარეობაში. ჰმტა-ის წყალხსნარი ხასიათდება სუსტი ფუძე თვისებებით [1].

ჰექსამეთილენტეტრამინის მოლეკულა შეიცავს ოთხ პოტენციურად ელექტრონოდონორულ აზოტის ატომს, რომლებიც ტეტრაედრის წვერობშია განლაგებული. ამიტომ კომპლექსწარმოქმნის დროს იგი ამჟღავნებს, როგორც მონო, ისე პოლიდენტატური ლიგანდის თვისებებს.



ჰექსამეთილენტეტრამინის (ჰმტა) მოლეკულა

რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევების შედეგად ცნობილია [2,3] ჰმტა-ის მოლეკულაში ატომთაშორისი მანძილების და ვალენტური კუთხეების მნიშვნელობები: C - N 1,47Å; C - H 1,088Å; <N - C - N 116,6°; <C - N - N 107,2°.

ჩვენს მიერ სინთეზირებულია ზოგიერთი s და d - ლითონთა Ca, Sr, Co(II), Ni(II) და Zn-ის ჰმტა-თან ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთები.

სინთეზისთვის ვიყენებდით შესაბამის ლითონთა ნიტრატებს მარკით „ჩ.დ.ა.“, რომლებსაც ვასუფთავებდით გადაკრისტალებით (წყალხსნარებიდან) და ჰექსამეთილენტეტრამინს. Ca, Sr, Co(II), Ni(II) და Zn-ის ნიტრატულ კოორდინაციულ ნაერთებს ჰმტა-თან ვღებულობდით წყალხსნარებიდან. ამისათვის შესაბამისი მარილების წყალხსნარებს ვუმატებდით ჰმტა-ს მოლური თანაფარდობით: M(NO₃)₂:L=1:1, ან 1:2 (L-ჰმტა). ხსნარს ვადულებდით 10–15 წთ (ნალექის სრული გამოყოფის მიზნით). ნალექები გამოიყოფოდა მყისიერად ან რამოდენიმე დღის

დაყოვნების შემდეგ. გამოყოფილ ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით წყლით, ეთილის სპირტით და ვაშრობდით ექსიკატორში CaCl₂ თანაობისას.

Ca, Sr, Co(II), Ni(II) და Zn-ის ჰმტა-თან კოორდინაციული ნაერთები თეთრი ფერის ფხვნილისებრი ნივთიერებებია. Co(II)-ის ვარდისფერი, ხოლო Ni(II)-ის – მწვანე ფერის წვრილი კრისტალებია. ყველა მიღებული კოორდინაციული ნაერთი მდგრადია ჰაერზე, იხსნება წყალში, ეთილის სპირტში, დიმეთილსულფოქსიდსა და დიმეთილფორმამიდში.

სინთეზირებული ნაერთების შედგენილობა და ინდივიდუალობა დადგენილია მიკროელემენტური ანალიზით, ლღობის ტემპერატურის გაზომვით და რენტგენოგრაფიული მეთოდით. როგორც აღნიშნულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების რენტგენოგრამები ხასიათდებიან ინდივიდუალური ფარდობითი ინტენსივობებით (I) და სიბრტყეთაშორისი მანძილებით (d, Å), რაც ადასტურებს ამ ნაერთების ინდივიდუალობას. ელემენტური ანალიზის შედეგები მოცემულია ცხრ. 1-ში.

ჰმტა-ის და NO₃ - ჯგუფების ლითონებთან კოორდინირების განსაზღვრის მიზნით შესწავლილია მიღებული კოორდინაციული ნივთიერებების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები. სპექტრების ჩაწერა ხდებოდა UR-20 და Specord M-80 სპექტროფოტომეტრებით 400–4000 სმ⁻¹ უბანში (ვაზელინში გასრესის მეთოდით).

კომპლექსნაერთების ინფრაწითელ სპექტრებში 400 სმ^{-1} ახლოს გამოვლენილია **ჰმტა**-სთვის დამახასიათებელი რხევის სიხშირეები. ნაპოვნი რხევის სიხშირეების მიკუთვნება მოვახდინეთ **ჰმტა**-ის ინფრაწითელი სპექტრების გამოთვლის მიხედვით [4].

ცხრილი 1. ლითონთა ნიტრატების ჰმტა-თან კოორდინაციული ნაერთების ელემენტური ანალიზის შედეგები და ლობის ტემპერატურები

№	ნაერთები	Mr	განსაზღვრული %				გამოთვლილი %				ლობ. T°C
			M	N	C	H	M	N	C	H	
1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	624,61	6,23	22,60	23,22	7,22	6,42	22,42	23,08	7,10	204-206
2	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	672,15	13,16	20,76	21,69	6,47	13,04	20,84	21,44	6,60	180
3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	643,46	9,09	21,76	22,49	6,92	9,16	21,77	22,40	6,89	180-182
4	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	643,22	8,92	21,81	22,68	6,82	9,12	21,78	22,41	6,90	191-193
5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	679,92	9,84	21,99	22,21	6,92	10,06	21,55	22,18	6,82	138-140

შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლის შედეგები მოცემულია ცხრილში 2.

ინფრაწითელი სპექტრების დეტალურმა გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ **ჰმტა**-ის მოლეკულები ლითონების ატომთან კოორდინაციულ ბმებს არ წარმოქმნიან. ცხრილიდან 3 ჩანს, რომ C_6N_4 – ჩონჩხის და მეთილის ჯგუფების ყველა ვალენტური და დეფორმაციული რხევის სიხშირეები კოორდინაციული ნაერთებისა და თავისუფალი კრისტალური **ჰმტა**-ის ინფრაწითელ სპექტრებში ემთხვევა ერთმანეთს.

ცნობილია [5], რომ **ჰმტა**-ის მოლეკულების მიერ ბმის წარმოქმნა ამცირებს F_2 – სიმეტრიას, ასევე ცნობილია [5], რომ **ჰმტა**-ის მოლეკულების მხოლოდ H-ბმების წარმოქმნაში მონაწილეობა არ იწვევს სიმეტრიის მკვეთრ ცვლილებებს. ამიტომ **ჰმტა**-ის სპექტრი კოორდინაციულ ნაერთებში ხასიათდება იგივე სიხშირეებით რომელიც დამახასიათებელია **ჰმტა**-ის თავისუფალი მოლეკულებისათვის.

კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზი წყლის მოლეკულების რხევის უბანში გვიჩვენებს, რომ ორი სახის კრისტალოგრაფულად არაექვივალენტური წყლის მოლეკულების დეფორმაციული რხევის $\delta(\text{H}_2\text{O})$ უბანში შეინიშნება შთანთქმის ორი ზოლი. პირველი ზოლის მაქსიმუმი მდებარებს $1578\text{-}1664 \text{ სმ}^{-1}$, ხოლო მეორე ზოლის მაქსიმუმი კი $1688\text{-}1700 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში (ცხრილი 4).

ცხრილი 2. მტა-(L)-ის და ჰმტა-თან ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში ნაპოვნი ტალღური სიხშირეების (სმ^{-1}) მაქსიმუმები (L)

1. L 424, 448, 504, 605, 680, 700, 812, 825, 836, 936, 1010, 1132, 1190, 1232, 1278, 1366, 1448, 1465, 1488, 1526, 1546, 1578, 1591, 1628, 1642, 1654, 1674, 1686, 1718, 1747, 1785, 1830, 1872, 1947, 2018, 2018, 2112, 2147, 2190, 2480, 2656, 2696, 2748, 2856, 2888, 2976, 3328, 3464.
2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 406, 438, 464, 502, 515, 535, 566, 691, 602, 680, 770, 1105, 1122, 1132, 1149, 1158, 1172, 1188, 1199, 1260, 1222, 1232, 1238, 1259, 1266, 1488, 1507, 1520, 1538, 1571, 1598, 1616, 1635, 1650, 1670, 1680, 1699, 1718, 1732, 1748, 1770, 1794, 1808, 1827, 1843, 1866, 1886, 1890, 1918, 1942, 1968, 1994, 2018, 2053, 2060, 2116, 2152, 3064, 3200, 3440, 3600(ფ).
3. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 409, 416, 429, 438, 442, 458, 464, 470, 477, 481, 490, 502, 512, 522, 531, 538, 545, 554, 572, 592, 608, 644, 654, 666, 678, 765, 810, 1002, 1100, 1130, 1150, 1196, 1204, 1230, 1240, 1280, 1290, 1316, 1336, 1360, 1372, 1386, 1396, 1405, 1118, 1434, 1446, 1456, 1464, 1472, 1480, 1496, 1505, 1520, 1528, 1528, 1533, 1539, 1555, 1568, 1574, 1590, 1606, 1616, 1636, 1646, 1668, 1682, 1696, 1716, 1732, 1746, 1768, 1792, 1808, 1826, 1844, 1866, 1944, 2948, 2968, 3048, 3076, 3166, 3260, 3425, 3600(ფ).

4. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 400, 406, 419, 432, 442, 453, 464, 470, 478, 486, 496, 507, 520, 528, 539, 560, 576, 582, 588, 598, 612, 624, 668, 764, 806, 816, 822, 838, 847, 862, 872, 881, 896, 908, 916, 934, 1002, 1012, 1018, 1034, 1040, 1048, 1054, 1062, 1082, 1105. 1122, 1132, 1144, 1158, 1172, 1178, 1188, 1199, 1210, 1222, 1232, 1238, 1259, 1266, 1279, 1288, 1296, 1305, 1318, 1330, 1344, 1359, 1364. 1405, 1411, 1418, 1447, 1452, 1461, 1468, 1478, 1485, 1494, 1501, 1510, 1517, 1532, 1549, 1553, 1561, 1579, 1604, 1616, 1635, 1654, 1669, 1683, 1694, 1920, 2016, 2064, 2156, 3200. 3400, 3592, 3600(ფ).
5. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 404, 416, 422, 435, 445, 458, 470, 486, 499, 512, 520, 525, 536, 546, 563, 571, 582, 600, 620, 632, 648, 666, 760, 860, 910, 1072, 1142, 1166, 1250, 1284, 1300, 1316, 1336, 1348, 1360, 1372, 1394, 1418, 1434, 1446, 1456, 1460, 1472, 1488, 1494, 1506, 1517, 1533, 1539, 1557, 1568, 1574, 1587, 1605, 1616, 1622, 1635, 1645, 1661, 1670, 1682, 1696, 1715, 1731, 1747, 1770, 1790, 1808, 1824, 1843, 1866, 3260, 3392, 3416, 3500, 3600(ფ).
6. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 440, 458, 476, 488, 506, 536, 554, 572, 590, 662, 680, 760, 810, 1010, 1220, 1380, 1436, 1456, 1494, 1508, 1522, 1532, 1.560, 1570, 1580, 1620, 1634, 1650, 1682, 1698, 1716, 1732, 1742, 1770, 1792, 1802, 1826, 184-1, 1868, 1884, 1902, 1916, 1928, 1952, 3072, 3200, 3440, 3600(ფ).

ცხრილი 3. ჰმტა-სთან ლითონთა ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელ სპექტრებში ჰმტა-ის მოლეკულის რხევითი სისშირეები

№	ნაერთები	F_2						
		ν ჯაჭვი		δ ჯაჭვი		$\rho(\text{H}_2\text{O})$	$\nu_{\text{L}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{L}}(\text{CH}_2)$
		ν_2	ν_{10}	ν_7	ν_8			
1	L (კრისტ.)	1004	1238	511	672	812	1385	1472
2	L კრისტ. (ჩვენი მონაცემები)	1010	1232	504	680	812	1366	1448 1465 1488
4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	—	1232	515	680	770	1266	1488
5	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1002	1230	512	678	810	1386	1472
6	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1002	1232	507	668	816	1364	1478
7	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1072	1250	512	666	860	1394	1472
8	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1010	1220	506	680	810	1380	1456

ცხრილი 4. ლითონთა ჰმტა-სთან ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელ სპექტრებში წყლის მოლეკულების რხევითი სისშირეები (ფ-ფართო)

№	ნაერთები	HOH ...	HOH ...	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu_{\text{L}}(\text{H}_2\text{O})$
		... N(ჰმტა)	... NO_3		
$\nu(\text{OH})$					
1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3064 3200	3440 3600 (ფ)	<u>1635</u> 1680	770 680
2	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3076 3166	3424 3600 (ფ)	1636 1682 <u>1696</u>	765 666
3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3200	3392 3600 (ფ)	1635 1683 1694	764 624
4	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3260	3500 3600(ფ)	1635 1682 1696	760 666
5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3072 3200	3440 3600 (ფ)	<u>1634</u> <u>1682</u>	760 662

სპექტრებში OH-ვალენტური რხევის უბანში შეინიშნება სამ-სამი ზოლი 3030-3200, 3340-3400 და 3400-3600 cm^{-1} უბანში. პირველი მათგანი მიეკუთვნება H-ბმებით დაკავშირებულ H - OH - N (ჰმტა) ტიპის წყლის მოლეკულების ვალენტურ რხევებს.

3390-3600 cm^{-1} მაქსიმუმი შეიძლება მიეკუთვნებოდეს გარესფერული წყლის მოლეკულების OH ბმების სიხშირეებს, რომლებიც მონაწილეობენ NO_3^- -თან H-ბმებში.

ამ ორი სახის წყლის მოლეკულას კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელ სპექტრებში შეესაბამება შთანთქმის ორი ზოლი $\sim 732-770$ და $624-666$ cm^{-1} უბანში (ცხრ. 3), რომელიც პასუხობს არაბრტყელ დეფორმაციულ რხევებს $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$.

კალციუმის, სტრონციუმის, კობალტ (II)-ის, ნიკელ (II)-ის და თუთიის ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელ სპექტრებში ჩნდება ზოლები რამდენჯერმე გახლეჩილი ზოლების სახით. ასეთივე სიტუაცია შეინიშნება ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების სპექტრებშიც. ამიტომ შეიძლება გაგაკეთოთ დასკვნა, რომ ზოლების გახლეჩა ხდება არა კოორდინირებული NO_3^- იონების ლითონის ატომებთან კოორდინებით, არამედ წყლის მოლეკულებით გარესფერულ NO_3^- იონებთან ძლიერი წყალბადური ბმების წარმოქმნით. ნიტრატული კომპლექსების სპექტრებში $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ შეიძლება მიეკუთვნებოდეს გარესფერულ NO_3^- იონებს [6,7].

ამგვარად, კოორდინაციული ნაერთების შედგენილობა შეიძლება შემდეგი სახით გამოისახოს $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, სადაც M = Mg, Ca, Sr, Co(II), Ni(II), Zn, Cd; n = 2 - 4.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Лекарственные средства. Том 2. Машковский М.Д.М.; 1985, 576 с.
2. Органическая кристаллохимия. Китайгородский А.И. М.; Изд-во АН СССР. 1955, 186с.
3. Гюнер Э.А., Мельниченко А.М. О молекулярной соединении хлорида бериллия с уротропином. Журнал неорг. химия. Том 2. №3. С. 429-431.
4. Топурия Е.С. Синтез и исследование координационных соединений металлов с некоторыми биоактивными лигандами. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. ГТУ. Тбилиси, 2003.
5. Кононова М.А., Пологих П.В., Баличева Т.Г. ИК спектры и строение нитритных комплексов Pd(II) с гесаметилентетраминном. Коорд. химия. 1977, т.3, с. 106-109.
6. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Герцберг М.; Ил. 1949, 536 с.
7. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Накамото К.М.; Мир. 1991, 536 с.

COORDINATIONAL COMPOUNDS OF METALLIC NITRATES WITH HEXAMETHYLENTETRAMINE (HMTA)

Maia Tsintsadze, Aivengo Mamulasvili, Revaz Kldiashvili, Eka Topuria, Tamar Tusiasvili, Givi Tsintsadze, Iia Gvelesiani
Georgian Technical University

SUMMARY

The article describes the synthesis of coordinational compounds of metallic (Mg,Ca,Sr, Co(II), Zn and Cd) nitrates with hexamethylenetetramine, their physic- chemical properties and the infrared spectra of absorption. The composition of the synthesized substances is identified by elemental analysis, and their identity is defined by measuring temperatures of fusion, as well as through x-ray diffraction analysis.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ С ГЕСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ (ГМТА)

М.Г.Цинцадзе, А.М.Мамулашвили, Р.Ш.Клдиашвили, Э.С.Топурия, Т.Н.Тусиашвили, Г.В.Цинцадзе, И.О.Гвелесиани
Грузинский Технический Университет

Синтезированы координационные соединения нитратов Mg, Ca, Sr, Co(II), Ni(II), Zn и Cd-ия с гесаметилентетраминном. Исследованы их физико-химические свойства, а также спектры инфракрасного поглощения. Состав синтезированных соединений установлен элементным анализом, а их индивидуальность температурами плавления и рентгенографическим методом.

CHEMISTRY OF COORDINATIONAL COMPOUNDS

THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF COPPER (I) AND SILVER (I) THIOCYANATE AND CYANIDE COMPLEXES OF TETRASUBSTITUTED ARSONIUM SALTS

Manuchar Kikalishvili, Kakha Rukhaia, Izo Didbaridze
Akaki Tsereteli Kutaisi State University

Thermal decomposition scheme of arsenic-containing complexes $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ and $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ was investigated by means of thermogravimetric analysis. It was established that in the first place an organic part detaches from the studied samples. The thermolysis results in isolation of copper thiocyanate and silver cyanide as the end products of the reaction

Copper (I) thiocyanate and silver (I) cyanide complexes of arsenic-containing ligands became the subject of interest not only due to theoretical and chemical characteristics but essentially because of their physiological activity. The synthesis and some physicochemical characteristics of these compounds are well-studied [1,2]. But the same cannot be said in regard to thermal properties as there can hardly be found any data.

The interest revealed by researchers toward the solid-phase transformation of complexes has significantly increased recently. A new stage in the study of thermal transformation started with the employment of differential thermal analysis.

In order to get a complete picture of undergoing transformations and chemical reactions during the thermal analysis in addition to T and DTA curves it is necessary to have the curve reflecting the change of weight (TG). The synthesized samples were heated in Paulik-Paulik-Erdey derivatograph Q-1500 D. The derivatograph allows producing four simultaneous curves for a single sample which reflect changes in temperature (T Curve) and weight (TG Curve) and corresponding differential DTA and DTG Curves. Detailed description and operating principles of the device are given [3,4]. A sample of 100 mg was heated in platinum crucible from ambient temperature up to 1000°C with a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$; balance accuracy – 100mg/250mm, DTA galvanometer accuracy - $250\mu\text{V}$; DTG galvanometer accuracy - $500\mu\text{V}$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was used as standard for comparison.

The representative curve of TG, DTG and DTA for copper (I) thiocyanate of tri-m-tolylmethylarsonium is shown in Fig. 1. The given derivative graph clearly shows that the decomposition of the investigated sample – thermolysis, occurs in number of stages and includes at least six endothermic and five exothermic effects.

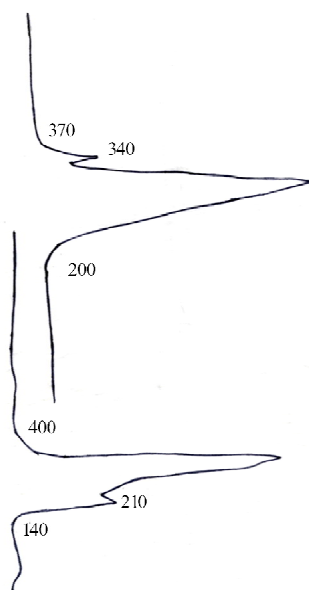


Fig. 1. DTG Curves of the synthesized compounds:
 a) $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Cu}(\text{SCN})_2]$; b) $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Endothermic peak at 140°C corresponds to the melting point of the sample. The loss in weight is not detected till this point. Decomposition of the compound and consequently the loss of weight start after 140°C and continues till reaching 400°C. Four endothermic effects are clearly observed in this temperature range, which is followed by the loss of weight by 77.98%. This corresponds to detachment of $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3]\text{SCN}$. But the last one represents a solid matter, which as we presume undergoes consequent decomposition in the given temperature range. If we take into consideration that the energy of $\text{As-C}_{\text{Aliph}}$ bond is less than the energy of $\text{As-C}_{\text{Arom}}$ bond, than we can deduce that first of all CH_3SCN detaches, followed by the loss of $(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$. As the amount of endothermic effects exceeds the number of abovementioned processes, it may be presumed that the process of decomposition of tri-m-tolylarsine to corresponding fragments takes place as well. As for the exothermic effects their presence in DTA curve must be caused by the rearrangement of remaining atoms and groups of atoms into more advantageous position in regard to thermodynamic stability.

As a result the proposed decomposition reaction for copper (I) thiocyanate of tri-m-tolylmethylarsonium is:



Thermal behavior of silver (I) cyanide of tri-m-tolylmethylarsonium was investigated during the heating of the sample. The representative curve of DTG is shown in Fig.2. Thermal decomposition of the sample occurs in several stages and includes at least one exothermic effect and three endothermic effects. The first endothermic peak is observed at 145°C. As the loss of weight begins only after reaching the temperature of 200°C, we may deduce that this endothermic effect is caused by the melting of the sample (melting point for the sample is 146-147°C).

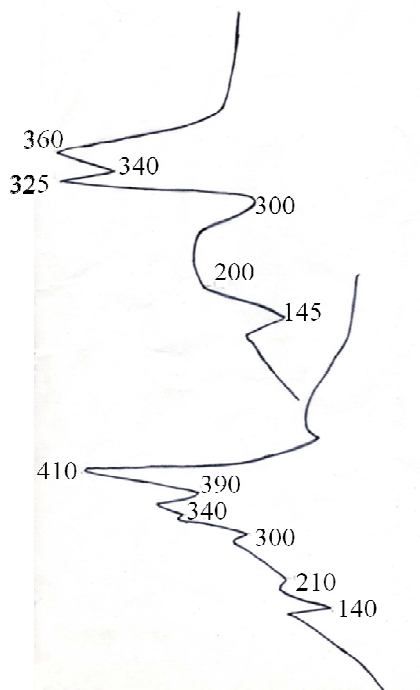
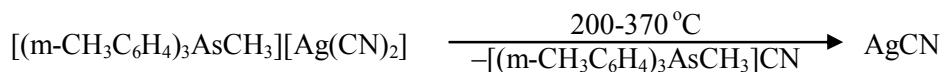


Fig. 2. DTA curves of the synthesized compounds:
a) $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Cu}(\text{SCN})_2]$; b) $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Decomposition of the sample starts at 200°C and continues till 370°C. Complex chemical processes take place in this temperature range, which is indicated by two endothermic effects at 300°C and 340°C consequently; however, the loss of weight does not stop at any of these temperature marks and continues till

370°C. The sample loses 74.3% of its weight in this temperature range, which corresponds to detachment of cyanide of tri-m-tolylmethylarsonium (74.3% theoretical). Consequently, the thermolysis of the sample can be represented by the following reaction:



As arsonium salts are not thermostable, it can be deduced that in the abovementioned temperature range cyanide of tri-m-tolylmethylarsonium is isolated in parts:



However, it is to be mentioned that the consequence of these products is not reflected on TG curve.

ლიტერატურა - REFERENCES –ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kikalishvili, R. Gigauri, O. Chikovani, M. Japharidze. Synthesis and study of copper (I) and silver (I) cyanide complexes of tetrasubstituted arsonium salts. Deposit at Georgian Technical Information Research Institute (Techinform. Registration #1000-95, registration date 14.06.1995).
2. M. Kikalishvili, R. Gigauri, T. Machaladze, D. Ekvimishvili, O. Chikovani. Synthesis and study of copper (I) and silver (I) thiocyanate complexes of arsenic-containing ligands. Bulletin of Georgian National Academy of Sciences, vol. 23, #1-4, 1997, 28-36.
3. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Talanta Review, 1966, 13, 1405-1430.
4. Topor N.D., Ogorodova L.P., Melchakova L.V.. Thermal analysis of minerals and inorganic compounds. Moscow. Moscow State University, 1987.

ოთხნაცვლელ არსონიუმის მარილებთან სპილენძისა (I) და ვერცხლის (II) ციანიდური და როდანიდური კომპლექსნაერთების თერმობრავიმიეტრული კვლევა

მანუჩარ კიკალიშვილი, კახა რუხაია, იზო დიდბარიძე
აკაკი წერეთლის სახ. ქუთაისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

თერმული ანალიზის მეთოდით შესწავლილია გახურებისას დარიშხანშემცველი კომპლექსების $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ და $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ თერმული დაშლის სქემა. გაირკვა, რომ პირველ რიგში ხდება ორგანული ფრაგმენტის მოწყვეტა. თერმოლიზის საბოლოო პროდუქტებს წარმოადგენს სპილენძის როდანიდი და ვერცხლის ციანიდი.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИАНИДА И РОДАНИДА СЕРЕБРА (I) И МЕДИ (II) С СОЛЯМИ ЧЕТЫРЁХЗАМЕЩЁННОГО АРСОНИЯ

М.Кикалишвили, К.Рухая, И.Дидбаридзе
Кутаисский государственный университет им. А.Церетели

РЕЗЮМЕ

Методом термогравиметрического анализа была изучена схема распада мышьякосодержащих комплексов $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ и $[(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{AsCH}_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ под действием высоких температур. Установлено, что в первую очередь происходит отделение органической составляющей соединения. Конечным продуктом термолиза являются роданид меди и цианид серебра.

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

АНТИАНЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ-СОДЕРЖАЩЕГО КОМПЛЕКСА

Ц.С.Габелиა, Э.Ш.Салуквадзе, Л.К.Джапаридзе, Н.О.Ломтадзе, Г.А.Чимакадзе, С.Л.Уротадзе
Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

Актуальность проблемы железодефицитных явлений обусловлена их широкой распространенностью. Дефицит железа в организме испытывает около одной пятой населения планеты. В настоящее время для лечения железодефицитной анемии используются препараты на основе комплексных соединений железа, которые, в отличие от неорганических солей, характеризуются высоким уровнем биодоступности и не имеют побочных последствий [1,2]. Установлено, что сочетание железных препаратов с витамином В₁₂ улучшает усвоение организмом железа, что обусловлено содержанием кобальта в составе витамина, который играет роль катализатора при усвоении железа [3].

Сотрудниками Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили были получены комплексные соединения Fe-фруктоза и Co-фруктоза, а на их основе разработан комплексный препарат Fe,Co-фруктоза, предназначенный против железодефицитной анемии [4,5]

Эффективность препарата была опробована на животных, у которых чаще наблюдается расстройство деятельности кроветворных органов. Заболеванием железодефицитной анемии более подвержены молодые животные, преимущественно в осенне-зимний и ранневесенний периоды. Заболевание по большей части встречается среди поросят в возрасте от 5 до 35 дней и реже у молодняка других видов животных. У заболевших животных отмечают уменьшение образования эритроцитов, низкое содержание гемоглобина, снижение устойчивости к другим заболеваниям, что наносит существенный экономический ущерб свиноводству. В большинстве хозяйств падеж достигает 15-20%.

Основной причиной алиментарной анемии в современных условиях является дефицит железа, возникающий из-за несоответствия между скоростью роста новорожденных и поступлением микроэлемента с молоком матери. В связи с высокой интенсивностью роста им требуется в сутки 7-10 мг железа, а с молоком матери он получает только около 1мг. Высокая потребность поросят-сосунов в железе (около 27мг. на 1 кг прироста живой массы) удовлетворяется материнским молоком только на 10-15%. Даже при нормальных условиях содержания и кормления супоросных свиноматок, запасы железа в организме новорожденных не превышают 50 мг. Этот незначительный резерв быстро расходуется и приводит к дефициту железа и, как следствие, к развитию малокровия, снижению роста и, в большинстве случаев, к смерти.

Для оценки эффективности применения Fe-фруктозы как средства профилактики железодефицитной анемии, были проведены исследования на новорожденных поросятах. Исследования проведены на 10 новорожденных поросят по принципу аналогов. Животных разделили на две группы – опытную и контрольную. Поросятам опытной группы со второго дня жизни вводили Fe-фруктозу в мышцы по 0,1 мл на 2-4-й и 13-15-й дни. У поросят были взяты пробы крови для определения содержания сывороточного железа, эритроцитов, гематокрита и гемоглобина. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследований крови поросят-сосунов

Показатели	Сывороточное железо (мкг%)	Эритроциты (млн./мл)	Гемоглобин (г%)	Гематокрит (%)
До введения Fe-фруктозы	59,36	2,1	5,1	17,1
Через 24 часа после введения	169,0	3,6	6,2	19,4
Через 48 часов после введения	94,1	3,89	8,2	24,3

По результатам, приведенным в таблице, можно сказать, что применение препарата Fe-фруктоза из расчета 0,5 мг чистого железа или 1,0 мл объема препарата на 1 кг веса животного, исключает появление железодефицитной анемии у поросят. Увеличивается содержание гемоглобина, эритроцитов, а также гематокрита в их крови.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Haas L., Brownlie T. Iron deficiency and reduced work capacity: a critical review of the research to determine a causal relationship. J. Nutr., 2001, v. 131, p.676S-88S, 688S-90S.
2. Калетина Н., Калетин Г. Биологические регуляторы. Наука в России, 2007, №1, с. 21-26
3. Внутренние болезни. В 10 книгах. Книга I. Пер. с англ./Под ред. Е. Браунбальда, К.Дж. Иссельбахера и др., Москва: «Медицина», 1993, 560 с.
4. ციალა. გაბელია, ლეილა. ჯაფარიძე, ეთერ. სალუქვაძე, სპარტაკ. უროტაძე რკინა(II) – ფრუქტოზის კომპლექსის სინთეზი და კვლევა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, ტ. 34, №4, გვ. 401-403.
5. Кобахидзе Э.И., Габелия Ц.С., Салуквадзе Э.Ш., Джапаридзе Л.К., Уротадзе С.Л. Получение и свойства новых гидрофильных модификации аскагеля. Изв. НАН Грузии, сер.хим., 2006, т.32, №3-4, ст. 382-386

რკინა-კობალტის უმცველი კომპლექსების ანტიანემიური აქტივობა

ციალა გაბელია, ეთერ სალუქვაძე, ლეილა ჯაფარიძე, ნინო ლომთაძე, გივი ჩიმაკაძე, სპარტაკ უროტაძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

რკინა დეფიციტური ანემიის პროფილაქტიკისა და მკურნალობისათვის სინთეზირებულია Fe, Co – ფრუქტოზის კომპლექსი. მიღებული ნაერთი გამოიცადა ახალშობილ გოჭებზე. პრეპარატის გამოყენების შემდეგ საცდელ გოჭებზე ანემიის განვითარება არ დაფიქსირდა.

ANTIANEMIC ACTIVITY OF IRON-COBALT CONTAINING COMPLEXES

Tsiala Gabelia, Eter Saluqvadze, Leila Djaparidze, Nino Lomtadze, Givi Chimakadze,
Spartak Urotadze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Fe-Co Fructose complex is synthesized for treatment and prevention of iron deficiency anemia. The received complex was experimented on newly born piglets. Having used the remedy the development of anemia was not detected.

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II), НИЕЛЯ (II), МЕДИ (II), ЦИНКА И КАДМИЯ С ЛАРУСАНОМ

Г.М.Манвелидзе, Н.А.Майсурадзе
Грузинский технический университет

Синтез ацетатных соединений проводили при смешивании этанольных растворов ацетатов металла и ларусана, в мольном соотношении $M(CH_3COO)_2 : \text{лар} = 1:1$ и $1:2$. Осадок выпадал сразу. Ввиду мелкой дисперсивности осадков не фильтровали. Раствор испаряли на воздухе, высушивали в вакуум-эксикаторе и анализировали. Некоторые свойства координационных соединений $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, Zn и Cd с ларусаном приведены в таблице 1. Все координационные соединения растворяются в воде, этаноле, ацетоне, эфире, хлороформе, формамиде (ФА), частично растворяются в диметилсульфоксиде (ДМСО).

Таблица 1. Результаты химического анализа координационных соединений $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, Zn и Cd с ларусаном (%)

№	Соединение	Металл		Азот		Углерод		Водород		Темп. плавления, °С
1	$[Co(CH_3COO)_2 \cdot \text{Лар}_2] \cdot H_2O$	8,59	8,02	12,23	12,69	55,91	55,21	3,87	3,82	312 обугл.
2	$[Ni(CH_3COO)_2 \cdot \text{Лар}_2] \cdot 3H_2O$	7,92	7,81	11,54	11,65	51,80	50,98	3,51	3,21	278 обугл.
3	$[Cu(CH_3COO)_2 \cdot \text{Лар}_2]$	9,23	9,34	12,28	12,48	55,41	54,85	3,75	3,24	150 обугл.
4	$[Zn(CH_3COO)_2 \cdot \text{Лар}_2]$	9,42	10,06	12,10	11,76	55,39	54,72	3,72	3,55	182
5	$[Cd(CH_3COO)_2 \cdot \text{Лар}_2]$	15,18	14,88	11,34	11,23	51,75	50,94	3,51	3,05	212

С целью установления способа координирования ларусана с металлами-комплексобразователями были исследованы их ИК-спектры поглощения. Результаты расшифровки ИК-спектров поглощения приведены в таблице 2, а на рис. 1 в качестве примера даны спектры поглощения, по которым можно судить об относительной интенсивности полос. Об отнесении найденных колебательных частот в случае координированного ларусана можно судить на основе данных по теоретическому анализу нормальных колебаний координированного ацетилгидразида [1,2], но наличие в молекуле лиганда пиридинового кольца и фурфуральацетона, дающий богатым полосами спектр, затрудняет такое отнесение. Расчётные данные по пиридину [3], координированным гидразидом карбоновых и пиридинкарбоновых кислот и сравнение спектров поглощения свободного и координированного лиганда, что соответствует литературным и полученным нами данным, позволили сделать предположительное отнесение полос (рис. 1).

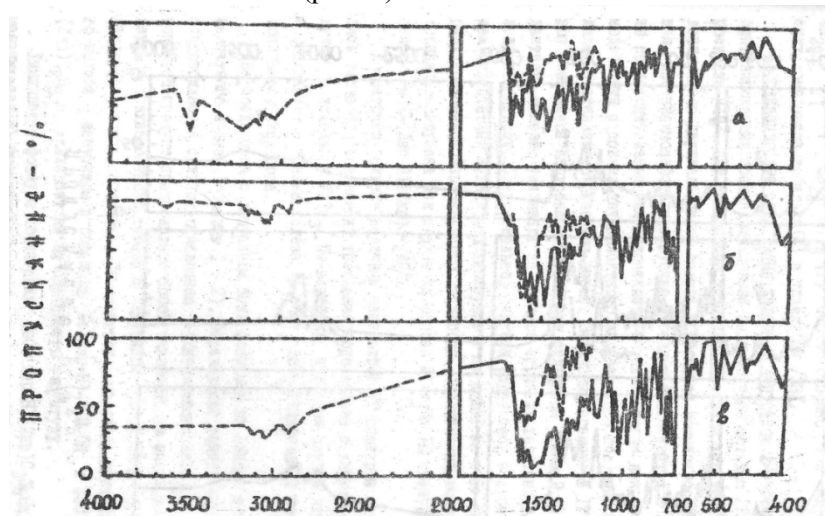


Рис. 1. ИК спектры поглощения (в вазелиновом масле – сплошная линия; в гексахлоробутадиене – пунктир): а) $[Co(CH_3COO)_2 \cdot \text{Лар}_2]$; б) $[Ni(CH_3COO)_2 \cdot \text{Лар}_2] \cdot 3H_2O$; в) $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot \text{Лар}_2]$

В ИК-спектрах поглощения ацетатных комплексов с ларусаном (таблица 2) присутствуют полосы высокочастотные компоненты, по-видимому, относятся к $\nu_{as(CO)}$, а низкочастотные к $\nu_{(CO)}$ карбонильной группы. Частоты валентных колебаний $\nu_{(CO)}$ понижены по сравнению с $\nu_{(CO)}$ некоординированных молекул ларусана на 40-60 см^{-1} , что указывает на координирование органического лиганда через атомы кислорода карбонильных групп.

В спектрах всех комплексов около 3120 – 3170 см^{-1} присутствуют полосы относящиеся к $\nu_{(NH)}$ имидных групп, которые понижены по сравнению с $\nu_{(NH)}$ некоординированных молекул ларусана на $\approx 30 - 60 \text{ см}^{-1}$, что предположительно может указать на участие в координации металлов атома азота гидразидных групп. Таким образом, во всех комплексах молекулы ларусана образуют пятичленные металлоциклы.

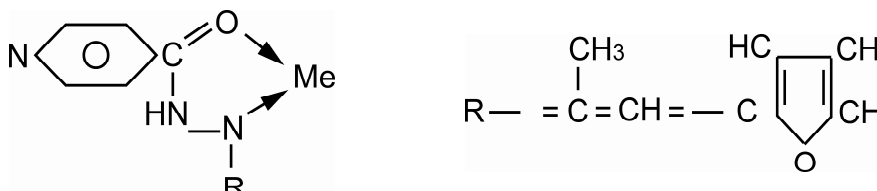


Таблица 2. Основные колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК-спектрах поглощения ацетатных соединений металлов с ларусаном, (п – перегиб, ш – широкая полоса, наиболее интенсивные полосы подчеркнуты)

Соединение	$\nu_{(NH)}$	Полосы "амид"			$\nu_{\text{кольца}}$
		I	II	III	
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Lap}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3230	1640	1550	1332	1570 (п)
	3130				<u>1490</u>
	3550 $\nu_{(OH)}$				<u>1030</u>
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Lap}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3168	1624	1550	1320	1585
	3130				<u>1490</u>
	3500 $\nu_{(OH)}$				<u>1030</u>
$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Lap}_2]$	3150 (ш)	1622	1550	1320	1588
	3120 (ш)				<u>1490</u>
					<u>1050</u>
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Lap}_2]$	3130 (ш)	1620	1540	1318	1582
	3160				1480
					1030
$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Lap}_2]$		<u>1620</u>	1530	1320	1582
	3120				1480
					1028

Ацетатный ион в этих соединениях, по всей видимости, является монодентатным. Сложность спектров не даёт возможность однозначно идентифицировать частоты $\nu_{(CC)}$ и $\approx 2850 - 2870 \text{ см}^{-1}$, соответственно, которые применяются для определения типа координации CH_2COO^- с металлами (5). Трудно идентифицировать частоты $\nu_{(CO)}$, $\nu_{(COO)}$, которые лежат в области ≈ 1530 , ≈ 1305 , $\approx 870 - 880$, $\approx 1030 - 1050 \text{ см}^{-1}$. Единственным указанием на монодентатность можно принять существование полос $\approx 2850 \text{ см}^{-1}$ и отсутствие полос около 2800 см^{-1} . Учитывая вышесказанное, строение комплексов можно представить в следующем виде: $[\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Lap}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Молекулы воды внешнесферные, на что указывает присутствие полос поглощения $\approx 3500 - 3600 \text{ см}^{-1}$. Об октаэдрическом строении комплексов свидетельствуют электронные спектры диффузионного отражения. В видимом участке спектров присутствуют полосы ≈ 2000 и 24000 см^{-1} , которые относятся к электронным переходам $4A_{2g} \rightarrow 4T_1(E)$, $3A_{2g} \rightarrow 3T_1(P)$, соответственно, для октаэдрических комплексов кобальта (II) и никеля (II).

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И. - ж. Неорганическая химия 16, 279, 1971;
2. Свердлов А.М., Ковнер М.А. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., Наука, 1995;
3. Нариманидзе А.Н. Автореферат, канд. дис. ТГУ, Тбилиси, 1977;
4. Накамото К. Инфракрасные спектры координационных соединений, М., Мир, 1976;
5. Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.А., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д. - Координационная химия 1. 525, 1978.

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn და Cd აცეტატების კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და იწ-შთანთქმის სპექტრები

გულნარა მანველიძე, ნელი მაისურაძე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ჩვენს მიერ სინთეზირებულია Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn და Cd აცეტატების კოორდინაციული ნაერთები ლარუსანთან. იწ-შთანთქმის სპექტრების და დიფუზიური გაბნევის ელექტრონული სპექტრების საშუალებით დადგენილია აღნიშნულ ნაერთებში ლარუსანის კოორდინირება. აღმოჩნდა, რომ ყველა შემთხვევაში ლარუსანი ამჟღავნებს ბიდენტატურ თვისებას და წარმოქმნის ხუთწევრიან მეტალოციკლს.

SYNTHESIS AND IR-SPECTRA OF COODINATION COMPOUNDS OF Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, AND Cd ACETATES WITH LARUSAN

Gulnara Manvelidze, Neli Maisuradze
Georgian Technical University

SUMMARY

The coordination complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, and Cd acetates with Larusanum have been synthesized. The coordination of Larusanum in mentioned compounds was determined by IR-absorption spectra and electromagnetic spectrum diffusion, it was discovered that in all occasions Larusanum is in the role of bidentate liganded and productes five-member metal cycle.

ტიულკი-ტაფას ფსევდოვულკანური ტალახის (კელიოიდის) ქიმიური შემდგენილობა და ფიზიკურ-ქიმიური მახრეზმები

ნანა ბოკუჩავა, დავით ჯინჭარაძე, ლიანა ებანოიძე, ინგა ჯანელიძე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

პირველად შესწავლილია ჩრდილოეთი და სამხრეთი ტიულკი-ტაფას ფსევდოვულკანური ტალახების ქიმიური შემდგენილობა და ფიზიკურ-ქიმიური მახრეზმები. დადგინდა, რომ შესწავლილ ტალახებში შემაჯავლი მინერალური და ორგანული ნაერთები, რომელთა უმრავლესობა ბიოლოგიურად აქტიურია, ერთნაირი ქიმიური შემდგენილობისაა, რაც მათი ხარისხის შეფასებისას საბაზისო მახასიათებლების მსგავსების გარდა, განაპირობებს აგრეთვე აღნიშნული ტალახების თერაპიული ეფექტის იდენტურობას. ამასთანავე, აშკარა უნდა იყოს ადამიანის ორგანიზმზე ორივე საბადოს ტალახის ზემოქმედების ერთნაირი ინტენსიურობა, თუმცა ეს სპეციალური სამედიცინო კვლევის საფუძველზე უნდა დადასტურდეს.

ტალახით მკურნალობა, ანუ პელოიდთერაპია (ლათინურიდან: *pelos* - ლამი, თიხა, *therapia* - მკურნალობა) მიეკუთვნება მკურნალობის უძველეს მეთოდს.

საქართველოში ტალახით მკურნალობას მეტად ხანგრძლივი ისტორია აქვს. ვახუშტი ბაგრატიონის 1735-1743 წლებით დათარიღებული "საქართველოს გეოგრაფიული აღწერა" წარმოადგენს პირველ ლიტერატურულ წყაროს, სადაც მრავალსაუკუნოვან გამოცდილებაზე დაყრდნობით ნახსენებია ერთ-ერთი ფსევდოვულკანური ტალახი - ახტალა: "ჭერემ-ვეჯინის შუა და ვეჯინის ჩრდილოეთით მთის კალთას - არს ახტალა, რომელსა იტყვიან ნასოფლარსა და რისხვით დანთქმულა. ამოდის კუპრი და ვითარცა მღულარე და აღმოაქვს კოვზი, ჯამი და სახმარნი" [1,2].

XX საუკუნის მეორე ნახევარი და XXI საუკუნის დასაწყისი გამოირჩევა სამკურნალო ტალახების გამოყენებისადმი გაზრდილი ინტერესით, რაც აიხსნება ერთი მხრივ, საზოგადოების მკვეთრი შემობრუნებით ეკოლოგიურად სუფთა, ბუნებრივი წარმოშობის ნედლეულისადმი (მათ შორის, სამკურნალო მიზნით), მეორე მხრივ, სამკურნალო ტალახების სამკურნალო ღირსების განმსაზღვრელი, მინერალურ-ორგანული შემდგენილობის უფრო ღრმად შესწავლით. საქართველოში არსებული სხვადასხვა ტიპის სამკურნალო ტალახებიდან მნიშვნელოვანი ყურადღება ექცევა პირველ რიგში ფსევდოვულკანურ ტალახებს.

ვულკანური ტალახი - არაერთგვაროვანი მექანიკური შემდგენილობის ნახევრადთხევადი თიხოვანი წარმონაქმნია, რომელიც ყალიბდება ტექტონიკური ბზარებიდან ნავთობაირიან ადგილებზე აირებისა და წყლის წნევით ამოხეთქილი ქანების შედეგად. ვულკანურ ტალახს "ფსევდოვულკანურს" ან "ბორცვულს" უწოდებენ. ფსევდოვულკანური ტალახის საბადო შეიძლება წარმოდგენილი იყოს ერთი ან რამდენიმე ტალახის ვულკანის სახით.

საქართველოში ტალახის ვულკანები ძირითადად განლაგებულია ქვეყნის სამხრეთ-აღმოსავლეთ ნაწილში - იორის ზეგანისა და გომბორის ქედის ფარგლებში. ერთ-ერთი მათგანი, ჩრდილოეთი ტიულკი-ტაფა წარმოადგენს წაკვეთილ კონუსისებრ მალლობს. ვულკანის ამალეობა ქვაბულის ფსკერიდან 10 მეტრის ფარგლებშია. მალლობის ფუძის დიამეტრი 250 მეტრამდეა. ფერდობზე გაფანტულია 3 ჩამქრალი გრიფონი და 12 მოქმედი, მათ შორის 3 გრიფონი შევსებულია თხევადი ნავთობით და ინტენსიურად გამოყოფს აირს. დანარჩენი გრიფონები ამჟღავნებენ ნაკლებ აქტიურობას.

სამხრეთი ტიულკი-ტაფას ტალახის ვულკანი წარმოადგენს მალლობს, რომელზეც მდებარეობს 10 მცირე ზომის მოქმედი და 25 ჩამქრალი გრიფონი. აირის გამოყოფა აღინიშნება თითქმის ყველა გრიფონში, თუმცა ინტენსივობა განსხვავებულია. თითქმის ყველა გრიფონი გამოყოფს აგრეთვე ტალახს და გააჩნია ნავთობის აფსკი.

საქართველოს ფსევდოვულკანური ტალახების თავისებურებების დადგენა, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა და მათი მიზნობრივად ექსპლუატაცია ჩვენი ქვეყნის წიაღისეული სიმდიდრის რაციონალური გამოყენების ერთ-ერთი საინტერესო პრობლემაა.

ქიმიური, მინერალოგიური, მექანიკური შემდგენილობისა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კომპლექსური კვლევის საფუძველზე შესაძლებელია ამა თუ იმ პელოიდის სამკურნალო ფუნქციების შეფასება [3].

პელიდი, სტრუქტურული თვალსაზრისით, ფიზიკურ-ქიმიური ჰეტეროგენული სისტემაა, რომელიც შედგება წონასწორობაში მყოფი მყარი და თხევადი ფაზებისაგან. სამკურნალო ტალახის თხევად ფაზას წარმოადგენს ტალახის ხსნარი (ცხრ. 1 და 2).

ცხრილი 1. ჩრდილოეთი ტიულკი-ტაფას ტალახის ხსნარის ქიმიური შედგენილობა, გ/ლ

Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	მინერალიზაცია
5,3620	0,0220	0,0780	0,0015	5,8100	0,1465	4,4500	0,0148	15,8848
$M_{15,9} = \frac{Cl_{69}(HCO_3^- + CO_3^{2-})_{30}}{(Na^+ + K^+)_{97} Mg_3}$								

ქიმიური შედგენილობის ფორმულა

ცხრილი 2. სამხრეთი ტიულკი-ტაფას ტალახის ხსნარის ქიმიური შედგენილობა, გ/ლ

Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	მინერალიზაცია
4,1240	0,0180	0,0138	0,0012	4,3200	0,1794	3,2750	0,0220	11,9529
$M_{12} = \frac{Cl_{68}(HCO_3^- + CO_3^{2-})_{29}}{(Na^+ + K^+)_{99} Mg_1}$								

ქიმიური შედგენილობის ფორმულა

ჩრდილოეთი და სამხრეთი ტიულკი-ტაფას ტალახის ხსნარი, რომელიც პელიდის საერთო მასის ~50% შეადგენს, მაღალი კონცენტრაციით შეიცავს იოდს (80მგ/ლ-მდე), ბორს (100მგ/ლ-მდე) და ბრომს (170მგ/ლ-მდე), იონურ-მარილოვანი შედგენილობის მიხედვით მიეკუთვნება ქლორ-ნატრიუმიან ტიპს და გამოირჩევა მაღალი მინერალიზაციით. სამხრეთი ტიულკი-ტაფას ტალახის ხსნარის მინერალიზაცია შეადგენს 12,0გ/ლ, ხოლო ჩრდილოეთი ტიულკი-ტაფას - 15,9გ/ლ.

მყარი ფაზა შედგება უხეშდისპერსული კრისტალური ჩონჩხისა და წვრილდისპერსული კოლოიდური კომპლექსისგან. კრისტალური ჩონჩხი შეიცავს >0,001მმ დიამეტრის თიხიან და ქვიშიან ნაწილაკებს, წყალში ნაკლებად ხსნადი მარილების კრისტალებს, ოქსიდებსა და ორგანულ ნარჩენებს. კრისტალური ჩონჩხი შეადგენს ტალახის მყარი ფაზის 32-34% (ცხრ. 3).

ცხრილი 3. ფსევდოკულკანური ტალახების სტრუქტურული შემადგენელი

ტალახის დასახელება	ტალახის ძირითადი შემადგენელი, %		
	ტალახის ხსნარი	კრისტალური ჩონჩხი	კოლოიდური კომპლექსი
ჩრდილოეთი ტიულკი-ტაფა	52	32	15,4
სამხრეთი ტიულკი-ტაფა	48	34	17,8

კოლოიდური კომპლექსი შეიცავს ორგანულ ნივთიერებებს, რკინისა და ალუმინსილიკატურ ნაერთებს, 0,001მმ-ზე ნაკლები დიამეტრის თიხოვან (სილიკატურ) ნაწილაკებს. მათი რაოდენობა 15-18%-ის ფარგლებშია.

მყარი ფაზის ქიმიურმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ SiO₂ შემცველობა 50%-ის ფარგლებშია, Al₂O₃ - 15%-მდე, Fe₂O₃ - 6%, კალციუმ-მაგნეზიური ჩონჩხი 12%-ის ფარგლებში მერყეობს (ცხრ. 4).

ცხრილი 4. მყარი ფაზის ქიმიური ანალიზის შედეგები

საკვლევი ნიბუში	ქიმიური შედგენილობა, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
ჩრდილოეთი ტიულკი-ტაფა	48,6	14,1	5,2	7,9	3,6	1,6	4,4	2,4
სამხრეთი ტიულკი-ტაფა	49,1	12,3	5,6	7,9	3,9	1,9	4,5	2,4

ტიულკი-ტაფას ტალახების ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები ძირითადად მსგავსია (ცხრ. 5). მათთვის დამახასიათებელია მაღალი ტენშემცველობა - 56-59%, წებვადობის მაღალი სიდიდეები - 2100დნ/სმ² ფარგლებში, პლასტიკურობის განმსაზღვრელი ძვრადობის მიმართ წინააღმდეგობის მაღალი

სიდიდე - 2000დნ/სმ². გარემოს რეაქცია - სუსტი ტუტეა (pH-8,3). ნაცრიანობა 87-92%-ის ფარგლებშია, რაც განპირობებულია ძირითადად თიხოვანი შრეების არსებობით.

ცხრილი 5. სამკურნალო ტალახების ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები

მაჩვენებელი	საზომი ერთეული	ჩრდილოეთი ტიულკი-ტაფა	სამხრეთი ტიულკი-ტაფა
სინესტე	%	56	59
წებვადობა	დნ/სმ ²	2092	2107
წინააღმდეგობა ძვრადობის მიმართ	დნ/სმ ²	1972	1945
Eh	mV	- 135	- 125
ნაცრიანობა	%	87	92
pH		8,3	8,3
მოცულობითი წონა	გ/სმ ³	1,22	1,28
თბობეზადობა	კალ/სმ ² წმ	0,65	0,67
თბოშეკავების უნარი	წმ	222	222
თბოგამტარობა	კალ/სმ ² წმ	0,0035	0,0036

ტიულკი-ტაფას ტალახების მინერალური ნაწილის განხილვისას მნიშვნელოვანი ყურადღება დაეთმო მიკროელემენტების შესწავლას. ცნობილია 50-მდე ელემენტი, რომელთა უმრავლესობის ბალნეოლოგიური მოქმედება დადასტურებულია. ტალახებში მათი შემცველობის სპექტრალური და რენტგენულ-ფლოუორესცენტული ანალიზის შედეგები მოცემულია ცხრ. 6 და 7-ში.

ცხრილი 6. სამკურნალო ტალახებში მიკროელემენტების შემცველობა, %

ტალახის დასახელება	Pb	Sr	Fe	Mn	Ag	Cr	Ba	Sn
ჩრდილოეთი ტიულკი-ტაფა	1,4·10 ⁻³	4,8·10 ⁻²	3,0	6,4·10 ⁻²	1,2·10 ⁻⁴	6,4·10 ⁻³	0	0
სამხრეთი ტიულკი-ტაფა	1,4·10 ⁻³ ÷2,1·10 ⁻³	3,5·10 ⁻² ÷6,0·10 ⁻²	4,3÷4,6	3,8·10 ⁻²	1,3·10 ⁻⁴	6,3·10 ⁻³	0	0

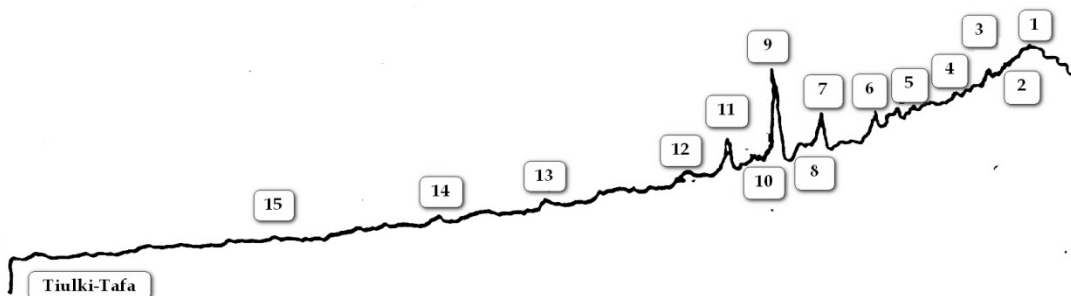
ცხრილი 7. სამკურნალო ტალახებში მიკროელემენტების შემცველობა, %

ტალახის დასახელება	Ni	Ti	Ca	Br	I	Zn	Rb	Co
ჩრდილოეთი ტიულკი-ტაფა	8,0·10 ⁻³	0,36	3,15	4,86·10 ⁻²	1,93·10 ⁻²	არ განისაზ.	არ განისაზ.	1,5·10 ⁻³
სამხრეთი ტიულკი-ტაფა	9,0·10 ⁻³	0,22÷0,51	3,2	4,15·10 ⁻²	1,82·10 ⁻²	9,6·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	1,7·10 ⁻³

ბიოლოგიურად აქტიურ ელემენტებს შორის აღმოჩენილია რკინა, კობალტი, მანგანუმი, ნიკელი, იოდი, ბრომი, თუთია, სპილენძი, ვერცხლი და სხვ. მიღებული შედეგების განხილვისას შეიძლება

აღნიშნოს, რომ მიკროელემენტების შემცველობა ტალახის ორივე საბადოსთვის ხასიათდება ერთი რიგის სიდიდებით.

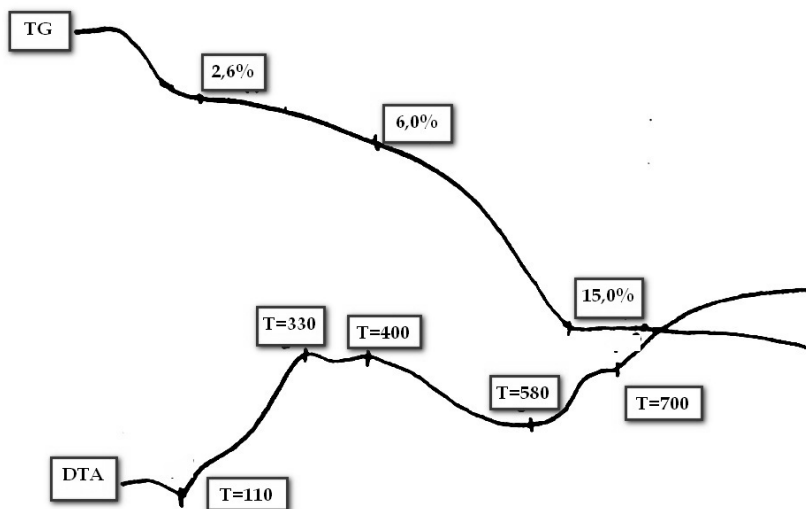
რენტგენოფაზური და თერმული ანალიზის მეთოდებით შესწავლილ იქნა ტიულკი-ტაფას ტალახის მინერალოგიური შედგენილობა. დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი წარმოდგენილია ნახ. 1.



ნახ. 1. ტიულკი-ტაფას ტალახის დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი

დიფრაქტოგრამა აფიქსირებს ტალახის შედგენილობაში სმექტიტების - მონტმორილონიტ-ბეიდელიტის ჯგუფის მინერალების, ილიტის, კოლინიტის, მინდვრის შპატების, კვარცის, კალციტის და "კვალის" გრადაციით, პირიტის არსებობას.

თერმულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ტიულკი-ტაფას ტალახში ფენოვანი წყალშემცველი ალუმინსილიკატებია, რომელთაგან მონტმორილონიტური სახის მინერალები დომინირებენ, ნახ. 2.



ნახ. 2. ტიულკი-ტაფას ტალახის TG და DTA მრუდები

ტალახის დიფერენციალურ-თერმული და გრავიმეტრიული კვლევის შედეგად შესაძლებელი გახდა გამოგვეტანა დასკვნები არა მხოლოდ მინერალოგიურ შედგენილობაზე, არამედ ტალახში შემავალ ორგანულ ნივთიერებათა კლასზე.

შესწავლილ ტალახებში შემავალი, უმეტესად ბიოლოგიურად აქტიური არაორგანული და ორგანული ნაერთების ქიმიური შედგენილობა ერთნაირია, რაც მათი ხარისხის შეფასებისას საბაზისო მახასიათებლების მსგავსების გარდა, აგრეთვე განაპირობებს აღნიშნული ტალახების თერაპევტული ეფექტის იდენტურობას. ამასთანავე, აშკარა უნდა იყოს ადამიანის ორგანიზმზე ორივე საბადოს ტალახის ზემოქმედების ერთნაირი ინტენსიურობა, თუმცა ეს სპეციალური სამედიცინო კვლევის საფუძველზე უნდა დადასტურდეს.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. www.glech.ru/Сила_лечебных_грязей/2008
2. www.dobrin.com.ua/ved/gryazelechenie/Грязелечение/2009
3. Нана Бокучава, Лечебные грязи Грузии, "Технический Университет", 2009, 150 стр.
4. www.medeffect.ru/so/mudtreat.shtml/Лечебные_грязи/2010
5. www.azovinfo.in.ua/21-lechebnye-gryazi.html/Лечебные_грязи/2010
6. Эбралидзе Т.И., Бидзинашвили Г.П. и др. Грязевые вулканы Грузии, Тбилиси, ВНИГНИ, 1976, стр. 37-112

**CHEMICAL COMPOSITION AND PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS
OF TIULKI-TAFA PSEUDO-VOLCANIC MUD (PELOID)**

Nana Bokuchava, David Jincharadze, Liana Ebanoidze, Inga Janelidze
Georgian Technical University

SUMMARY

The study of chemical composition and physico-chemical parameters of North and South Tiulki-Tafa pseudo-volcanic mud performed for the first time. Stated, that chemical composition of most bio-active mineral and organic substances in muds is the same. Taking into account similarity of the basic tests, this stipulates identity of their therapeutic action. It is also obvious, that intensity of the effect on human body of peloids from both deposits will be the same, though this should be certified by special medical investigation.

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ
ПСЕВДОВУЛКАНИЧЕСКОЙ ГРЯЗИ (ПЕЛОИДА) ТЮЛКИ-ТАПА**

Н.В.Бокучава, Д.Г.Джинчарадзе, Л.О.Эбаноидзе, И.Джанелидзе
Грузинский Технический Университет

РЕЗЮМЕ

Впервые изучены химический состав и физико-химические показатели псевдовулканической грязи Северная и Южная Тюлки-Тапа. Установлено, что химический состав в основном биологически активных минеральных и органических веществ в изученных грязах одинаков, что, при схожести базисных характеристик оценки их качества, обуславливает идентичность терапевтического эффекта названных грязей. Одновременно, очевидна одинаковая интенсивность воздействия грязи обоих месторождений на человеческий организм, хотя это должно быть удостоверено специальным медицинским исследованием.

ღარიშხანშემცველი ნარჩენების ტოქსიკურობის ხარისხის შესწავლა თანამედროვე ტესტ მეთოდების გამოყენებით

თეა გოგიბერიძე, რუსუდან გიგაური, შუქრი ჯაფარიძე, ლამარა დოლიძე

*ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

გარემოს დაცვის თანამედროვე მეცნიერება, განსაკუთრებით მოწინავე, განვითარებულ ქვეყნებში, თვალსაჩინო ადგილს უთმობს და დიდ მნიშვნელობას ანიჭებს ეკოტოქსიკოლოგიას, რომელშიც აერთიანებენ ბიოინდიკაციისა და გარემოს დაცვის ბიოლოგიური მონიტორინგის შესახებ სამუშაოებს. გარდა ამისა, ეკოტოქსიკოლოგიას აქვს თავისი ზუსტად განსაზღვრული ამოცანა - გამოავლინოს გარემოზე და ცოცხალ ორგანიზმებზე ანთროპოგენური ფაქტორების ტოქსიკური ზემოქმედების მექანიზმები. სწორედ ეკოტოქსიკოლოგიის მეშვეობით შეიძლება აიხსნას, თუ რატომ ხდება ესა თუ ის ცხოველი და მცენარე გარემოს კონკრეტული დაბინძურებისა და დარღვევის ინდიკატორი. ეკოტოქსიკოლოგია შეიძლება განვიხილოთ, როგორც დისწიპლინათაშორისი მიმართულება, რომელიც ვითარდება ტოქსიკოლოგიის, ეკოლოგიის, გეოქიმიისა და სხვა მოსაზღვრე მეცნიერებათა მიმართულებით.

დელამიწის ყოველი მონაკვეთი სულ უფრო დიდი ღირებულების მქონე სიმდიდრედ გვევლინება მოსახლეობის ზრდისა და ამასთან ერთად, სამრეწველო წარმოებათა განუწყვეტელი ზრდის გამო. ცხადი ხდება, რომ ბუნების დაცვა ცხოვრების ხარისხის ერთ-ერთი ძირითადი მაჩვენებელია [1,2]. განსაკუთრებით აქტუალურია ეს ისეთი მცირემიწიანი ქვეყნებისთვის, როგორც საქართველოა.

ჩატარებული სამუშაოს კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა რაჭა-სვანეთის რეგიონები, სადაც დარიშხანის ძველი ქარხნის ტერიტორიაზე და საბადოსთან ახლოს არსებული დარიშხანშენცველი ნარჩენების სარკოფაგებია განლაგებული. დღეს ეს სარკოფაგები ღია და ამორტიზირებულია. ამიტომ შესწავლილ იქნა ყველა ძირითადი დარიშხანშენცველი ნარჩენის საწყისი პროცენტული შემცველობა, ხსნადობა, ფორმა, ვალენტობა, pH, რაც საშუალებას მოგვცემდა დაგვედინა მათი ტოქსიკურობის ხარისხი და გავრცელების არეალი.

თავდაპირველად შესწავლილ იქნა დარიშხანშემცველი ნარჩენების ოთხი ძირითადი ამორტიზირებული სარკოფაგი ურავში (რაჭა) და ერთი სარკოფაგი ცანაში (სვანეთი). დარიშხანის საწყისი პროცენტული შემცველობა განსაზღვრული იყო როგორც სუსტ ტუტე არეში იოდომეტრული მეთოდით, ასევე თიოსულფატური და ატომურ-აბსორბციული მეთოდებით.

როგორც ცნობილია, ბუფერული სისტემები წარმოადგენს პროტოლიტური წონასწორული სისტემების შემცველ ხსნარებს, რომელთა pH პრაქტიკულად არ იცვლება.

ჩვენ შევარჩიეთ ფუძე-მჟაური წონასწორობა, სადაც pH-ის მოქმედების არეალი არის 3,8-5,8.

დადგენილ იქნა ყველა ნიმუშის მჟავიანობა 100გ წყლით გამონაწვლილში.

ნარჩენების ტოქსიკურობის ხარისხის შესასწავლად გამოყენებულია თანამედროვე ტესტი TCLP - ტოქსიკურობის მახასიათებელი გამოტუტვის პროცედურის დროს, ასევე WET - სველი ექსტრაქციის ტესტი.

TCLP ტესტ მეთოდის მიხედვით: ვილებდით 25გ გასაშუალებულ ჰაერმშრალ ნიმუშს, ვუმატებდით 500 მლ ბუფერულ სტანდარტს (1:20); pH=5; T=30°C; პროცესი მიმდინარეობდა მულმივი მორევის პირობებში მაგნიტურ სარეველაზე 24 საათის განმავლობაში.

WET ტესტ მეთოდის მიხედვით ასევე ვილებდით 25გ. გასაშუალებულ ჰაერმშრალ ნიმუშს, ვუმატებდით 250 მლ. ბუფერულ სტანდარტს (1:10); pH=5; T=30°C; პროცესი მიმდინარეობდა მულმივი მორევის პირობებში მაგნიტურ სარეველაზე 48 საათის განმავლობაში [3,4].

NI ნიმუში. დარიშხანი იმყოფება არსენიტის სახით, სუსტი ტუტე არით. ხსნარში გადმოსული დარიშხანი შეადგენს თეორიული 5,33%-ს, რაც კარგი ხსნადობის მაჩვენებელია იმ თვალსაზრისით, რომ ტოქსიკურობის ხარისხი მაღალია. ასეთი ტიპის დარიშხანშემცველი სამარხი, რომელიც დიდი ხანია ამორტიზირებულია, იმყოფება ღიად და ირეცხება წვიმის და თოვლის დროს. ამიტომ დარიშხანის გავრცელების არეალი მაღალია და საფრთხეს უქმნის, როგორც მიმდებარე ნიადაგებს და მწვანე საფარს,

ასევე ადამიანებს და ცხოველებს. ეს სამარხი გამოირჩევა დარიშხანშემცველი ნარჩენების დიდი რაოდენობით სხვა სამარხებთან შედარებით.

N2 ნიმუში. დარიშხანი იმყოფება ძირითადად ოქსიდური ფორმის სახით (As_2O_3) და მცირე რაოდენობით არსენატის სახით, სუსტი მჟავა გარემოთი. აქედან გამომდინარე მცირედ ხსნადია. გამოსავლიანობა საწყისთან შედარებით შეადგენს 0,46%-ს. ამ შემთხვევაში დარიშხანის გავრცელების არეალი შეზღუდულია და ახლო მიმდებარე ტერიტორიაზე ხდება მისი აკუმულირება. მეტად ტოქსიკურია და მწვანე საფარში გადასვლის შემთხვევაში მისი საკვებ პროდუქტებში მოხვედრის დიდი რისკი არსებობს.

N3 ნიმუში. დარიშხანი იმყოფება არსენატის სახით. pH=5,5. მცირედ ხსნადია. გამოსავლიანობა შეადგენს საწყისის 0,13%-ს. ნაკლებად საფრთხის შემცველია, გავრცელების არეალი შეზღუდულია [5].

N4 ნიმუში. დარიშხანი იმყოფება ტუტე ლითონთა არსენიტის სახით. ხსნადობა დიდია. გამოსავლიანობა შეადგენს საწყისის 34,16%-ს. საფრთხის შემცველია, რადგან დარიშხანის გავრცელების არეალი დიდია. მწვანე საფარი მას პესტიციდის სახით ითვისებს.

N5 ნიმუში. (ცანა). დარიშხანი იმყოფება ძირითადად ოქსიდური ფორმით და მცირე რაოდენობით არსენობირიტის სახით. pH=5. ხსნადობა მცირეა. გამოსავლიანობა შეადგენს საწყისის 2%-ს. გავრცელების არეალი შეზღუდულია. ტოქსიკურია და ნიადაგში განიცდის აკუმულირებას.

ცხრილში 1 მოცემულია საწყისი და საბოლოო შედეგები დარიშხანშემცველი ნარჩენების ხუთივე ნიმუშისათვის.

ცხრილი 1. დარიშხანშემცველი ნარჩენებიდან დარიშხანის საწყისი და საბოლოო გამოტუტვის შედეგები

საწყისი მონაცემები As% და pH განსაზღვრა				TCLP სტანდარტი* მიღებული შედეგები			WET სტანდარტი** მიღებული შედეგები		
შამარხების ადგილმდებარეობა	საერთო As %	მჟავიანობა %-ში 100 გ. H ₂ O	ტუტეანობა %-ში 100გ. H ₂ O გამონაწვლილში	გამოტუტული As ³⁺ %	გამოტუტული As ⁵⁺ %	დარიშხანის გამოსავალი საწყისთან შედარებით %	გამოტუტული As ³⁺ %	გამოტუტული As ⁵⁺ %	დარიშხანის გამოსავალი საწყისთან შედარებით %
მეფიჭალის სამარხი (ურავი)	4,5	-	0.0793	0.24	-	5.33	0.09	-	2
მჟავა წყლის სალექარი (ურავი)	7.36	0.2	0.0793	0.022	0.012	0.46	0.010	0.005	0.2
პრეპარატების სალექარი (ურავი)	14.7	0.05	-	კვალი	0.018	0.13	კვალი	0.046	0.31
ძველი ქარხნის სარკოფაგი (ურავი)	1.2	-	0.021	0.41	-	34.16	0.18	-	15.58
შარკოფაგი ნამწვის (ცანა)	0.88	-	0.007	0.011	0.007	2.045	0.005	-	0.56

* საწყისი ნიმუშის წონა – 25 გ; TCLP სტანდარტი – 500 მლ; As-ის გამოტუტვის დრო – 24 სთ

** WET სტანდარტი – 250 მლ; გამოტუტვის დრო – 48 სთ

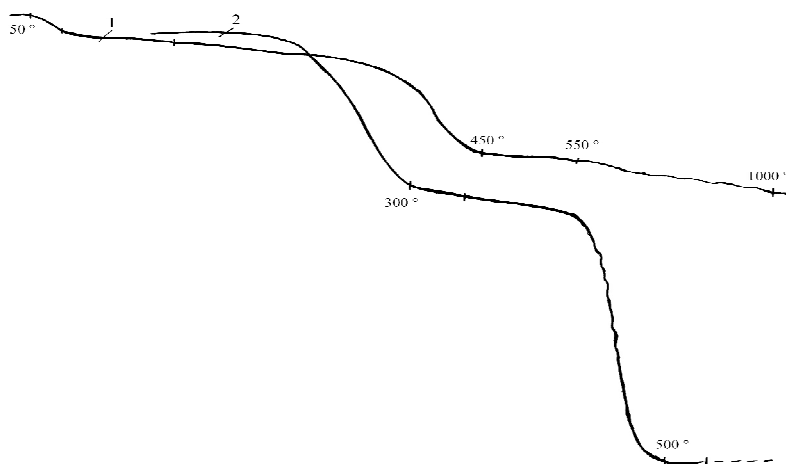
დერივატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით გადაღებული იყო ნიმუშების თერმოგრამები.

თერმოგრამაზე (მრ. 1) ნაჩვენებია დარიშხანის არსენატის მასის კლება 50-100⁰C-მდე. დანაკარგი შეადგენს 5,8%-ს. ადგილი აქვს სითბოს გამოყოფას და ლღობას. 1000⁰C-ზე დანაკარგი შეადგენს 23,9%-ს. დარჩენილი მყარი მასა არის კალციუმის არსენატი [6].

თერმოგრამაზე (მრ. 2) ნაჩვენებია დარიშხანის ოქსიდის მასის კლება 200-275⁰C-მდე. დანაკარგი შეადგენს 41,4%-ს. 550⁰C ადგილი აქვს მთლიანად აორთქლებას ანუ დანაკარგი შეადგენს 97,7%-ს.

თემის აქტუალობა სწორედ იმაში მდგომარეობს, რომ დასახული ამოცანის განსახორციელებლად გამოიყენება თანამედროვე მეთოდები. ამ შემთხვევაში ორივე ტესტ-მეთოდი საშუალებას იძლევა განხილულ იქნას ბუნებრივ პირობებთან მიახლოებული მდგომარეობა, როდესაც სამარხები ამორტიზირებულია და დარიშხანშემცველ ნარჩენებს ღია გარემოში აწვიმს და ათოვს. 24 და 48 საათის

განმავლობაში შეიძლება გაითვალის და შესწავლილი იყოს როგორც დარიშხანის, ასევე სხვა მძიმე მეტალების (Sb, Pb, Cd, Zn) ტოქსიკურობის ხარისხი, ასევე მათი გავრცელების ფორმები და არეალი.



ნახ. 1. დარიშხანის არსენატის (მრ.1) და დარიშხანის ოქსიდის (მრ.2) თერმოგრამა

სამუშაო შესრულებულია შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის გრანტის (PG/41/6-410/12) ფინანსური მხარდაჭერით.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Мышьяк и окружающая среда. Экспрес информация ВИНТИ. Цветная металлургия, Москва, #45, 1994, 29-40 с.
2. Ecological situation in Serpukhov and prospect for its improvement Edited by S.M.Sevostianov and A.S. Kerzhentsev.-M.; NIA- Priroda, 2008, 263p.
3. EPA Test Method 1311-TCLP. Toxicity characteristic Leaching Procedure, 1992, pp.6. Provided by www.ehso.com.
4. Angela M., Gonzalez Ramon V. Barnes. Comparison Micro-Waste-Assisted Extraction and Waste Extraction Test (WET) Preparation for inductively Coupled Plasma Spectroscopy Analyses of Waste Samples //Anal.Bioanal. Chem., v.37, 2002, pp.255-256.
5. Report on Special Investigation of obsolete pesticides in Tajikistan, TAUW Consortium, 2010.
6. Gigauri R., Japaridze Sh., Chirakadze A., Gogiberidze T. Study of toxicity rate and environmental pollution caused with arsenic-containing waste according to TCLP and WET standarts. R.Agladze conference RAC-3. 2011, 18-19 October,p.60.

STUDY OF THE TOXICITY QUALITY OF ARSENIC-CONTAINING WASTE USING OF MODERN TEST METHODS

Tea Gogiberidze, Rusudan Gigauri, Shukri Japaridze, Lamara Dolidze
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

The arsenic-containing amortized repositories has been investigated in two regions of Georgia (Racha-Svaneti). The initial percent contents of arsenic has been determined in five repositories using iodometric, thiosulphuric and atomic-absorption methods. The forms, valence, solubility, pH and toxicity of arsenic has been determined using TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) and WET (waste exstaction test)

standards. As a result of studies it is established that in the five arsenic-containing repositories arsenic occur in the forms oxide, arsenite and arsenate. Oxide form of arsenic (III) is the most toxic, slightly soluble and accumulate in soils eventually. Arsenit forms are high soluble in water and are noted for a wide range of occurrence and high toxicity level. Arsenates are slightly soluble and less toxicity.

ИЗУЧЕНИЕ СТЕПЕНИ ТОКСИЧНОСТИ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ТЕСТ МЕТОДОВ

Т.Б.Гогиберидзе, Р.И.Гигаури, Ш.С.Джапаридзе, Л.Д.Долидзе

Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.И.Агладзе Тбилисского государственного университета им.Иване Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Изучены амортизированные захоронения мышьяксодержащих отходов двух регионов Грузии (Рача, Сванети). Методами иодометрического, тиосульфатного и атомно-абсорбционного анализа установлено начальное процентное содержание мышьяка. С применением TCLP (характеристика токсичности при процессе выщелачивания) и WET (тест мокрой экстракции) стандартов выявлены формы, валентность, растворимость, рН и степень токсичности мышьяка. В результате исследования установлено, что в погребениях мышьяк находится в виде трехвалентного оксида, арсенитов и арсенатов. Оксидная форма мышьяка характеризуется высокой степенью токсичности, мало растворима в воде и со временем аккумулируется в почве. Арсениты хорошо растворимы в воде и поэтому характеризуется большим ареалом распространения. Токсичные пестициды опасны как для почв, так и для зеленого покрова. Арсенаты мало растворимы в воде и представлены в виде менее токсичных форм.

**მტკვარსა და მის შინააგებობაში მეთალების მრავალწლიანი
განაწილების შედეგები, სტატისტიკური დამუშავება და სიტუაციის განვითარების
შეფასება**

ნინო ბეკოშვილი, მაია ცინცაძე, თეიმურაზ უჩანეიშვილი*

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

**თსუ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

საქართველოს გარემოსთვის დამახასიათებელი სპილენძის, თუთიისა და მანგანუმის განაწილების მრავალწლიანი კანონზომიერების გამოვლენას დიდი მნიშვნელობა აქვს. მოცემულია 7 წლის განმავლობაში მდინარე მტკვარში ბორჯომთან აღებულ ნიმუშებში აღნიშნული მეთალების შემცველობის მონაცემები და ჩატარებულია სტატისტიკური დამუშავება. დადგინდა, რომ 95%-იანი ალბათობით სპილენძის შემცველობა უტოლდება $20,96 \pm 19,84$, თუთიისათვის – $14,61 \pm 5,86$ და მანგანუმისთვის – $15,2 \pm 7,49$. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ სპილენძის შემცველობის ფართო საზღვრებში ცვლილება დამოკიდებულია შაბი-ამნის (სპილენძის სულფატი) მომატებულ გამოყენებაზე სასოფლო-სამეურნეო სოკოვანი დაავადებების საწინააღმდეგოდ, რაც განპირობებულია კლიმატური პირობებით. განხილულია მომავალი განვითარების ნულოვანი, პესიმისტური და ოპტიმისტური ვარიანტები და გამოთქმულია რეკომენდაციები.

საქართველოსთვის სპილენძის, თუთიისა და მანგანუმის განაწილების მრავალწლიანი კანონზომიერებების გამოვლენას დიდი მნიშვნელობა აქვს, ვინაიდან ეს მეთალები დამახასიათებელია საქართველოს გარემოსთვის. განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს სასოფლო-სამეურნეო სავარგულებიდან პრეპარატების გამოყენების ნარჩენების ჩარეცხვა წყალსატევებსა და მდინარეებში, ასევე სხვადასხვა საბადოებიდან აღნიშნული მეთალების შემცველი ნაერთების მოხვედრა წყალში. ჩატარებულია სამუშაოები სპილენძის, თუთიისა და მანგანუმის მრავალწლიანი განაწილების დასადგენად თვეების მიხედვით. 7 წლის განმავლობაში მდინარე მტკვარში ბორჯომთან მიღებულია იმ მეთალების შემცველობის მონაცემები, რომელთა სტატისტიკური დამუშავება გვადლევს შემდეგ სურათს (ცხრ. 1).

გამოთვლილია მეთალების საშუალო შემცველობა მიმდინარე წლის, საშუალო შემცველობა 7 წლის განმავლობაში და საშუალო სტანდარტული გადახრა. მიღებული მონაცემების შესაბამისად ბორჯომთან მდინარე მტკვარის წყალში სპილენძის, თუთიისა და მანგანუმის შემცველობა სტატისტიკური დამუშავების შედეგად განისაზღვრა 95%-იანი ალბათობით. სპილენძის შემთხვევაში შემცველობა უტოლდება $20,96 \pm 19,84$, თუთიისათვის – $14,61 \pm 5,86$ და მანგანუმისთვის $15,2 \pm 7,49$ [1, 2]. ამ მონაცემების მიხედვით ძალზე დიდი განსხვავებაა სპილენძის შემთხვევაში, მაშინ როდესაც თუთიისა და მანგანუმის შემთხვევაში მიღებული შედეგების განფენა მისაღებ დონეზეა. სავარაუდოა, რომ სპილენძის შემცველობის ფართო საზღვრებში ცვლილება დამოკიდებულია შაბიამნის (სპილენძის სულფატი) მომატებულ გამოყენებაზე მევენახეობისა და სასოფლო-სამეურნეო პროდუქციის სოკოვანი დაავადებების საწინააღმდეგოდ. აღსანიშნავია, რომ შაბიამნის გამოყენება ზოგჯერ კლიმატური პირობების გამო გადა-მეტებულად მოხდა. შაბიამნის ნარჩენები გამოირეცხება წყალსატევებში და ჩადის მდინარე მტკვარში. თუთიისა და მანგანუმის გამოყენება შედარებით იშვიათია და ამიტომ არ არის დიდი ცვლილება მის შემცველობაში.

გარემოზე ზემოქმედების სხვადასხვა ფაქტორების კვლევის ფაქტობრივი შედეგების დაგროვების შემდეგ, ხდება შექმნილი მდგომარეობის მომავალი განვითარების ვარიანტების შეფასება, მისი მოდელირება. ჩვეულებრივ განიხილავენ ე.წ. ნულოვან, პესიმისტურ და ოპტიმისტურ ვარიანტებს.

ნულოვანი ვარიანტისას გრძელდება სამუშაოების შესრულების დროს გამოვლენილი ტენდენციები და ხდება მიღებული შედეგების მათემატიკური ექსტრაპოლაცია 10, 20 წლისა და უფრო ხანგრძლივი პერიოდისათვის. ე.ი. ეკოლოგიური მდგომარეობის შენარჩუნების გათვალისწინებით.

პესიმისტური ვარიანტი განიხილავს გარემოზე მანვე ზემოქმედების გაძლიერების შესაძლებლობას და ხდება შეფასება ზღვრულად დასაშვები ნორმების მიღწევის ვადისა იმ შემთხვევაში, თუ ამოქმედდება ანთროპოგენური ფაქტორები შესაბამისი გარემოსდაცვითი ღონისძიებების გაძლიერების გარეშე.

ოპტიმისტური ვარიანტი. ქვეყნის განვითარება იწვევს ანთროპოგენური ზემოქმედების მცირე ცვლილებას და გარემოსდაცვითი ღონისძიებების გაძლიერებით, ასევე საზოგადოებრივი ზედამხედველობით

ხდება მანვე ზეგავლენის მინიმიზაცია. ე.ი. ქვეყნის განვითარებამ არ უნდა გამოიწვიოს გარემოსდაცვითი მუქარების გაზრდა დასაშვებ ნორმაზე მაღლა.

ცხრილი 1. სპილენძის, თუთიისა და მანგანუმის განაწილება მდინარე მტკვარში ბორჯომთან წლების მიხედვით (2004-2011წ.წ.)

№	X	\bar{X}	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	$\Sigma(X - \bar{X})^2$	$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \Sigma(X - \bar{X})^2}$
სპილენძის შემცველობა						
1	49,85	20,96	28,89	834,63	2789,22	21,56
2	54,95		33,99	1155,32		
3	8,29		-12,67	160,53		
4	6,7		-14,26	203,35		
5	7,15		-13,81	190,72		
6	9,5		-11,16	124,55		
7	10,0		-10,96	120,12		
თუთიის შემცველობა						
1	26,83	14,61	12,22	149,33	240,9	6,34
2	18,37		3,76	14,14		
3	13,05		-1,56	2,43		
4	12,45		-2,16	4,67		
5	11,38		-3,23	10,43		
6	13,2		-1,41	1,99		
7	7,0		-7,6	57,91		
მანგანუმის შემცველობა						
1	32,95	15,2	17,75	315,06	393,49	8,1
2	15,48		0,28	0,08		
3	13,07		-2,13	4,54		
4	13,2		-2,0	4,		
5	11,8		-3,4	11,56		
6	11,2		-4	16		
7	8,7		-6,5	42,25		

შენიშვნა: X – მეტალის შემცველობა მიმდინარე წელს; \bar{X} – მეტალის საშუალო შემცველობა 2004-2011წ.წ.; σ – საშუალო სტანდარტული გადახრა; n = 7 (წლების რაოდენობა: 1 – 2004; 2 – 2005; 3 – 2006; 4 – 2007; 5 – 2008; 6 – 2010; 7 - 2011); t (სტუდენტის კოეფიციენტი) – კოეფიციენტი 95% სანდობის ალბათობის დროს t = 2,447. ამ შემთხვევაში მეტალის შემცველობა 95% სანდობის ალბათობით იქნება, α – რისკის ხარისხი 0,05.

სასურველია პოზიტიური ვარიანტის, როგორც ძირითადი ვარიანტის განვითარება.

მსოფლიოში მიმდინარეობს ანთროპოგენური ზეგავლენის შემცირება მიუხედავად ურბანიზაციის გაზრდისა, ვინაიდან შესაბამისად გაიზარდა საერთაშორისო მართვის ინსტიტუტების როლი. კერძოდ, სხვადასხვა კონვენციებისა და დეკლარაციების საერთაშორისო მექანიზმების ამოქმედების გამო შეინიშნება სამთავრობო და საზოგადოებრივი პასუხისმგებლობის ამაღლება [3]. ამჟამად გლობალური მასშტაბით აღარ იზრდება დამაბინძურებელი ფაქტორების ზეგავლენა და შედეგად შენედა გლობალური დატობის ზრდის ტენდენცია. ასე რომ, მსოფლიო საზოგადოებრიობამ (განსაკუთრებით გაერთიანებული ერების ორგანიზაციის სამდივნოს ძალისხმევა) შესაძლო მართვის ბერკეტების გამოყენებით გარკვეულწილად დაარეგულირა ნეგატიური ტენდენციები. საქართველოშიც შესაძლებელია ანალოგიურად, საერთაშორისო მოთხოვნათა შესრულებით (საქართველო მონაწილეობს ფენევის, როტერდამის, ბაზელის, სტოკჰოლმის კონვენციებში და დუბაის დეკლარაციებში) უზრუნველყოფილი იქნას საზოგადოებრივი მეურნეობის განვითარება ადამიანისა და გარემოს ჯანმრთელობის შენარჩუნებით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. დ.კეკელიძე, მ.ცინცაძე, კ.ბილაშვილი, ნ.კეკელიძე, ბ.კვიციანი, გ.ცოტაძე, თ.ჯახუტაშვილი, ნ.თაბუაშვილი, რ.ბაბლიძე, ნ.ბეკოშვილი. „მძიმე მეტალების კონცენტრაციების განსაზღვრა მდინარე მტკვარსა და მის ზოგიერთ შენაკადში“. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. ტომი 10, №4, 2010. გვ. 106-109.
2. ნ.ბეკოშვილი, ნ.კეკელიძე, დ.კეკელიძე, გ.ცოტაძე, მ.ცინცაძე, ბ.კვიციანი, ი.ამბოკაძე. „მდინარე მტკვარის მონიტორინგის შედეგები მძიმე მეტალებისთვის“. საერთაშორისო სამეცნიერო-ტექნიკური კონფერენციის „გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება“ შრომების კრებული, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2010. გვ. 308-311.
3. Lambert, B.A. Leven, R.M. Green. New Methods of Cleaning Up Heavy Metals in Soils and Water. Environmental Science and Technology Briefs for Citizens, 2012, pp. 1-4.

RESULTS OF MULTIYEAR METAL DISTRIBUTION IN KURA RIVER AND ITS TRIBUTARIES, THEIR STATISTICAL PROCESSING AND ASSESSMENT OF DEVELOPMENTS

Nino Bekoshvili, Maia Tsintsadze, Teimuraz Uchaneishvili*

*Georgian Technical University***TSU Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry***SUMMARY**

Manifestation of multiyear regularities of distribution of copper, zinc and manganese, characteristic for Georgian environment is of great importance. Data on the content of mentioned metals in the samples taken within 7 years from Kura River near Borjomi are given and statistical data processing is carried out. It is determined with 95% probability that copper content is equal to $20,96 \pm 19,84$, zinc content – $14,61 \pm 5,86$ and manganese content – $15,2 \pm 7,49$. Assumption is made that wide-range change in copper content is depended on excessive application of blue-stone (copper sulfate) against fungous diseases spread in the agriculture that is caused by climate conditions. Zero, pessimistic and optimistic options of future development are considered and appropriate recommendations are given.

РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В Р. КУРА И ЕЕ ПРИТОКАХ, ИХ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И ОЦЕНКА РАЗВИТИЯ СИТУАЦИИ

Н.Р.Бекешвили, М.Г.Цинцадзе, Т.Г.Учанейшвили*

*Грузинский технический университет***ТГУ Институт физической и органической химии им. Петра Меликишвили***РЕЗЮМЕ**

Выявление многолетних закономерностей распределения меди, цинка и марганца, характерных для окружающей среды Грузии, имеет большое значение. Приведены данные о содержании указанных металлов в образцах, взятых в течение 7 лет из р. Кура у г. Боржоми и проведена статистическая обработка данных. Установлено, что содержание меди с 95%-ой вероятностью равно $20,96 \pm 19,84$, цинка – $14,61 \pm 5,86$ и марганца – $15,2 \pm 7,49$. Высказано предположение, что изменение содержания меди в широком диапазоне зависит от чрезмерного применения медного купороса (сульфат меди) против грибковых заболеваний, распространенных в сельском хозяйстве, что обусловлено климатическими условиями. Рассмотрены нулевой, пессимистический и оптимистический варианты будущего развития и даны соответствующие рекомендации.

ბარემოში დიოქსინების მიგრაციისა და დაბინძურების დეტოქსიკაციის შესახებ

ავთანდილ დოლიძე, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე,
ნათია ბარბაქაძე, რუსუდან ურიდია

*ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ლიტერატურული და ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე რეკომენდირებულია პესტიციდებით დაბინძურებული ნიადაგების დეტოქსირების კომპლექსური მეთოდი ჩამქრალი კირის შეტანის გზით შემდგომი გახურების გარეშე, ასევე ბიოდეგრადაციის პირობების შექმნით ნიადაგის ადგილობრივი ბიოლოგიური აგენტების გააქტიურების მეშვეობით.

საქართველოში მიმდინარეობს სამუშაოები სახიფათო ნივთიერებების გაუვნებელყოფისა და დაბინძურებული ნიადაგების აღდგენის დარგში [1,2]. განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს, რომ დიოქსინებით და მსგავსი ნაერთებით გარემოს დაბინძურება გლობალური ეკოლოგიური პრობლემაა და მეცნიერების მნიშვნელოვანი ნაწილი განაგრძობს სისტემატურ მუშაობას ამ სახიფათო ნაერთების მიგრაციისა და დაბინძურების დეტოქსიკაციის საკითხებზე. აღნიშნულ ნივთიერებებს ახასიათებს ტოქსიკურობა, ნახევრადდაშლის ხანგრძლივი პერიოდი, ბიოაკუმულაციის უნარი და მიდრეკილება ტრანსსასაზღვრო გადატანისადმი. მდგრადი ორგანული დამაბინძურებლები - დიბენზოდიოქსინები, დიბენზოფურანები, ასევე ბიფენილები, რომლებიც წარმოადგენენ საწარმოო პროცესების თანამდე პროდუქტებს. ამათგან ყველაზე ტოქსიკურებია: 2,3,7,8-ტეტრაქლორდიბენზო-ნ-დიოქსინი, 2,3,7,8-ტეტრაქლორდიბენზოფურანი და 3,3,4,4,5-პენტაქლორბიფენილი.

ეს ნივთიერებები ძალიან მცირე დოზებით აძლიერებენ ღვიძლის ზოგიერთი ფერმენტული სისტემის ფუნქციონირებას, რომლებიც პასუხისმგებელი არიან ორგანიზმში მოხვედრილი ასეულობით ნივთიერების ბიოტრანსფორმაციაზე და აუცილებელი ნივთიერებების სინთეზზე. შედეგად იწყება მეტაბოლური ქაოსი ძალზე მძიმე შედეგებით. მრავალ ქვეყანაში მიმდინარეობს ფართო სამუშაოები მდგრადი ორგანული დამაბინძურებლების ცოცხალ ორგანიზმზე ზეგავლენის მექანიზმების კვლევის საკითხებზე, ასევე დეტოქსიკაციის შესაძლო მეთოდების შესწავლის მიმართულებით ყველაზე მეტად ხელმისაწვდომი და ეფექტური ტექნოლოგიების შემუშავების მიზნით.

აშშ-ს გარემოს დაცვის სააგენტოს მონაცემების შეჯამების შედეგად შესაძლებელია გამოიკვეთოს დიოქსინების ჰაერში მოხვედრის პროცესების ჩამონათვალი მათი ხვედრითი წილის მიხედვით: საყოფაცხოვრებო ნაგვის და სამედიცინო ნარჩენების დაწვა, ცემენტის წარმოება, ხე-ტყის დაწვა, ღიზელის საწვავის გამონაბოლქვი, ბუნებრივი ხანძრები, სპილენძის ჯართის გადადნობა, საყოფაცხოვრებო ჩამდინარე წყლების ნალექი და სხვ. უნდა აღინიშნოს, რომ ერთ-ერთ ყველაზე ნაკლებად დამაბინძურებელი პროცესია სახიფათო ნარჩენების დაწვა. შეიძლება ითქვას, რომ საყოფაცხოვრებო ნარჩენების დაწვის პროცესის დროს წარმოქმნილი დიოქსინის მსგავსი ნივთიერებების რაოდენობა თითქმის 1000-1500-ჯერ მეტია ვიდრე სახიფათო ნარჩენების დაწვის დროს წარმოქმნილი ტოქსიკური ნაერთები. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ნაგვის დასაწვავი ღუმელების ტოქსიკურ ემისიებზე არანაკლებ სახიფათოა ხანძრები სანაგვეებზე ანდა სახლის ეზოებში ნაგვისა და ჩამოყრული ფოთლების ღია დაწვა.

სადღეისოდ მთავარი პრობლემაა ქლორის გამოყენება მრეწველობაში მრავალი პროდუქციის მისაღებად, რომელთა შეცვლა ახლო მომავალში არ არის რეალური და არც ეკოსფეროდან ქლორის ნარჩენების გამოყოფის პრობლემის გადაწყვეტაა მოსალოდნელი [3,4]. ამდენად, დიოქსინების ძირითადი წყარო არის ქლორორგანული მასალის დაწვა, განსაკუთრებით ეკონომიკურად განვითარებულ ქვეყნებში. აქვე უნდა აღინიშნოს დიოქსინების მიგრაციის ზეგავლენა გარემოზე. ამ ნაერთების შემცველობაზე მონიტორინგი სისტემატურად მიმდინარეობს და შეიძლება ატმოსფეროში მისი შემცველობის კლების

ტენდენცია, რაც განპირობებულია გარემოს დაცვის ღონისძიებების გააქტიურებით. დიოქსინებით დაბინძურების ღონისა და მისი წყაროების ინვენტარიზაცია მიმდინარეობს საქართველოშიც, მაგრამ მცირე დაფინანსების გამო შეზღუდულია. ამ შემთხვევაში მნიშვნელოვანია შემდეგი ფაქტორები: ყოველწლიურად ატმოსფეროდან დაღეჭილი დიოქსინების რაოდენობა აჭარბებს ყოველწლიური ემისიის ღონეს; რიგი შეზღუდვების გამო შესაძლებელია ექსპერიმენტული მონაცემების არასწორი განსაზღვრა; არის მეორადი ემისიებიც, რომლის შეფასება რაოდენობრივად შეუძლებელია. საქმე იმაშია, რომ ადრე წარმოქმნილი დიოქსინები და მასალები გადაიტანება გარემოს სხვადასხვა ფენებს შორის. ეს გადატანა შეიძლება მოხდეს აორთქლების, ატმოსფეროდან ნაწილაკების სველი და მშრალი დაღეჭვის, აღსორცის, ეროზიის, ქარის და წყლის ნაკადების მეშვეობით. დიოქსინების მსგავსი ნაერთები ხასიათდებიან მდგრადობით გარემოში, რის გამოც ხდება მათი დაგროვება და გადანაწილება ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესაბამისად. ასე რომ, ბიოსფეროზე ახდენს გავლენას არა მხოლოდ მიმდინარე გამოტყორცნები, არამედ მრავალი წლით ადრე წარმოქმნილიც. მთლიანობაში უნდა შემცირდეს დიოქსინების მოხვედრა ადამიანის ორგანიზმში.

ღიდ ბრიტანეთში ჩატარებული ინვენტარიზაციის შესაბამისად ნიადაგსა და ბიოტაში დიოქსინების რაოდენობის თანაფარდობა არის 1000:1, თანაც მცენარეში ფესვთა სისტემიდან ხვდება დიოქსინების მთლიანი რაოდენობის მხოლოდ ძალზე უმნიშვნელო ნაწილი - 0.006-0.02%. მცენარეები დიოქსინების ძირითად ნაწილს შთანთქავენ ჰაერიდან და ამასთან ერთად ეს პროცესი არის წონასწორული. აქედან გამომდინარე, მათი ბიოკონცენტრირება მცენარეში ძალზე მცირეა და ძირითადად ნიადაგში ხდება დაგროვება. განსხვავებით მცენარეებისაგან, ცხოველებში გაცილებით მნიშვნელოვანი დაგროვებაა და იგი გადადის კვების ჯაჭვში, თუმცა მათი რაოდენობა ბიოტაში მაინც მცირეა და ადამიანის ორგანიზმში დიოქსინების 95% ხვდება საკვებთან ერთად [5]. ითვლება, რომ დიოქსინების ადამიანის ორგანიზმიდან ნახევარგამოტანის პერიოდი შეადგენს დაახლოებით 7 წელს [6]. არამეტაბოლიზირებული დიოქსინი ძირითადად გროვდება ცხიმოვან ქსოვილებში და ღვიძლში. აქედან გამომდინარე, ადამიანის ორგანიზმზე დიოქსინების ზეგავლენის შესამცირებლად აუცილებელია არამართო მიმდინარე გამოტყორცნების შეწყობა, არამედ მათი მიგრაციის პრევენცია რათა არ მოხდეს ამ ნივთიერებების მოხვედრა კვების ჯაჭვში.

დეტოქსიკაციის მეთოდების განხილვის დროს უნდა აღინიშნოს, რომ სხვადასხვა დიოქსინები არ წარმოადგენენ სერიოზულ საფრთხეს იმ შემთხვევაში, თუ 4 ლატერული ჰალოგენის ატომიდან მოცილებული იქნება ერთ-ერთი. ძალზე სახიფათო ნივთიერებების გასანადგურებლად ყველაზე მარტივია მაღალტემპერატურული დაწვა ან პიროლიზი, მაგრამ ქლორირებული ორგანული ნივთიერებების შემთხვევაში მაღალტემპერატურული პროცესები წარმოადგენენ დიოქსინებით გარემოს დაბინძურების ძირითად წყაროს. მიუხედავად იმისა, რომ მიმდინარეობს სისტემატური სამუშაოები დაწვის დროს დიოქსინების გამოტყორცნის შესამცირებლად, ნაკლებად სავარაუდოა, რომ დაწვა იყოს განხილული ნიადაგისა და სხვა მყარი მატრიცების დეტოქსიკაციის უსაფრთხო მეთოდად. რაც შეეხება თხევად სამრეწველო ქლორშემცველ ნარჩენებს, მათი დაწვა ასევე ძალზე სახიფათოა, ამიტომ განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა დექლორირების ალტერნატიული ტექნოლოგიების შემუშავებას დაწვის გარეშე. არსებობს დიოქსინების დესტრუქციის მთელი რიგი დაბალტემპერატურული მეთოდები, რომელთა პრაქტიკული გამოყენება მომავლის საქმეა. ჩვენი ყურადღება გამახვილებულია დექლორირების მეთოდზე რომელიც არ იწვევს გარემოზე ნეგატიურ ზეგავლენას.

ადრე აღვნიშნეთ, რომ დიოქსინების წარმოქმნის ერთ-ერთ ძირითად წყაროს წარმოადგენს ნარჩენების დაწვის დანადგარები. ამ დროს წარმოქმნილი და ნაწილობრივ დაჭერილი მფრინავი ნაცარი შეიცავს დიოქსინების მნიშვნელოვან კონცენტრაციას (რამოდენიმე ათეული ნგ/გ-ზე - საერთაშორისო ტოქსიკურობის ექვივალენტი). ასეთი ნაცარი წარმოადგენს აქტივირებული ნახშირის, მეტალთა ოქსიდებისა და სხვადასხვა სორბირებული ორგანული ნივთიერებების რთულ ნარევეს. ნაჩვენებია, რომ გახურების დროს 200-400°C ფარგლებში ნაცარში დიოქსინები წარმოიქმნება საკმაოდ ინტენსიურად.

ამასთან ერთად, ჟანგბადის კონცენტრაცია აირად ფაზაში ახდენს მნიშვნელოვან ზეგავლენას დიოქსინების წარმოქმნაზე, თუმცა ვერ ინჰიბირებს მათ წარმოქმნას. ზოგიერთ შემთხვევაში თერმოლამუშავების ხანგრძლივობა მოქმედებს ტოქსიკურობის შემცირებაზე. 100°C-ზე მაღალი ტემპერატურის დროს ხდება ორგანული ნივთიერებების აორთქლება, რაც შეიძლება გამოიყენებულ იქნას მათი მოცილებისა და შემდგომი დაშლისათვის. დექლორირებისათვის ჩვეულებრივ გამოიყენება მეტალები და მეტალთა არააქროლადი მარილები, რომელთაც შეუძლიათ წარმოქმნან თერმულად მდგრადი ქლორიდები. ყველაზე მეტი რაოდენობით კვლევები ჩატარებულია კალციუმის ოქსიდზე, ვინაიდან ის ხელმისაწვდომი რეაგენტია [7,8]. ასევე გამოიყენებულია ალუმინი და მაგნიუმი და მათი ოქსიდები დიოქსინების დესტრუქციისათვის 500-800°C-ზე. 300-400°C-ზე კალციუმის ოქსიდი იწვევს არაარომატული ქლორირებული ნახშირწყალბადების დექლორირებას CaCl_2 , CaClOH , CO_2 , CaCO_3 და სხვა პროდუქტების წარმოქმნით. კალციუმის ოქსიდზე 500-900°C-ზე მიმდინარეობს დექლორირება ნახშირბადის მონოოქსიდის, წყლის, მარილმჟავას, ბენზოლის, ფენოლისა და ქლორბენზოლების წარმოქმნით. კალციუმის ოქსიდი 1000°C-ზე “მდულარე ფენაში” 300-ჯერ ამცირებს პოლიქლორირებული არომატული ნაერთების ჯამურ გამოფრქვევას [9]. უნდა აღინიშნოს, რომ ჩატარებულია კვლევები ნიადაგში დიოქსინების დექლორირებისათვის კალციუმის ოქსიდის გამოყენებით გახურების გარეშე [10]. იგივე პროცესი ჩატარებულია 80-250°C-ზე და მისი ეფექტურობა იყო 90%-ზე მეტი. ნიადაგის გახურების გამოყენება პრობლემატურია, ვინაიდან ამ დროს შესაძლებელია დიოქსინების აორთქლება კალციუმის ოქსიდის შეტანის დროს.

ჩვენი საბუთაოს მიზანია გახურების გარეშე დიოქსინებით ყველაზე მეტად დაბინძურებული ეკოლოგიური სისტემის - ნიადაგის გაწმენდა კალციუმის ოქსიდის და სხვა ბუნებრივი დანამატების გამოყენებით დექლორირების მიზნით გახურების გარეშე. შერჩეული იქნება ფოროვანი მინერალური დანამატები, ასევე მათი მოდიფიცირებული ფორმები კალციუმის, მაგნიუმის და მანგანუმის ოქსიდებით, რათა დადგინდეს ოპტიმალური პირობები დიოქსინებით დაბინძურებული ნიადაგების გასასუფთავებლად, ან დამაბინძურებლების კონცენტრაციის შესამცირებლად. ამ შემთხვევაში სასარგებლო იქნება კომპლექსური მიდგომის გამოყენებაც, რათა ნიადაგის მუავიანობის განეიტრალებასთან ერთად შეიქმნას ოპტიმალური პირობები ადგილობრივი მიკროორგანიზმების და სოკოების ცხოველყოფილობის გააქტიურებისათვის, რაც მთლიანობაში ხელს შეუწყობს ნიადაგში დამაბინძურებლების შემცირებას უსაფრთხო დონემდე წვის გარეშე ტექნოლოგიების გამოყენებით.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. ქავთარაძე ნ., მიქაძე ი., ჩანქსელიანი დ., ბარბაქაძე ნ., ურიდია რ., დოლიძე ა. სახიფათო ქიმიური ნარჩენების საერთაშორისო მართვის სტრატეგია და ადგილობრივი პრობლემები. საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია “ინოვაციური ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა”, შრომების კრებული, ქუთაისი, 2012, 82-84;
2. A. Dolidze, I. Mikadze, N. Kavtaradze, L. Dolidze, R. Uridia, M. Stepanishvili. Alternatives of pesticide residues neutralization considering local conditions and possibilities. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, 2012, 38, 2-3, 259-261;
3. Мюир Т., Эдер Т., Малдун Р., Лернер С. Применение стратегии практической ликвидации к сырью химической промышленности – хлору / Пер. с англ. Е. Макровой; Под ред. Т. Марковой. - Иркутск: Изд-во инст. географии, 1999. - 33 с;
4. Юфит С.С. Мусоросжигательные заводы –помойка на небе. -М.: Два мира, 1998. - 42 с;
5. US EPA. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. Path 1, V.2, -Washington, DC, EPA/600/P-00/001Ab, 2000. - 628p;
6. McLachlan M. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains // Environ. Sci. Technol. - 1996. - V.30. - P.252-259;

7. Gullett B.K., Bruce D.F., Bruce K.R. Thermal Treatment of 1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin by Reaction with Ca-Based Sorbents at 23-300 °C // Environ. Sci. Technol. - 1997. - V.31, Iss.7. - P.1855-1862;
8. Li Y.-X., Li H., Klabunde K.J. Destructive Adsorption of Chlorinated Benzenes on Ultrafine (Nanoscale) Particles of Magnesium Oxide and Calcium Oxide // Environ. Sci. Technol. - 1994. - V.28, Iss.7. - P.1248-1253;
9. Dougherty R.C., Collazo-Lopaz H. Reduction of Organochlorine Emissions from Municipal and Hazardous Waste Incinerators // Environ. Sci. Technol. - 1987. - V.21. - P.602-604;
10. Einhaus R.L., Honarkhah I., Erickson P.M. Fate of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Soil Following Stabilization with Quicklime. U.S. EPA, Risk Reduction Engineering Laboratory: Cincinnati, OH, 1991; EPA/ 600/2-91/052 (NTIS PB92-114487).

ABOUT MIGRATION OF DIOXINS IN THE ENVIRONMENT AND DETOXIFICATION OF POLLUTION

Avtandil Dolidze, Irma Mikadze, Nino Kavtaradze, Liparit Dolidze, Natia Barbakadze, Rusudan Uridia
P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Iv.Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Based on a review of literature and experimental data, is recommended a complex method of dechlorination of soil contaminated with pesticides, by adding of slaked lime without further heating, as well as creating the optimal conditions for biodegradation with activation of local soil biological agents.

О МИГРАЦИИ ДИОКСИНОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ДЕТОКСИКАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

А.В.Долидзе, И. И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе, Н.Г.Барбакадзе, Р.З.Уридия,
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили/Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

РЕЗЮМЕ

На основе рассмотрения литературных и экспериментальных данных рекомендован комплексный метод дехлорирования загрязненных пестицидами почв путем внесения гашеной извести без дальнейшего подогрева, а также создания оптимальных условий биodeградации посредством активирования местных почвенных биологических агентов.

მე-4 თაობის ინსექტიციდების გამოყენების შესაძლო გზები მანქანების წინააღმდეგ ბრძოლაში

ქეთევან ქოჩიაშვილი, ნათია ბარბაქაძე, რუსუდან ცისკარიშვილი, თამარ დგებუაძე,
მაია ჯაფარიძე, ირმა მიქაძე

*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ბუნებაში სხვადასხვა ორგანიზმებს შორის ურთიერთქმედება მიმდინარეობს კომუნიკაციური ნივთიერებების ხარჯზე, რომლებიც წარმოშობის მიხედვით განსხვავდებიან. თანამედროვე მსოფლიო პრაქტიკაში დიდი ყურადღება ეთმობა ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო პრეპარატებს: ფერომონებს, ოვენიოდებს, რეპელენტებს, ატრაქტანტებს და სხვ., რომელთა სინთეზირებაც შესაძლებელია ბუნებრივი ნელეულოდან გამოყოფილი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების საფუძველზე.

სასოფლო-სამეურნეო კულტურების მავნებლებთან და დაავადებათა გამომწვევების წინააღმდეგ ბრძოლის ღონისძიებებს დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მოსავლიანობის შენარჩუნებისა და ამალეების საქმეში. მავნე ორგანიზმებთან საბრძოლველად აქტიურად იყენებენ ქიმიურ ნივთიერებებს – პესტიციდებს, რომელთაც გააჩნიათ ტოქსიკური თვისებები ამა თუ იმ ცოცხალი ორგანიზმის მიმართ, ბაქტერიებიდან და სოკოებიდან დაწყებული, მცენარეებითა და მავნე თბილისხლიანი ცხოველებით დამთავრებული. ადრე გამოყენებული არაორგანული წარმოშობის პესტიციდები დღეისათვის მთლიანად შეცვლილია უფრო ეფექტური სინთეზური ორგანული ნაერთებით. ბოლო წლებში მიღებულია 10000-ზე მეტი სახეობის სხვადასხვა პესტიციდი: ინსექტიციდები, აკარიციდები, როდენტიციდები, ჰერბიციდები, ფუნგიციდები და სხვ. სასოფლო-სამეურნეო კულტურების დაცვისათვის გამოყენებული ღონისძიებების წარმატება მკვეთრად დაამოკიდებული დაცვითი ღონისძიებების დროულ ჩატარებაზე, ასევე მცენარეთა მოვლის პროფილაქტიკური და აგროტექნიკური აქტივობების შერწყმაზე. დაცვის არსებული გზებიდან მნიშვნელოვანია აგროტექნიკური, მექანიკური, ბიოფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური მიმართულებები. მათ ეფექტურობას განსაზღვრავს სამიში მავნებლების და მათი გავრცელების კერების დროული აღმოჩენა. დაცვის ღონისძიებების დაგეგმვის დროს კი წარმატების მიღწევისათვის აუცილებელია ძირითადი მავნებლებისა და დაავადებათა გამომწვევების ბიოლოგიური თავისებურებების, აგრეთვე კლიმატური პირობების გათვალისწინება. ბოლო წლებში სულ უფრო მეტი ყურადღება ეთმობა კვლევებს ეკოლოგიურად მცირე დატვირთვის მქონე პესტიციდების მიმართულებით.

ეკოლუციის პროცესში ბიოლოგიურ სახეობებს შორის ჩამოყალიბდა ურთიერთქმედების სხვადასხვა ფორმა, მათ შორის ურთიერთქმედება ქიმიური სიგნალების მეშვეობით. ცხოველებისა და მცენარეების მიერ გარემოში გამოყოფილ ცხოველქმედების პროდუქტებს სხვა ორგანიზმებისათვის შესაძლოა განსაზღვრული ბიოლოგიური მნიშვნელობა ჰქონდეს. ეს უკანასკნელნი უზრუნველყოფენ ქიმიურ კომუნიკაციებს ინდივიდებს შორის, იწვევენ საპასუხო რეაქციას იგივე სახეობის ინდივიდების მხრიდან. ცნობილია, რომ მცენარეები ხშირ შემთხვევაში გადარჩებიან ეკოლუციის პროცესში გამოძეშავებული საკუთარი დაცვითი მექანიზმების ხარჯზე. მათ მიერ გამოყოფილი ნივთიერებები აფრთხობენ მწერებს, ხელს უშლიან კვებაში, ამუხრუჭებენ მათ ზრდას და გამრავლებას. ხშირად გვხვდებიან მწერები, რომლებსაც ახასიათებთ მდგრადობა და მათი გამოყენება შესაძლებელია სელექტიურ პროგრამებში იმ მიზნით, რომ სხვადასხვა მავნებელ მწერთა მიმართ მცენარეთა გარკვეულმა ჯიშებმა გამოიმუშაონ იმუნიტეტი. მსგავსი კვლევები ჩატარდა აშშ-სა და კანადის საცდელ სასოფლო-სამეურნეო სადგურში [1-3].

მცენარეთა დაცვისათვის ასევე აქტუალურია ინსექტიციდების თემა. ტერმინი ინსექტიციდი გულისხმობს როგორც ბუნებრივ პროდუქტს, ისე სინთეზურ ნაერთს. ბუნებრივი ნაერთები განხილულია ორი ძირითადი მიზეზის გამო: მათ უმრავლესობას გააჩნია საყურადღებო თვისებები მწერების ერთიანი მენეჯმენტის სისტემაში. ინსექტიციდურ აქტივობად ითვლება უჯრედული მემბრანის პროტეინებზე ზემოქმედება და შედეგად, გამოხატული ტოქსიკური ეფექტი მწერებზე. ინსექტიციდის თითოეული კლასის სექციის სიდიდე ცვალებადია, რაც დამოკიდებულია ნაერთების რიცხვსა და არსებული ინფორმაციის მოცულობაზე. ლეტალური დოზა ეს არის დოზა, რომელიც კლავს საცდელი მწერების

ჯგუფის 50%-ს. თითოეულ ბუნებრივ ინსექტიციდს მოქმედების სხვადასხვა ბუნება აქვს. მავნე მწერების ორგანიზმში შეღწევის გზის მიხედვით შესაძლებელია ისინი დაიყოს 3 ძირითად ჯგუფად (ალსანიინაჟია, რომ მათი უმეტესობა ერთდროულად რამოდენიმე გზით სარგებლობს) [4] :

- **კონტაქტური ინსექტიციდები** – იწვევენ მწერის დაღუპვას მისი სხეულის ნებისმიერ ნაწილთან გარეგანი კონტაქტისას;

- **ნაწლავური ინსექტიციდები** – კვების ორგანოებით აღწევენ მწერთა ნაწლავებში, რომელიც ადვილად შთაინთქმება მსხვერპლის ორგანიზმის მიერ;

- **სისტემური ინსექტიციდები** – უნარი შესწევთ გადაადგილდნენ მცენარეთა სასუნთქ სისტემაში. მწერების დაღუპვა გამოწვეულია მათ მიერ მცენარეთა მოწამლული ნაწილის საკვებად გამოყენებით. ამით სისტემური ინსექტიციდები ემსგავსებიან ნაწლავურს.

მავნებელი მწერების ბიოლოგიის ღრმა შესწავლა მათ წინააღმდეგ პესტიციდების უფრო ეფექტურად გამოყენების საშუალებას იძლევა. ძირითადი პრობლემები, რომლებიც თავს იჩენენ ინსექტიციდების გამოყენებისას, მდგომარეობს შემდეგში:

1. ინსექტიციდები ტოქსიკურია არა მხოლოდ მავნე მწერების, არამედ სხვა სასარგებლო ორგანიზმების მიმართაც;

2. მწერები, რომელთა წინააღმდეგაც გამოიყენება ინსექტიციდები სწრაფად გამოიშუშებიან მდგრადობას მათ მიმართ. ასე მაგალითად, ერთი ჯგუფის ინსექტიციდის სისტემატური გამოყენებისას ღრთა განმავლობაში მავნე ორგანიზმებს გამოიშუშავდება რეზისტენტულობა, განსაკუთრებით ეს უკანასკნელი ახასიათებთ განვითარების შედარებით მოკლე ციკლის და სწრაფი გამრავლების უნარის მქონე სახეობებს. აქედან გამომდინარე, თუ საქმე გვაქვს ისეთ მავნებელთან, რომელთან ბრძოლაც შესაბამისი საშუალებით ვერ ხერხდება, საჭიროა გამოვიყენოთ ისეთი ინსექტიციდი, რომელიც გამოიყენებოდა იგივე მავნებლის სხვა ჯგუფის მიმართ.

როგორც წესი, ურთიერთქმედების თავისებურების მიხედვით ცოცხალი ორგანიზმების მიერ გამოყოფილ ნივთიერებებს 2 ჯგუფად ყოფენ - შიდასახეობრივი და სახეობათაშორისი ურთიერთქმედების ნივთიერებები [5,6].

შიდასახეობრივი მოქმედების ქიმიურ ნივთიერებებს მიეკუთვნებიან ფერომონები, ანუ მეოთხე თაობის პესტიციდები და მწერთა ჰორმონები. აღნიშნულნი ხასიათდებიან მაღალი შერჩევითობით და ბიოლოგიური აქტივობით. მცენარეთა დაცვაში ფერომონები და მწერთა ჰორმონები გამოიყენება მავნე მწერთა რიცხოვნობის რეგულაციის მიზნით. ამ უკანასკნელთა მნიშვნელოვანი როლი განპირობებულია მრავალი სასარგებლო თვისებებით, რაც გულისხმობს მწერთა პოპულაციის შესახებ ზუსტი მონაცემების აღნუსხვას. ამ მონაცემების მიღება შესაძლებელი ხდება დაკვირვების გზით ფერომონიანი სქესმჭერების დახმარებით. ფერომონული პრეპარატები ნაკლებტოქსიკურია და საშუალებას იძლევა ვმართოთ მწერები, ბიოცენოზის სხვა ბიოლოგიურ ორგანიზმებზე ზემოქმედების გარეშე [7].

ქიმიური ბუნებით ფერომონები აქროლად ნივთიერებებს წარმოადგენენ და ადვილად ვრცელდებიან ჰაერში დიდ მანძილზე. ისინი გამოირჩევიან ლაბილურობით და ადვილად იშლებიან მზის სხივების, ტენიანობის და ტემპერატურის ზემოქმედებით. ისეთ მწერებში, როგორცაა ფუტკრები, ჭიანჭველები, ტერმიტები და ტარაკანები ქიმიური კომუნიკაცია შეიძლება განხორციელდეს ნაკლებად აქროლადი ნივთიერებების მეშვეობით, რომლებიც მოქმედებენ შედარებით მოკლე დისტანციაზე. სამეცნიერო ლიტერატურაში ფერომონს რამოდენიმე განმარტება აქვს, მაგრამ ამჟამად მიღებულია კარლსონის და ლუსერის (Karlson P., Luscher M. Nature. 183, 55, 1958) მიერ შემოთავაზებული განმარტება – “ფერომონები ცოცხალი ორგანიზმების მიერ გამოიშუშებული ნივთიერებებია, რომლებიც გამოიყოფიან გარემოში სპეციალური ჯირკვლებიდან და იწვევენ სპეციფიკურ საპასუხო რეაქციას (მახასიათებელ ქცევას განვითარების პროცესში) ერთი და იგივე სახეობის ბიოლოგიურ ერთეულში”. მ. ბარბიეს [7,8] მიხედვით სახელწოდება ფერომონი შედგება 2 ბერძნული ძირის: “გადატანა” და “აღზნება” შერწყმით. ისინი მწერების ორგანიზმსა და პოპულაციაში ითავსებენ სასიგნალო ფუნქციას. დადგენილია, რომ ფერომონებს მოქმედების ფართო სპექტრი გააჩნიათ და ქცევის სხვადასხვა სახეზე ახდენენ ზემოქმედებას: იზიდავენ სხვა სქესის ინდივიდებს (სქესის), აფრთხობენ განსაზღვრული ადგილებიდან (განგაშის), აიძულებენ მწერებს შეგროვდნენ ერთ კონკრეტულ ადგილზე (აგრეგაციული), ემსახურებიან ტერიტორიის მონიშვნას (კვალის ფერომონები) და სხვ.

ყოფილ სსრკ-ში XX საუკუნის 80-იანი წლებიდან შემუშავებულია ფერომონების კომპლექტების მიღების ტექნოლოგიური სქემა. პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ტერიტორიაზე (სამუშაოს ხელმძღვანელი პროფესორი ავთანდილ დოლიძე) ორგანიზებულ იქნა საცდელი

წარმოება, რომელმაც უზრუნველყო კახეთის ზონის მევენახეობის მეურნეობები 600 000 ცალი ფერომონიანი სქესმჭერებით. პარალელურად ათვისებული იქნა აღმოსავლეთის ქლიავის და ვაშლის ნაყოფჭამიების ფერომონების სინთეზის სქემები, რითაც გადაწყდა ქვეყნის მეხილეობის ძირითადი მავნებლების საწინააღმდეგოდ ფერომონული პრეპარატების გამოყენების საკითხიც [9].

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, მწერების ქცევა სტიმულირდება და კონტროლირდება ქიმიური აგენტებით. ამ ქცევებს შეიძლება მივაკუთვნოთ საკვების, კვერცხების დასადები ადგილების და სქესობრივი პარტნიორების პოვნა და ა.შ. ქიმიური სატყუარები, ან ატრაქტანტები შეიძლება გამოვიყენოთ მავნე მწერების მიზიდვისათვის, ასევე წვეილებს შორის კავშირის გაწყვეტის მიზნით. მეცნიერ მეტკალფოვის [10] მონაცემებით ბორდოს ნარევი, ფუნგიციდია, რომელიც დიდი ხნის წინათ შეიქმნა საფრანგეთში და ამ დრომდე ეფექტურ საკვებ დეტერენტად რჩება. ის მზადდება სპილენძის სულფატის, ჩამქრალი კირისა და წყლისაგან და მოქმედებს როგორც საკვები დეტერენტი ფოთოლჭამიათა მიმართ. კარბამატები, ისეთები, როგორცაა სევინი-, ძირითადად გამოიყენებიან როგორც ინსექტიციდები, თუმცა არსებობს მონაცემები იმის შესახებ, რომ მათი გამოყენება შესაძლებელია ზოგიერთი მწერის საკვებ დეტერენტადაც. მავნე მწერების მიმართ ტოქსიკურია ასევე პირეტრუმი, რომელიც ორფრთიანების *Glossina* და *Culicoides* – ის საკვები დეტერენტიცაა. რაც შეეხება სქესის ატრაქტანტებს, მეცნიერ ბეროზას [11] მონაცემებით იმისათვის, რომ წარმატებით გამოვიყენოთ ფერომონიანი სქესმჭერები საჭიროა მრავალი პარამეტრის გათვალისწინება: სქესმჭერის კონსტრუქცია, მისი სიმაღლე და ადგილმდებარეობა, ექსპლუატაციის ვადა, სატყუარას ნივთიერების ტიპი და მდებარეობა, ნივთიერების გამოყოფის სიჩქარე, მისი მდგრადობა და რაოდენობა, ეფექტურობის პერიოდი, სატყუარას ნივთიერებაში კომპონენტთა ურთიერთდამოკიდებულება (თუ ის ნარევი), “მასპინძელი” კულტურის გავლენა, მანძილი რომელზეც ატრაქტანტი ავლენს აქტივობას, მწერის რეაქციის დრო, სქესმჭერისა და განადგურებისათვის გამოყენებული საშუალებების (უშრობი წებო, ინსექტიციდი ან სხვ.) ღირებულება. გარემოში სქესის ატრაქტანტების მასობრივმა გამოყენებამ შესაძლოა გამოიწვიოს სამიზნე მავნებელი მწერის ორიენტაციის სისტემის შეცვლა და ამით ხელი ეშლებათ სქესობრივ პარტნიორებს ერთმანეთის მოძებნაში. სქესის ფერომონების სინთეზურად მიღების ძირითადი მეთოდს წარმოადგენს მეტალირება-ალკილირების რეაქცია, ვიტების რეაქცია, ჰიდრომიერების რეაქცია, ზოდეკეიჩ-კადიოს რეაქცია, ციკლების ფრაგმენტაცია და სხვ. ფერომონების სინთეზის თანამედროვე მიმართულებები ხელს უწყობენ მავნებლების რიცხოვნობის მარეგულირებელი ნივთიერებების მიღების პრაქტიკული ამოცანების გადაწყვეტას, ასევე ფერომონებისათვის დამახასიათებელი სტრუქტურების შექმნის ახალი მიდგომების ძიებას.

მწერთა ჰორმონებითა და მათი ანალოგების მეშვეობით მავნე მწერების წინააღმდეგ ბრძოლა გავრცელებული პრაქტიკაა. ბუნებრივი იუვენალური ჰორმონები ანუ იუვენოიდები და სინთეზური ანალოგები იწვევენ შემდეგ ეფექტებს: ოვიციდური (ემბრიონალური განვითარების დათრგუნვა და ჭუპრის გამოჩეკვის თავიდან აცილება); მასტერილიზებელი მოქმედება (უნაყოფობა გადაეცემა დედებს პრეპარატით დამუშავებული მამრიდან); ზრდასრული მწერის დიაპაუზის დარღვევა (როცა მწერს ეღვიძება შეჯვარების და კვერცხის დადებისათვის არასასურველ პერიოდში). პირველად იუვენალური ჰორმონი აღმოჩენილი იქნა 1956 წელს. ასევე ცნობილია კანის ცვლის ჰორმონი α-ეკლიზონი და β-ეკლიზონი. როგორც წესი, ეკლიზონების ანალოგები აქტიურობით ბევრად ჩამორჩებიან იუვენალურ ჰორმონებს, თუმცა მათ უნარი შესწევთ დაარღვიონ მწერების ნორმალური გამრავლება-განვითარება. ეკლიზონები ხასიათდებიან ქემოსტერილური მოქმედებითაც. ისინი მდგრად ინდივიდებში ხელს უშლიან საკვერცხეების განვითარებას და კვერცხების წარმოქმნას.

იუვენოიდების სინთეზის მიმართულებით საინტერესო კვლევები ჩატარდა პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ბაზაზე. შედეგად ბუნებრივი და სინთეზური უჯერი ნაერთების დაშლის საფუძველზე შემუშავებულ იქნა მწერების ფერომონების და იუვენოიდების სინთეზის ეფექტური სქემა. აგრეთვე შემუშავებულია ახალი ოპტიკურად აქტიური ფერომონების იზოპრენოიდური და მეთილგანტოტვილი სტრუქტურები. სინთეზის გზით მიღებული ახალი იუვენოიდებიდან მნიშვნელოვანია დეკადინური მჟავები და მმარმჟავას ეთილის ეთერი. მწერების მიმართ ძლიერი აქტივობით გამოირჩევა პრეპარატი “ანემონი”, რომელიც რეკომენდირებულია მარცვლოვანი კულტურების მავნებლების წინააღმდეგ საბრძოლველად, აგრეთვე აბრეშუმის ჭიის პროდუქტიულობის ამაღლებისათვის [12].

ბუნებრივი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მისაღებად სინთეზის ნედლეულის ბაზის გაფართოების მიზნით მიზანშეწონილია საქართველოში არსებული მცენარეული ეთერზეთების კომპონენტების გამოყენებაც, ვინაიდან ჯერ კიდევ ასეული წლის წინ აღმოჩენილ იქნა, რომ სუნის

აქტიური საწყისის გამოყოფა თავისუფლად შეიძლება მცენარეებიდან, მათი ფრთხილი გახურებით და ცივ ზედაპირზე გამოყოფილი კონდენსატის შეგროვებით, რომელიც შედგებოდა ზეთისა და წყლის ფენისაგან. მოგვიანებით შეიმუშავეს ორთქლით გამოხდის მეთოდი და ამ დროს გამოყოფილ ზეთებს ეთერზეთები უწოდეს. ამ მცნებაში - “ეთერზეთები” - გაერთიანდნენ ნივთიერებები, გამოყოფილნი ექსტრაქციით ან გამოწურვით [13]. თვით ეთერზეთის უფრო აქროლადი ფრაქციები შედგებიან ნახშირწყალბადებისაგან, საერთო ფორმულით $C_{10}H_{16}$. მათი საერთო დასახელებაა ტერპენები, ხოლო შემდგომში ეწოდათ ტერპენოიდები. მრავალსაფეხურიანი ნატიფი ორგანული სინთეზის ეკონომიკურად მოგებიანი სქემის შესამუშავებლად კი სასურველია გერანიოლის გამოყენება, რომელიც წარმოადგენს რეპანისა და ვარდის ზეთების ძირითად კომპონენტს. შესაძლებელია სწორედ გერანიოლის საფუძველზე მიღებულ იქნას პოტენციური იუვენოიდი, ასევე საქართველოს მეხილეობის მავნებლის-კალიფორნიის ფარიანას სქესის ფერომონი.

მწერების იუვენალურ ჰორმონებთან ახლომდგომ ანალოგს თავისი ქიმიური აგებულებითა და მოქმედების ხასიათით წარმოადგენს ყველაზე მეტად გავრცელებული ინსექტიციდი - მეტოპრენი. პრეპარატს ახასიათებს მწერების განვითარების ყველა სტადიაზე ბიოლოგიური მოქმედების ფართო სპექტრი. მეტოპრენი მაღალტოქსიკურია მწერების მიმართ და დაბალტოქსიკურია თბილსისხლიანების მიმართ. მწერთა ჰორმონები არ იწვევენ ბიოქიმიურ ურთიერთქმედებას ორგანიზმებს შორის, ისინი ქიმიური რეგულატორები არიან და მოქმედებენ უშუალოდ იმ ორგანიზმში, რომელშიც ხდება მათი წარმოქმნა. მწერების სხეულის გარეგანი მკვრივი საფარველის პერიოდული ცვლა და ახალი საფარველით შეცვლა რეგულირდება ჰორმონ - ენდიზონით. იუვენალური ჰორმონი კი აუცილებელია ყველა მწერის იმაგოს სტადიაში კანის ყოველი ცვლის დროს, რათა ხელი შეეშალოს ახალი მწერის განვითარებას [14].

გარემოსათვის ნაკლებად სახიფათო პრეპარატებიდან ასევე აღსანიშნავია რეპელენტები ანუ დამფრთხობი საშუალებები, რომლებიც უზრუნველყოფენ მავნე მწერების მიერ მიყენებული ზარალის შემცირებას და ამასთან ერთად ნაკლებად მოქმედებენ ენტომოფაუნაზე. მათი გამოყენება სოფლის მეურნეობის მავნებლების საწინააღმდეგოდ ფართომასშტაბიანია. საქართველოში მცენარეთა დაცვაში რეპელენტები თითქმის არ გამოიყენება, თუმცა მაღალგანვითარებული ქვეყნების სოფლის მეურნეობაში ასეთი სახის პრეპარატებს გარკვეული ადგილი უკავიათ, განსაკუთრებით ინსექტიციდო-რეპელენტებს. ეს ძირითადად განპირობებულია რეპელენტური პრეპარატების შედარებითი სიძვირით და მათი გამოყენების ზოგიერთი სირთულით. საქართველოში ჩატარებულია კვლევები რეპელენტური თვისებების მქონე ნივთიერებების სინთეზის, ასევე პრეპარატული ფორმების დამზადების მეთოდიკის შემუშავების მიმართულებით. გასულ წლებში პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის სამუშაო ჯგუფის მიერ ადგილობრივი პირობების გათვალისწინებით შერჩეულ იქნა ეფექტური პრეპარატები, ასევე შემუშავდა ოპტიმალური სქემები პრეპარატების მცირემასშტაბიანი წარმოებისათვის [6].

დღეისათვის ქიმიური ნივთიერებების ნაცვლად უკვე შეიმუშავებენ ბაქტერიულ, ვირუსულ და სხვა ანალოგიურ პრეპარატებს, რომლებიც როგორც წესი, ეფექტურობით ბევრად ჩამორჩებიან ქიმიურ პრეპარატებს, თუმცა მოქმედებენ მავნებელთა კონკრეტულ ჯგუფზე და უსაფრთხონი არიან სხვა მწერებისა და თბილსისხლიანი ცხოველების, ასევე ადამიანების მიმართ.

ამდენად, სასოფლო-სამეურნეო კულტურების მავნებლებთან და დაავადებების გამომწვევებთან ქიმიური ურთიერთქმედების გამოყენებით ბრძოლის მრავალი გზა არსებობს, თუმცა ეფექტურობის მისაღწევად აუცილებელია მრავალი ფაქტორის გათვალისწინება. მრავალწლიანმა პრაქტიკამ აჩვენა, რომ სასოფლო-სამეურნეო კულტურების საიმედო დაცვისათვის აუცილებელია ყველა არსებული მეთოდის კომპლექსური და რაციონალური გამოყენება. ამ მოთხოვნებს პირდაპირ პასუხობს მცენარეთა ინტეგრირებული დაცვა, რომელიც დაცვის ღონისძიებების სისტემათა განვითარების უმაღლეს ეტაპად მიიჩნევა.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Ellis J. R., McCalla T.M. Effects of patulin and method of application on growth stages of wheat, Appl. Microbiol., 25, p. 562-566 (1973);
2. Huang C. Y. Effects of nitrogen fixing activity of blue-green algae on the yield of rice plants, Bot. Bull. Academia Sinica, 19, p. 41-52 (1978);

3. Rice E. L., Huang C. Y. Effects of decaying rice straw on growth and nitrogen fixation of a blue-green alga, *Bot. Bull. Academia Sinica*, 21, p.111-117 (1980);
4. Гар К. А, Методы испытания токсичности и эффективности инсектицидов. Москва, Изд. Колос, 1963, с. 93-97;
5. Райс Э. Природные средства защиты растений от вредителей. М.Мир, 1986, с. 184;
6. Барбье М. Введение в химическую экологию. М., 1978, с.229;
7. Чхуბианишвили Ц. А., Микробиологическая защита растений и продовольственных продуктов от вредителей. Бюллетень, Инф. Центр "Эко XXI век", 2001, Тбилиси, с. 106;
8. Емельянов В.А., Мыттус Э.Р. Половые феромоны насекомых. ЛСХА, 1987, с.40;
9. Possi R., Carpita A., Gaudenzi M. L. –Synthesis from Compounds by Wittig and Related Reactions, 1961, N 5, p. 359-361;
10. Sato F., Suzuki Y., Sato M. A stereo- and region-specific addition of μ^3 -trimethylsilylallyltitanium compound with aldehydes. A facile and stereocontrolled synthesis of E- and Z-terminal dienes. *Tetrahedron Lett.*, 1982, v.23, p. 4589-4592;
11. Becker D., Kimmel T., Cyjon (3Z, 6Z, 9Z)-3,6,9-nonadecatriene – a component of the sex pheromonal system of the *Giant looper, boarmia (Ascotis) selenaria Schiffermuler (Lepidoptera: Geometridae)* *Tetrahedron Lett.*, 1983, v. 24, p. 5505-5508;
12. Касрадзе В.Г, Зайнулин Р.А. Синтез аналогов ювенильных гормонов на основе 3-метил-264-декадиенов. Тезисы докладов конференции молодых ученых, Уфа, 1989, с.24;
13. Маравиева Д.А. Фармакогнозия. Москва, 1991, с. 152-167;
14. Miyaura N., Sugimoto H., Suzuki A. A stereosecific synthesis of conjugated (E,Z)- and (Z,Z)-alkadienes by a palladium-catalyzed cross-coupling reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenylbromides. *Tetrahedron Lett.*, 1981, v.24, p.1041-1044.

POSSIBLE WAYS OF USING INSECTICIDES OF 4-TH GENERATION IN PEST CONTROL

Ketevan Kochiashvili, Natia Barbakadze, Rusudan Tsiskarishvili, Tamar Dgebuadze, Maia Japaridze, Irma Mikadze

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

In nature, the relationship between different organisms occurs due to the communication substances, which are various by origin. In the modern world practice more and more attention is paid to less environmentally hazardous preparations: pheromones, juvenoids, repellents, attractants, etc., which can be synthesized based on biologically active substances extracted from natural raw materials.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНСЕКТИЦИДОВ 4-ГО ПОКОЛЕНИЯ В БОРЬБЕ С ВРЕДИТЕЛЯМИ

К.Н.Кочиашвили, Н.Г.Барбакадзе, Р.П.Цискаришвили, Т.А.Дгебуадзе, М.З.Джапаридзе, И.И.Микадзе

Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

В природе, взаимоотношение между разными организмами происходит за счет коммуникационных веществ, которые разнообразны по происхождению. В современной мировой практике все больше внимания уделяется экологически менее опасным препаратам: феромонам, ювеноидам, репелентам, аттрактантам и др., которых можно синтезировать на основе биологически активных веществ, выделенных из природного сырья.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕТРАДИЦИОННЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

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

*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

На основе бурого угля и природного цеолита (гейландит – клиноптилолитового туфа), модифицированного катионами аммония и калия разработан субстрат, на котором в лабораторных условиях было исследовано его влияние на биометрические показатели произрастания фасоли.

В настоящее время возрастает интерес к применению цеолитовых туфов в народном хозяйстве и во многих сферах деятельности человека. Такой повышенный интерес к цеолитам обусловлен поистине уникальными свойствами этого минерала, который является перспективным материалом для очистки почв от тяжелых металлов, вредных органических и неорганических продуктов.

Цеолитовые туфы повышают коэффициент использования питательных веществ минеральных удобрений, предохраняют их от вымывания, увеличивают всхожесть семян и влажность почвы, снижая её кислотность. Внесение цеолитов повышает урожайность и улучшает качество сельскохозяйственной продукции [1].

В связи с этим во всём мире наблюдается тенденция к созданию субстратов для выращивания с/х растений с минимальным использованием почвы, т.е. к переходу от растениеводства к растениепроизводству. Особое внимание учёных в настоящее время привлечено к созданию субстратов на основе природных цеолитов седиментационного происхождения. Месторождения таких горных пород (цеолитов) широко представлены во всём мире. Значительные месторождения этих минералов имеются и в Грузии, причём с большим разнообразием их видов, а именно: анальцит – клиноптилолит – гейландит – ломонтит – филлипсит – морденитсодержащие горные породы. Грузинские месторождения в своём разнообразии уступают лишь месторождениями США. Следует отметить, что в этих породах, кроме вышеуказанных минералов содержатся микроэлементы, в количестве несколько грамм на тонну, что очень важно при их использовании в растениеводстве.

Цель настоящего исследования, заключается в разработке эффективного субстрата, не содержащего почву. В качестве заменителя почвы были использованы бурые угли Ахалцихского месторождения (Грузия), которые относятся к гумусово-сапропелитовой группе, и принадлежат к классу тощих бурых углей [2]. Они не находят значительного практического применения, но содержат в большом количестве органические вещества в виде гуминовых кислот, которые не растворимы в воде и поэтому не доступны в качестве питательных элементов для растений. Была предпринята попытка использования их в сочетании с природными цеолитами, исходя из предположения, что присутствие этих минералов в субстрате, будет содействовать переводу органических веществ, содержащихся в бурых углях в водорастворимые формы.

Исходными материалами для приготовления субстратов служили природный цеолит седиментационного происхождения (клиноптилолит), почва и бурые угли.

Природный цеолит – гейландит – клиноптилолитовый туф месторождения Тедзами, участок Хандаки (Грузия). Содержание основного минерала, в этой горной породе колеблется в пределах 70-80%, в катионном составе превалирует кальций [3].

Перспективность и целесообразность использования этих минералов (цеолитов) для выращивания с/х растений заключается в их хорошо выраженной катионообменной способности – катионы цеолитов легко могут обмениваться на другие катионы без нарушения структуры цеолита (клиноптилолит). Особенно они избирательны к катионам аммония (NH_4^+) и калия (K^+), основных питательных элементов растения, т.е. способны поддерживать оптимальный питательный рацион растений. В зависимости от вида цеолита катионная обменная ёмкость (КОЕ) отличается друг от друга в разы [4].

Модификация цеолита катионами аммония и калия, осуществлялась многократной обработкой исходного природного гейландит-клиноптилолитсодержащего туфа, 0,1н растворами NH_4Cl и KCl соответственно. В качестве второго компонента субстрата использовался бурый уголь.

В эксперименте использовался лугово-коричневый тип почвы, со слабощелочной реакцией водного раствора (рН=7.3-7.9). Почва характеризуется низким содержанием гумуса от 1.93 до 2.90%, по гранулометрическому составу относится к тяжёлым суглинкам.

Эксперимент осуществлялся в вегетационных сосудах, в трёх вариантах, каждый в трёх повторностях. Для испытания плодородия субстратов в качестве тестового растения по сравнению предыдущими работами [5,6] использовалась - фасоль. Начало эксперимента, март 2012 года, продолжительность эксперимента – три месяца.

В первом варианте – в качестве эталона использовалась почва (объект сравнения). Во втором варианте субстрат изготовлялся смешением тонкоизмельчённых (до зернения <1мм) следующих компонентов: 25% цеолита, модифицированного катионами аммония, 25% цеолита, модифицированного катионами калия и 50% почвы. Третий вариант – основной, подобен второму варианту, но вместо почвы использован бурый уголь – 50%.

Были определены следующие показатели: энергия прорастания (ЭП), относительная величина энергии прорастания (ОВЭП), всхожесть (В), относительная величина всхожести (ОВВ), а также такие биометрические показатели как: высота ростков (ВР) и относительная величина высоты ростков (ОВВР). Энергию прорастания определяли через семь дней после посева, а всхожесть на четырнадцатый день.

Анализ данных приведенных в таблице свидетельствуют о том, что добавка цеолитов к почве положительно сказывается на показателях прорастания и всхожести семян фасоли. Наибольшее возрастание энергии прорастания и всхожести имеет место при использовании цеолитов модифицированных катионами аммония и калия и бурого угля.

Таблица 1. Воздействие субстрата на всхожесть семян и высоту ростков фасоли.

Тип субстрата	Э.П.	О.В.Э.П.	В.	О.В.В.	В.Р. (см)	О.В.В.Р.
1) Почва (контроль)	86	-	90	-	49.0	-
2) цеолит-почва	93	0.07	96	0.06	55.6	0.12
3) цеолит-бурый уголь	99	0.06	100	0.04	59.0	0.06

Высокая биопродуктивность растений, выращенных на субстрате, состоящем из цеолита и бурого угля, по сравнению с биопродуктивностью в первом и втором вариантах, предположительно, может быть объяснена следующим образом. Работами, выполненными в 70-х годах прошлого столетия, было показано, что катионы, входящие в состав цеолитов, обладают способностью входить реакцию ионного обмена не только в водных растворах, но и в твёрдом состоянии, хотя реакция обмена в этом случае более замедлена [7]. В связи с этим, в субстратах возможен следующий механизм ионного обмена, когда катионы NH_4^+ и K^+ из цеолита вступают в реакции обмена с гуминовыми и фульвокислотами, образуя соответствующие соли растворимые в водной среде. В таком состоянии, эти образовавшиеся органические вещества могут способствовать гумификации субстрата, а также их усваиваемости растениями. С другой стороны, высокую биопродуктивность этого субстрата, предположительно, можно связать с образованием благоприятного микробного пейзажа для роста и развития растения, который имеет место в системе цеолит-органика [8].

Таким образом, разработанный органо-цеолитный субстрат на основе гейландит-клиноптилолитового туфа, модифицированного катионами аммония и калия и бурого угля, характеризуется высокой биопродуктивностью выращенных на нём растений и возможностью их длительного использования в растениеводстве.



Прорастание фасоли на различных субстратах:
1) Почва (контроль); 3) цеолит-почва; 4) цеолит-бурый уголь

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Химия и жизнь –XXI век. Ежемесячный научно- популярный журнал. М. 1997. стр. 61.
2. Mineral resources of Georgian GSSR, Tbilisi, 1938, p.1001-1050.
3. N.I. Skhirtladze, Sedimentary zeolites of Georgia, Tbilisi University press, 1991, 143p.
4. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova, Natural Zeolites // Ellis Horwood Limited, England, 1992, 295 p.
5. T.G. Andronikashvili, T.N. Kordzakhia, M.G. Zautashvili, M.A. Dzagania. Annals of Agrarian Science, 2009, v.7, #1, p.16-18.
6. Andronikashvili T., Zautashvili M., Eprikashvili L., Pirtskhalava N., Dzagania M. New substrate of prolonging action on the basis of natural zeolite and brown coal for growing of agricultural crops. Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences, 2011, v.5, #2, p.101-106.
7. G.V. Tsitsishvili, K.E. Avaliani, M.G. Adolashvili (1968) The method of preparation of ion-exchanges form of zeolites, Patent USSR, #223784.
8. T.G. Andronikashvili, M.A. Kardava, M.K. Gamisonia (1997) Natural Zeolites - Sofia'95, Pensoft Sofia-Moscow, 111-112.

ბუნებრივი კომპოზიტების საფუძველზე მომზადებული ახალი არატრადიციული სასუქის გამოყენების შესაძლებლობა

მარინე ზაუტაშვილი, ლუბა ეპრიკაშვილი, თეიმურაზ კორძახია, ნინო ფირცხალავა, მაია ძაგანია, იმედა რუბაშვილი

ივ. ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
რეზიუმე

ლაბორატორიულ პირობებში ამონიუმისა და კალიუმის კათიონებით მოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლითისა (ჰეილანდიტი-კლინოპტილოლითის ტუფი) და მურა ნახშირის საფუძველზე მომზადებულ სუბსტრატზე, გამოკვლეული იყო ლობიოს აღმოცენების ბიომეტრიული მაჩვენებლები.

THE POSSIBILITY OF USING NON-TRADITIONAL FERTILIZERS ON BASIS OF NATURAL COMPOSITES

Marine Zautashvili, Luba Eprikashvili, Teimuraz Kordzakhia, Nino Pirtskhalava, Maia Dzagania, Imeda Rubashvili

*I.Javakhishvili Tbilisi State University
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

SUMMARY

On the basis of natural zeolite (heulandite – clinoptilolite-containing tuff) modified by ammonium and potassium cations and brown coal a substrate on which was investigated its effects on bean growing biometrics.

კონსტრუქციული ფოლადების კოროზიული ძვევის პროგნოზირება

ეთერ გოზალიშვილი, ნოდარ ლუარსაბიშვილი, მანანა მიქაბერიძე, დალი რამაზაშვილი, ლია ახვლედიანი

ფერდინანდ თავაძის სახ. მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

შესწავლილია კონსტრუქციული ფოლადების კოროზია სრული ფაქტორული ექსპერიმენტის 2^2 დაგეგმვის მატრიცის მიხედვით შედგენილ მოდელურ ხსნარებში, რომლებიც მოიცავდა აგრესიული გრუნტის გამონაწვლილის და შავი ზღვის წყლის შესაბამის შედგენილობებს. განსაზღვრული იყო მათი საერთო კოროზიის სიჩქარეები და ზოგიერთი მათგანის მიდრეკილება ლოკალური კოროზიისადმი. მიუხედავად სტრუქტურული განსხვავებებისა, შესწავლილი ფოლადები ბუნებრივ არეში მიეკუთვნებიან კოროზიამდე ფოლადებს, კოროზიის სიჩქარით $<0,1$ მმ/წელი და მათი გამოყენება სრულიად შესაძლებელია ბუნებრივ პირობებში ექსპლუატირებულ ლითონურ კონსტრუქციებში.

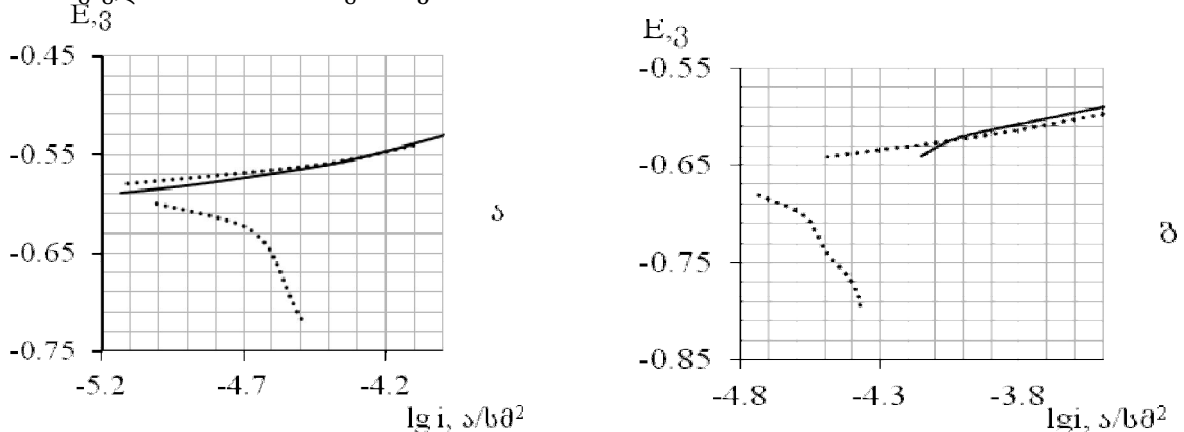
გაზრდილი მექანიკური და კოროზიული მოთხოვნების გათვალისწინებით, არსებული და ინსტიტუტში შექმნილი ახალი ფოლადების გამოყენების არეალის გაფართოებისთვის აუცილებელია მათი კოროზიული თვისებების შეფასება.

შესწავლილი იყო კონსტრუქციული 30XHMA, 35XHMA, 38XH3MA და ინსტიტუტში შემუშავებული ეკონომიურადლეგირებული 20XГ2P ფოლადების კოროზია ბუნებრივი პირობების არეში ექსპლუატაციის მიზნით. კოროზიული კვლევები ჩატარებული იყო სხვადასხვა მიმართულებით. აღნიშნული ფოლადებიდან შედარებით მეტი მალეგირებული ელემენტების შემცველი 20XГ2P და 38XH3MA ფოლადების კოროზიის ლოკალური სახეებისადმი მიდრეკილების პროგნოზირება მოვახდინეთ დაჩქარებული პოტენციოდინამიკური ციკლური სკანირების მეთოდით [1,2]. საერთო კოროზიის სიჩქარეების დასადგენად გამოვიყენეთ ტაფელის ექსტრაპოლაციური მეთოდი [3] და დენის სიმკვრივების მიღებული მნიშვნელობების კოროზიის სიჩქარეზე გადათვლის სპეციალური პროგრამა "CORCALC"[4]. ხსნარები შედგენილი იყო სრული ფაქტორული ექსპერიმენტის 2^2 დაგეგმვის მატრიცის მიხედვით [5], სადაც ფაქტორთა ზედა და ქვედა დონე შეესაბამებოდა აგრესიული გრუნტის გამონაწვლილის [6] და შავი ზღვის წყლის [7] იონურ შედგენილობას. პოტენციალები მოცემულია ქლორ-ვერცხლის შედარების ელექტროდის მიმართ. ხსნარების დასამზადებლად გამოყენებული იყო K_2SO_4 -ის და $NaCl$ -ის ქიმიურად სუფთა რეაქტივები და დისტილირებული წყალი. თითოეულ პოზიციაზე ჩატარებული იყო სამი პარალელური ცდა ოთახის ტემპერატურაზე. დაგეგმვის მატრიცა და ხსნარების იონური შედგენილობა წარმოდგენილია ცხრ. 1-ში. შედარების მიზნით აღნიშნულ ფოლადებთან ერთად გამოცდილი იყო აგრეთვე დაბალნახშირბადიანი ფოლადი 3 (ფლ.3).

ცხრილი 1. დაგეგმვის მატრიცა 2^2 , ფაქტორების დონეები, მათი ცვლილების ინტერვალი და ხსნარების შედგენილობა

ფაქტორთა დონეები და ვარიანტების ინტერვალი		ხსნარის შედგენილობა ფაქტორების დონის მიხედვით, M			
		SO_4^{2-} (X_1)	Cl^- (X_2)		
ზედა დონე		0,286	0,271		
ქვედა დონე		0,111	0,027		
ნულოვანი დონე		0,198	0,192		
ვარიანტების ინტერვალი		0,088	0,122		
№	ხსნარის შედგენილობა, M		დაგეგმვის მატრიცა		
	SO_4^{2-}	Cl^-	X_0	X_1	X_2
1	0,111	0,027	+1	-1	-1
2	0,111	0,271	+1	-1	+1
3	0,286	0,027	+1	+1	-1
4	0,286	0,271	+1	+1	+1

ზოგადად, დაბალლევირებული ფოლადები არ არიან მიდრეკილი კოროზიის ლოკალური სახეებისადმი [1]. ლოკალური კოროზიის შესაძლებლობა შემოწმებული იქნა 38XH3MΦA და 20XГ2P ფოლადებისთვის №2 ხსნარში (ნახ.1). ლოკალური კოროზიის პარამეტრების (კოროზიის, რეპასივაციის, პიტინგის წარმოქმნის, ანოდურიდან კათოდური მიმართულებით გადასვლის პოტენციალების მნიშვნელობები, პისტერეზისის და პასივაციის დენის არ არსებობა) მიხედვით ასეთი კოროზიის საშიშროება ამ ფოლადებისთვის ქლორის იონების მაღალი შემცველობის ხსნარშიც კი არ არსებობს. მათთვის დამახასიათებელია თანაბარზომიერი კოროზია.



ნახ. 1. 38XH3MΦA (ა) და 20XГ2P (ბ) ფოლადების ციკლური სკანირების მრუდები №2 ხსნარში გადაღებული პირდაპირი (—) და უკუსვლით (- - -)

კოროზიის სიჩქარეების ექსპერიმენტული მნიშვნელობები წარმოდგენილია ცხრ.2-ში. თითოეული ფოლადისთვის პარალელური ცდების დისპერსიების ერთგვაროვნებამ ოთხივე დონეზე კოხრენის კრიტერიუმის მიხედვით მოგვცა საშუალება დაგვედგინა ცდის ცდომილება და შეგვედგინა რეგრესიის საწყისი ხაზოვანი განტოლებები. კოეფიციენტების ნიშნადობის შემოწმების შემდეგ სტიუდენტის კრიტერიუმის მიხედვით (5%-იანი ნდობის ინტერვალის და $F=8$ თავისუფლების ხარისხისთვის) ყველა ფოლადისთვის, ქლორ- და სულფატიონების კონცენტრაციების შესწავლილ ზღვრებში ნიშნადი აღმოჩნდა თავისუფალი წევრი და ქლორის იონების კონცენტრაცია. რეგრესიის საწყისი და საბოლოო განტოლებები ფიშერის კრიტერიუმით აღეკვებურობის შეფასების შემდეგ წარმოდგენილია ცხრ.3-ში.

რეგრესიის საბოლოო განტოლებების კოეფიციენტების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ქლორ-იონების კონცენტრაციის გავლენა შედარებით უფრო მნიშვნელოვანია 20XГ2P, 30XHMA, 38XH3MΦA ფოლადების კოროზიის სიჩქარეზე. ფლ.3 და 30XHMA ფოლადებისთვის ქლორ-იონების კონცენტრაციის გაზრდა განაპირობებს კოროზიის სიჩქარის ზრდას, ხოლო დანარჩენი ფოლადებისთვის - შემცირებას. ასეთივე არაცალსახა დამოკიდებულებაა დადგენილი ქლორ-იონების კონცენტრაციასა და კოროზიის სიჩქარეს შორის 20XГ2P ფოლადისთვის საქართველოს ბუნებრივი მტკნარი წყლის არეებში ქლორ-იონების გაცილებით ნაკლები შემცველობის ($<2E-04 M$) ხსნარებში [8].

შესწავლილი ფოლადები მიეკუთვნება ნახშირბადიან ფოლადებს ქრომის 1%-მდე შემცველობით. დაბალნახშირბადიანი ფლ.3-ის სტრუქტურა წარმოადგენს წვრილმარცვლოვან ფერიტს პერლიტის კრისტალთშორისი განლაგებით, სადაც ის წარმოქმნის ერთგვარ ბადეს სხვადასხვა მიმართულებით ორიენტირებული კრისტალებით, რაც განაპირობებს მიკროსტრუქტურის არაერთგვაროვნებას.

20XГ2P ფოლადის სტრუქტურა, გაცივების სიჩქარეზე დამოკიდებულების მიხედვით, შესაძლებელია იყოს როგორც ფერიტულ-პერლიტური, სადაც პერლიტს აქვს ფირფიტოვანი მორფოლოგია, ხოლო ფერიტი რეკრისტალიზებულია დისლოკაციების ძალიან დაბალი სიმკვრივით, ასევე ბენიტური, რომელიც შედგება დისლოკაციის დიდი სიმკვრივის მქონე ფერიტისა და მარტენსიტის კუნძულოვანი უბნებისგან. სტრუქტურის გავლენა ამ ფოლადის კოროზიის სიჩქარეზე ($\sim 0,1$ მმ/წელი) ბუნებრივი მტკნარი წყლის არეებში ძალიან მცირეა და არ აღემატება 2-3%-ს [8].

ცხრილი 2. ფოლადების კოროზიის დენის სიმკვრივის (i , ა/სმ²) ექსპერიმენტული მნიშვნელობები

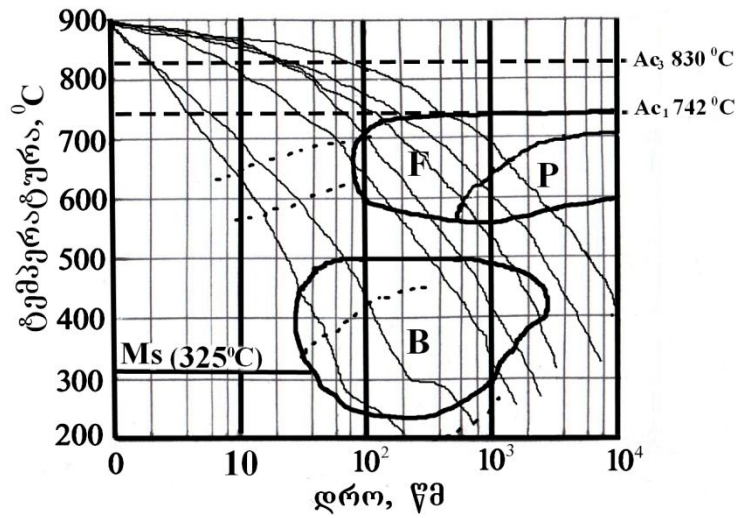
ფოლადი	სსნარი, №	i_1	i_2	i_3	$i_{საშ}$
30XHMA	1	2,37E-06	2,25E-06	3,76E-06	2,79E-06
	2	5,62E-06	4,27E-06	5,01E-06	4,97E-06
	3	4,17E-06	1,78E-06	5,96E-06	3,97E-06
	4	5,31E-06	7,94E-06	4,73E-06	5,99E-06
35XHMF	1	1,66E-06	2,11E-06	2,82E-06	2,20E-06
	2	2,37E-06	2,24E-06	2,51E-06	2,37E-06
	3	3,16E-06	2,24E-06	2,54E-06	2,65E-06
	4	2,51E-06	1,58E-06	2,24E-06	2,11E-06
38XH3MF	1	7,16E-06	8,41E-06	8,04E-06	7,87E-06
	2	8,41E-06	3,76E-06	7,08E-06	6,42E-06
	3	1,06E-05	1,12E-05	9,40E-06	1,04E-05
	4	3,13E-06	1,12 E-05	6,35E-06	4,74E-06
20XГ2P	1	5,62E-06	5,01E-06	2,51E-06	4,38E-06
	2	6,31E-06	4,47E-06	2,66E-06	4,48E-06
	3	6,31E-06	5,62E-06	8,91E-06	6,95E-06
	4	4,22E-06	7,94E-06	3,76E-06	3,99E-06
ფლ.3	1	2,51E-06	2,37E-06	3,35E-06	2,74E-06
	2	4,27E-06	2,37E-06	5,62E-06	2,74E-06
	3	2,66E-06	2,40E-06	3,16E-06	2,74E-06
	4	3,16E-06	3,35E-06	5,96E-06	4,16E-06

ცხრილი 3. ფოლადების რეგრესიის განტოლებები და მათი საშუალებით გამოთვლილი კოროზიის სიჩქარეები

ფოლადი	რეგრესიის საწყისი განტოლება	რეგრესიის საბოლოო განტოლება	კოროზიის სიჩქარეები	
			ა/სმ ²	მმ/წელი
ფლ.3	$y=3,82E-06-9,40E-07X_1+1,08E-06X_2$	$y=3,82E-06+1,08E-06X_2$	4,90E-06	0,04
20XГ2P	$y=4,95E-06+1,30E-07X_1-7,14E-07X_2$	$y=4,95E-06-7,14E-07X_2$	4,24E-06	0,05
30XHMA	$y=4,43E-06+5,51E-07X_1+1,05E-06X_2$	$y=4,43E-06+1,05E-06X_2$	5,48E-06	0,05
35XHMF	$y=2,33E-06+4,67E-08X_1-9,00E-08X_2$	$y=2,33E-06-9,00E-08X_2$	2,24E-06	0,03
38XH3MF	$y=7,36E-06+2,13E-07X_1-1,78E-06X_2$	$y=7,36E-06-1,78E-06X_2$	5,58E-06	0,09

კონსტრუქციული 30XHMA ფოლადი მიეკუთვნება საშუალო ნახშირბადიან ფოლადებს. დაბალნახშირბადიანი ფოლადებისგან განსხვავებით ნახშირბადის შემცველობის ზრდა იწვევს ფოლადის სტრუქტურაში პერლიტური ფაზის შემცველობის ზრდას. ამ ფოლადებში ფერიტის წარმოქმნა ხდება აუსტენიტის საზღვარზე და არალითონური ჩანართებზე [9].

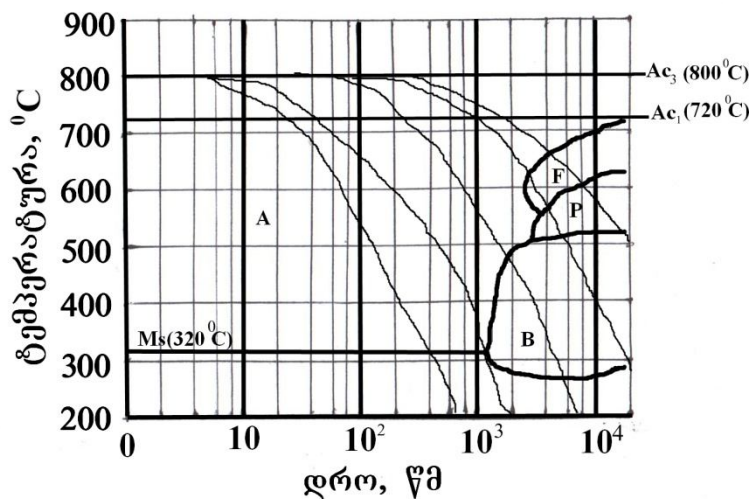
30XHMA ტიპის ფოლადის გადაცივებული აუსტენიტის დაშლის თერმოკინეტიკური დიაგრამა წარმოდგენილია ნახ. 2-ზე, საიდანაც ჩანს, რომ გადაცივებულ აუსტენიტს გააჩნია სტაბილურობა 500-670⁰C ინტერვალში. ხოლო მაღალტემპერატურულმა პლასტიკურმა დეფორმაციამ დააჩქარა აუსტენიტის დაშლა და გამოიწვია ფერიტის გამოყოფა გაცივების უფრო დიდი სიჩქარეებისას. ამასთან, შემცირდა ბენიტური გარდაქმნის ტემპერატურული ინტერვალი. ამგვარი გავლენა ძლიერდება დეფორმაციის ტემპერატურის შემცირებით. დიაგრამაზე პუნქტებით აღნიშნულია არეები, სადაც მიმდინარეობს 800⁰C-ზე 40%-ით დეფორმირებული აუსტენიტის დაშლა. დეფორმაციის გავლენით კინეტიკის ასეთი ცვლილების უარყოფითი მოქმედება სიმტკიცის მასასიათებლებზე გვიჩვენებს, რომ 0,1 ÷ 10 გრად/წმ სიჩქარით გაცივებისას მიიღება ფაზებს შორის დაძაბულობის მქონე ფერიტ-პერლიტ-ბენიტური ან ბენიტურ-მარტენსიტული სტრუქტურები.



ნახ. 2. ფოლად 30XHMA-ს გადაცივებული აუსტენიტის დაშლის თერმოკინეტიკური დიაგრამა

35XHMF ფოლადი დამატებით ლეგირებულია ვანადიუმით. ამ ფოლადებში ქრომი, მოლიბდენი და მანგანუმი თრგუნავენ პოლიგონალური ფერიტ-პერლიტის და ნემსისებური ფერიტის წარმოქმნას და ხელს უწყობენ ბეინიტური სტრუქტურის ფორმირებას [10]; ამასთანავე ცნობილია, რომ ქრომის 1%-მდე შემცველობა ზრდის კოროზიამდეგობას და ქლორ-იონების შემცველ ხსნარებში ახდენს ზედაპირის ქრომით პასივირებას [11]. 38XH3MF ფოლადში ნიკელის შემცველობა მომატებულია. ვინაიდან იგი მარტენსიტული კლასისაა (ნახ. 3), ამიტომ კონსტრუქციებში ის გამოიყენება თერმული დამუშავების, წრთობა-მოშვების შემდეგ. ასეთ მდგომარეობაში, მიუხედავად იმისა, რომ მისი კოროზიის სიჩქარე რამდენადმე მომატებულია, მისი კოროზიამდეგობა დაბალნიკელიანი ფოლადების რიგისაა.

მიღებული შედეგების მიხედვით შესწავლილი ფოლადების კოროზიის სიჩქარეების მნიშვნელობათა სიახლოვე განპირობებულია მათი სტრუქტურების მსგავსებით. ბუნებრივი პირობების შესაბამის არეებში განსხვავებული კოროზიის სიჩქარეების მიუხედავად, მათი მნიშვნელობა რჩება დაბალი - < 0,1 მმ/წელი, რაც შეესაბამება კოროზიამდეგ ფოლადებს [12].



ნახ. 3. ფოლად 38XH3MF-ს გადაცივებული აუსტენიტის დაშლის თერმოკინეტიკური დიაგრამა

კონსტრუქციული 30XHMA, 35XHMF, 38XH3MF და ინსტიტუტში შემუშავებული ეკონომიურადლეგირებული 20XГ2P ფოლადები, მიუხედავად სტრუქტურული განსხვავებებისა თერმული დამუშავების შემდეგ, ბუნებრივ არეებში მიეკუთვნებიან კოროზიამდეგ ფოლადებს და კოროზიის

სინქარების გათვალისწინებით მათი გამოყენება შესაძლებელია ბუნებრივ პირობებში ექსპლოატირებულ ლითონურ კონსტრუქციებში.

ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Ullig's Corrosion Handbook. Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques. Second Ed., 2000.
2. D.C.Silverman. Corrosion, Vol. 64, No. 8, 2008, p. 627-640.
<http://www.argentumsolutions.com/publications/CorrHndbkch68.pdf>
3. Г.Кеше. Коррозия металлов, М., «Металлургия», 1984, 399 стр.
4. Argentum Solutions, Inc. Sterling guidance on corrosion and materials degradation. [www. argentumsolutions.com](http://www.argentumsolutions.com)
5. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. www.itl.nist.gov/div898/handbook
6. P.Lambert. Corrosion Protection Association. Steel Reinforced Concrete – Corrosion of the Reinforcing Steel. Monograph. 1. 2002.
7. შ.სიღამონიძე, გ.სუპატაშვილი, ს.ადამია. ქიმიის მოკლე ცნობარი. გამომც. “განათლება”, 1976, გვ. 161.
8. ლ. ახვლედიანი, ე. გოზალიშვილი, ნ. ლუარსაბიშვილი, მ. მიქაბერიძე, დ. რამაზაშვილი. 20XГ2P ფოლადის კათოდური დაცვის ოპტიმალური პოტენციალები საქართველოს ძირითად ბუნებრივ მტკნარ წყლებში. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია, ტ.36, №1, 2010, გვ. 99-103.
9. F.Ishikawa, T.Takahashi, T.Ochi. Intergranular Ferrite Nucleation in Medium-Carbon-Vanadium steels. Metallurgical and Materials Transactions A.V.25A, 1994, p.929-935.
10. N.Radovich, A. Koprivica, D. Glisichi, A. Fadel, D. Drobnjak. Influence of Cr, Mn and Mo on Structure and Properties of V Microalloyed Medium Carbon Forging Steels. MJoM, Vol 16(1), 2010, p.1-9.
11. C. Bosch and R.K. Poepperling. Influence of Chromium Contents of 0.5 to 1.0% on the Corrosion Behavior of Low Alloy Steel for Large Diameter Pipes in CO₂ Containing Aqueous Media. Conference Paper. CORROSION 2003, March, 2003, San Diego Ca. NACE International.
12. www.allstuktur.ru/materials-metal-12.html

PREDICTION OF CORROSION BEHAVIOR OF STRUCTURAL STEELS

E.Gozalishvili, H.Luarsabishvili, M.Mikaberidze, D.Ramazashvili, L.Akhvlediani

Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

The corrosion of structural steels was studied in the modal solutions corresponding to the planning matrix 2² including the ionic composition of an extract of an aggressive soil and seawater. The effect of the ionic composition of the solutions on the general corrosion rate of the steels and the disposition to local types of corrosion of some of them were determined. Despite the difference in structure of the steels they belong to the corrosion resistant steels with the general corrosion rate <0.1 mm/year and their use is possible as the metal constructions operated in the natural conditions.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Э.И.Гозалишвили, Н.Н.Луарсабишвили, М.П.Микаберидзе, Д.Р.Рамазашвили, Л.А.Ахвледiani

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

РЕЗЮМЕ

Изучена коррозия конструкционных сталей в модельных растворах, соответствующих матрице планирования 2², включающей ионный состав вытяжки агрессивного грунта и морской воды. Определены влияние ионного состава среды на общую скорость коррозии этих сталей и склонность к локальным видам коррозии некоторых из них. Несмотря на различие в структуре, изученные стали принадлежат к коррозионностойким сталям с общей скоростью коррозии <0,1 мм/год и их применение вполне возможно в качестве металлических конструкций, эксплуатируемых в природных условиях.

ზოფხითოს ოქროშემცველი ანთიმონის მადნის ვაკუუმ-თერმული გადაშენების ნარჩენებიდან ოქროს ამოღება თიოკარბამიდული მეთოდით

რუსუდან ჩაგელიშვილი, ვახტანგ გაფრინდაშვილი, ცისანა გაგნიძე, ჯონდო ბაღდავაძე*, ალექსანდრე კანდელაკი*, მარინე ავალიანი, ლიანა წყალობაძე

*იჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რავლაძის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
ფერდინანდ თავაძის სახ. მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

დადგენილია ზოფხითოს ოქროშემცველი ანთიმონის მადნის ვაკუუმ-თერმული გადაშენების ნარჩენებიდან ოქროს ამოსაღებად თიოკარბამიდული მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობა. ექსპერიმენტულად შესწავლილია ნარჩენების თიოკარბამიდული გამოტუტვის პროცესზე ძირითადი ტექნოლოგიური ფაქტორების გავლენა და დადგენილია გამოტუტვის ოპტიმალური პირობები: ხსნარის შემადგენლობა – $\text{ThiO} - 0,5\%$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,8\%$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,8\%$. გამოტუტვის რეჟიმი: ხანგრძლივობა – 4სთ; მყარი:თხევადი (მყ:თხ) = 1:3; სარეველას ბრუნვის სიჩქარე – 200ბრ/წთ; $t - 18 \div 25^\circ\text{C}$. ამ პირობებში ოქროს ამოღების ხარისხი $82 \div 87\%$ -ს. შემოთავაზებულია ზოფხითოს ოქროშემცველი ანთიმონის მადნის ვაკუუმ-თერმული გადაშენების ნარჩენებიდან თიოკარბამიდული მეთოდით ოქროს ამოღების უწყვეტი ტექნოლოგიური სქემა.

ნახევარ საუკუნეზე მეტია, რაც გეოლოგიური კვლევების შედეგად დადგენილია ზემო რაჭის ზოფხითოს ანთიმონის საბადოს სამრეწველო მნიშვნელობა. ანთიმონის გარდა მადანი შეიცავს დარიშხანს, ოქროს და ვერცხლს, რაც მადნის ათვისების ინტერესს აძლიერებს.

ჩატარებულია კვლევები ზიფხითოს მადნიდან ანთიმონის ამოღების ტექნოლოგიის დასადგენად. კვლევის გათვალისწინებით შემოთავაზებულია მადნიდან ანთიმონის ამოღების ჰიდროელექტრომეტალურ-გიული მეთოდი [1]. მიუხედავად ტექნოლოგიის დადებითი შეფასებისა, არ ჩატარებულა კვლევები დარიშხანის, ოქროს და ვერცხლის ამოსაღებად და საბოლოოდ არ არის დადგენილი ანთიმონის მადნის გადაშენების კომპლექსური რაციონალური ტექნოლოგია.

მეტალურგიის ინსტიტუტში შესრულებულია კვლევები [2], რომლის მიხედვით ზოფხითოს ანთიმონის მადნიდან (კონცენტრატებიდან) ხდება ანთიმონის აორთქლება სულფიდის სახით $600-700^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე ვაკუუმში, რომლის დროსაც ანთიმონთან ერთად მიმდინარეობს დარიშხანის სულფიდის აორთქლებაც. მათი დაცილების შემდეგ ანთიმონი მიიღება სასაქონლო ანთიმონის სულფიდის (კრუდუმი) და მეტალური ანთიმონის სახით. მადნიდან მათი ამოღების შემდეგ ნარჩენში რჩება ოქრო და ვერცხლი.

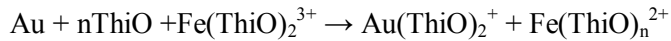
ოქროს და ვერცხლის ალტერნატიული გამხსნელებიდან ტექნოლოგიური თვალსაზრისით ყველაზე მეტად კონკურენტუნარიანად ეკოლოგიის და ეკონომიკის მოთხოვნილების თანამედროვე ეტაპზე მიიჩნევა ქიმიური მეთოდი-თიოკარბამიდის (თიოშარდოვანა) გამოყენებით[3], რადგანაც ეს მეთოდი ოქროს სხვა გამხსნელებზე მეტად პასუხობს წაყენებულ მოთხოვნებს: ნაკლები ტოქსიკურობა გავრცელებულ ციანიდურ მეთოდთან შედარებით, კინეტიკური აქტივობა, კეთილშობილი ლითონებისადმი გამორჩეული სწრაფვა, სათანადო ფასი და საწარმოო მასშტაბით მისი მიღების შესაძლებლობა.

თიოკარბამიდული გამოტუტვის ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის დასადგენად ჩატარებულია გამოკვლევები [4-6], დამუშავებულია ოქროსა და ვერცხლის საბადოების ჰიდრომეტალურ-გიული გადაშენების ტექნოლოგია, შესრულებულია სხვადასხვა შედგენილობის მადნების და კონცენტრატების გადასამუშავებლად თიოკარბამიდული მეთოდის გამოყენების ტექნიკურ-ეკონომიური შეფასება და რეკომენდირებულია ამ გამხსნელის გამოყენება საწარმოო მასშტაბით ოქროსა და ვერცხლის მადნების გადასამუშავებლად [7]. განსზღვრულია, რომ თიოკარბამიდულმა ტექნოლოგიამ შეიძლება უზრუნველყოს ციანიდებსა და შედარებით უფრო მაღალი ტექნიკურ-ეკონომიური ეფექტი უპირველეს ყოვლისა იმ კომპლექსური მადნებისა და კონცენტრატებისთვის, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ ოქროს, ვერცხლს და სტიბიუმს. აღსანიშნავია ისიც, რომ ხსნარებიდან ოქროსა და ვერცხლის გამოყოფის შემდეგ შესაძლებელია თიოკარბამიდული ხსნარების რეგენერაცია და მათი ხელმეორედ მრავალჯერ გამოყენება. ექსპერიმენტულად დამტკიცებულია და ეკონომიურად დასაბუთებულია თიოკარბამიდული გამოტუტვის საფუძველზე გაუმდინარე ჰიდრომეტალურ-გიული ტექნოლოგიის შექმნის შესაძლებლობა, რომელიც სრულად პასუხობს თანამედროვე მოთხოვნებს.

კარბამიდული მეთოდით ოქროს ამოღების პროცესებისთვის ძირითად რეაგენტს წარმოადგენს თიოშარლოვანა(ThiO) – CS(NH₂)₂.

მდნებიდან ოქროს და ვერცხლის გასასხნელად გამოყენებულია თიოშარლოვანას მჟავა ხსნარები, რომლებშიც დამჟანგველად შეტანილია სამვალენტის რკინის სულფატი.

მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტული კვლევებით [3] დადგენილია, რომ ოქროს გასხნის მექანიზმი თიოშარლოვანას მჟავა ხსნარებით დამჟანგველის თანაობისას შესაძლებელია მიმდინარეობდეს შემდეგი რეაქციით:



სადაც, n 4-ის ტოლი უნდა იყოს. ოქროს თიოკარბამიდული გამოტუტვა ტარდება ოთახის ტემპერატურაზე თიოკარბამიდის თერმოქიმიური დაშლის შესაძლებლობის თავიდან ასაცილებლად. იგივე მექანიზმით მიმდინარეობს ვერცხლის გასხნის პროცესი თიოშარლოვანას ხსნარებით.

ზოფხითოს ანთიმონის ოქროშემცველი მდნებიდან და ვაკუუმ-თერმული დამუშავების ნარჩენებიდან თიოკარბამიდული მეთოდით ოქროს ამოღების შესაძლებლობის დასადგენად ჩატარდა ექსპერიმენტები შემდეგი შემადგენლობის თიოშარლოვანას ხსნარების გამოყენებით: CS(NH₂)₂ -2%; Fe₂(SO₄)₃ -1%; H₂SO₄-1%. ხსნარის შედგენილობა დადგენილი იყო ჩვენს მიერ ადრე ჩატარებული გამოკვლევების საფუძველზე, რომლებიც ეხებოდა მდნეულის ოქროშემცველი მდნებიდან და მათი გამდიდრების ნარჩენებიდან ოქროს და ვერცხლის ამოღებას თიოკარბამიდული მეთოდით [8-11].

დაფქვის გარეშე აღნიშნული ნარჩენის ქიმიური გამოტუტვის შედეგად ოქროს ამოღების ხარისხმა შეადგინა 66,5-67,0%. სხვადასხვა დაწვრილმანების ხარისხის მქონე ნარჩენებზე ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა გვიჩვენეს, რომ ოქროს ამოღების ხარისხმა მსხვილ ფრაქციაზე (+0,4) შეადგინა 70,7% ხოლო წვრილ ფრაქციაზე (-0,4) – 81,2%, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ მდნის ქიმიური გამოტუტვის წინ სასურველია მდნის დაწვრილმანების ხარისხის გაზრდა.

ნარჩენის თიოკარბამიდული მეთოდით გამოტუტვამდე წინასწარ გოგირდმჟავით გამოტუტვამაც არ იქონია გავლენა ოქროს ამოღების ხარისხზე და შეადგინა 70%.

საკვლევად აღებული იყო ზოფხითოს ანთიმონის ოქროშემცველი მდნის კონცენტრატის ვაკუუმ-თერმული დამუშავების ნარჩენის ნიმუშები (ცხრილი 1).

ცხრილი 1. ზოფხითოს ანთიმონის ოქროშემცველი მდნის კონცენტრატის შედგენილობა ვაკუუმ-თერმული დამუშავების შემდეგ

Au, გ/ტ	Ag, გ/ტ	Sb, %	Fe, %	Cu, %	As, %	Si, %	Pb, %	Ni, %
5,5	12,0	1,0	2-5	0,02	0,7	64-70	0,1	0,1

ნარჩენებიდან ოქროს ამოღების ხარისხის გაზრდის მიზნით შესწავლილია პროცესის ძირითადი ფაქტორების გავლენა გამოტუტვის ხარისხზე. თავდაპირველად თიოშარლოვანას ხსნარის შედგენილობაში იცვლებოდა ThiO-ს კონცენტრაცია 0,5–2%-ის ფარგლებში. ექსპერიმენტების შედეგები მოცემულია ცხრილში 2. ცხრილიდან ჩანს, რომ უკეთესი შედეგი მიღწეულია, როცა ხსნარში თიოშარლოვანას კონცენტრაცია შეადგენს 0,5%-ს.

ცხრილი 2. თიოშარლოვანას ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა ნარჩენიდან ოქროს ამოღების ხარისხზე თიოშარლოვანას ხსნარში: Fe₂(SO₄)₃ – 1%; H₂SO₄ – 1%
გამოტუტვის პირობები: წონაკი – 20გ; ხანგრძლივობა – 4სთ;
სარეველას ბრუნვის სიჩქარე – 200ბრ/წთ; მკ:თხ=1:5

ცდის №	ThiO-ს კონც.ხსნარში, %	გამოტუტვის შემდეგ ნალექის რაოდენობა, გ	ოქროს შემცველობა, გ/ტ	გამოტუტვის ხარისხი, %
1	0,5	19,15	1,11	80,68
2	1,0	19,05	3,33	42,33
3	1,5	19,105	2,22	61,45
4	2,0	18,99	4,44	23,34

ექსპერიმენტების შემდეგ სერიაში გამომომტუტავ სხნარში იცვლებოდა რკინის სულფატის კონცენტრაცია 0,3-1,0%-ის ფარგლებში. ცხრილში 3 მოტანილი შედეგებიდან ჩანს, რომ $Fe_2(SO_4)_3$ -ის კონცენტრაციის გაზრდით 0,3%-იდან 0,8%- მდე ოქროს ამოღების

ხარისხი გაიზარდა 32,4%-იდან 84,23%-მდე. რკინის სულფატის 1%-იანი სხნარის შემთხვევაში დაახლოებით იგივე შედეგია მიღებული. ამიტომ ექსპერიმენტების შემდეგ სერიაში ოპტიმალურად მივიჩნიეთ სხნარში 0,8% რკინის სულფატის შეტანა.

ცხრილი 3. თიოშარლოვანას სხნარში რკინის სულფატის კონცენტრაციის გავლენა ნარჩენიდან ოქროს ამოღების ხარისხზე

თიოშარლოვანას სხნარში: $ThiO - 0,5\%$; $H_2SO_4 - 1\%$
 გამოტუტვის პირობები: წონაკი - 22გ; ხანგრძლივობა - 4სთ;
 სარეველას ბრუნვის სიჩქარე - 200ბრ/წთ; მყ:თხ=1:5

ცდის №	$Fe_2(SO_4)_3$ -ს კონც.სხნარში, %	გამოტუტვის შემდეგ ნალექის რაოდენობა, გ	ოქროს შემცველობა, გ/ტ	გამოტუტვის ხარისხი, %
1	0,3	20,985	3,9	32,4
2	0,6	21,155	3,1	45,8
3	0,8	21,20	0,9	84,23
4	1,0	21,125	0,9	84,29

შემდეგ ეტაპზე შევისწავლეთ $ThiO$ -ს სხნარში გოგირდმჟავას კონცენტრაციის გავლენა ოქროს ამოღების ხარისხზე. იგი იცვლებოდა 0,4%-იდან 1%-მდე. ამ სერიის ექსპერიმენტების მონაცემები მოტანილია ცხრილში 4.

ცხრილი 4. თიოშარლოვანას სხნარში გოგირდმჟავას კონცენტრაციის გავლენა ნარჩენიდან ოქროს ამოღების ხარისხზე

თიოშარლოვანას სხნარი: $ThiO - 0,5\%$; $Fe_2(SO_4)_3 - 0,8\%$
 გამოტუტვის პირობები: წონაკი - 22გ; ხანგრძლივობა - 4სთ;
 სარეველას ბრუნვის სიჩქარე - 200ბრ/წთ; მყ:თხ=1:5

ცდის №	H_2SO_4 -ს კონც.სხნარში, %	გამოტუტვის შემდეგ ნალექის რაოდენობა, გ	ოქროს შემცველობა, გ/ტ	გამოტუტვის ხარისხი, %
1	0,4	21,15	0,8	86,0
2	0,6	21,04	0,8	86,1
3	0,8	21,004	0,75	87,0
4	1,0	21,20	0,9	84,2

ცხრილიდან 4 ჩანს, რომ ანთიმონის მადნის ვაკუუმ-თერმული დამუშავების ნარჩენებიდან ოქროს ამოღების ხარისხი გოგირდმჟავას მოცემულ კონცენტრაციებზე დამაკმაყოფილებელია. გოგირდმჟავას 0,8%-ის შემთხვევაში ოქროს ამოღების ხარისხი ოდნავ მეტია და აღწევს 87%-ს, ექსპერიმენტების შემდეგ სერიებში ოპტიმალურად მივიჩნიეთ ნარჩენების გამოსატუტავად $ThiO$ -ს სხნარის შემდეგი შემადგენლობა: $ThiO-0,5\%$, $Fe_2(SO_4)_3-0,8\%$, $H_2SO_4 -0,8\%$.

ჩატარდა ექსპერიმენტების სერია, რომლის დროსაც ვცვალებთ პულპაში თანაფარდობა მყარი : თხევადთან (მყ:თხ). სხნარის რაოდენობა მყარ ნარჩენთან შედარებით იცვლებოდა 3-დან 6-მდე.

ცხრილი 5. გამოტუტვის პროცესში მყარი და თხევადი ფაზების თანაფარდობის გავლენა ნარჩენიდან ოქროს ამოღების ხარისხზე

თიოშარლოვანას სხნარი: $ThiO - 0,5\%$; $Fe_2(SO_4)_3 - 0,8\%$; $H_2SO_4 - 0,8\%$
 გამოტუტვის პირობები: წონაკი - 22გ; ხანგრძლივობა - 4სთ;
 სარეველას ბრუნვის სიჩქარე - 200ბრ/წთ;

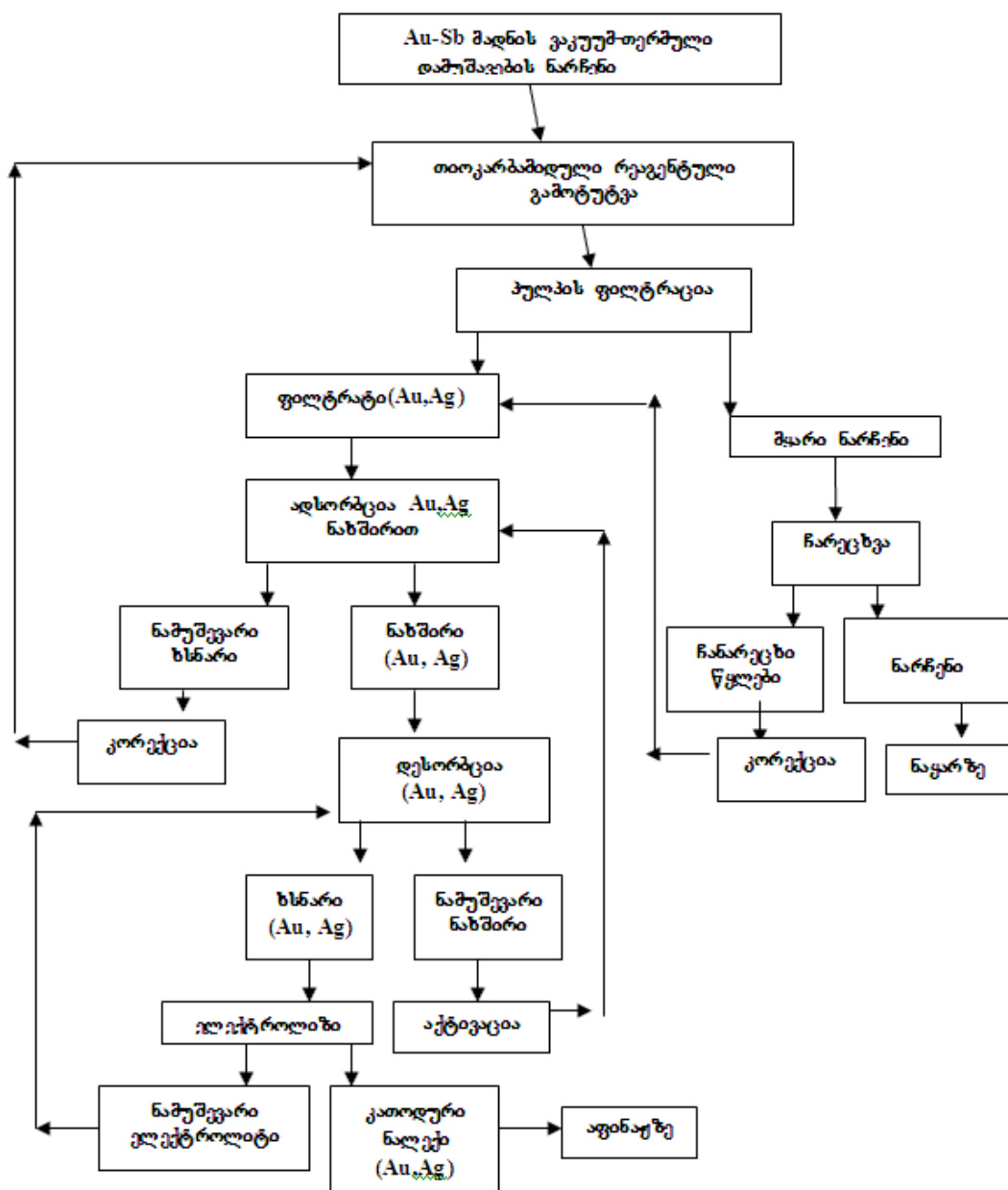
ცდის №	მყარი:თხევადი (მყ:თხ)	გამოტუტვის შემდეგ ნალექის რაოდენობა, გ	ოქროს შემცველობა, გ/ტ	გამოტუტვის ხარისხი, %
1	1 : 3	21,36	1,0	82,65
2	1 : 4	21,29	2,0	64,81
3	1 : 5	21,004	0,75	87,0
4	1 : 6	21,09	2,2	61,65

ყველაზე მაღალი შედეგი მიღებულია მც:თხ=1 : 5. თანაფარდობის პირობებში – 87%, 1:3 თანაფარდობის დროსაც შედეგი მისაღებია – 82, 65%. რადგან რეაგენტების ხარჯი ამ შემთხვევაში საგრძნობლად არის შემცირებული, ოპტიმალურად მიჩნეულია თანაფარდობა მც:თხ=1:3.

ამრიგად, ექსპერიმენტების შედეგად დადგინდა ზოფხითოს ოქროშემცველი ანთიმონის მადნის ვაკუუმ-თერმული დამუშავების ნარჩენებიდან თიოკარბამიდული მეთოდით ოქროს ამოღების ოპტიმალური პირობები:

- ხსნარის შემადგენლობა: $\text{ThiO} - 0,5\%$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,8\%$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,8\%$
- გამოტუტვის რეჟიმი : ხანგრძლივობა – 4სთ; მც:თხ=1:3;
- სარეველას ბრუნვის სიჩქარე – 200ბრ/წთ; $t - 18 \div 25^\circ\text{C}$, წონაკი – 20გ

თიოზარდოვანას ხსნარში ოქროს ამოღების შემდგომ ეტაპს წარმოადგენს აქტიურ ნახშირზე ოქროს აღსორბცა, აქტიური ნახშირისა და ხსნარის დაცილება, აქტიური ნახშირიდან ძვირფასი ლითონების დესორბცა, რის შემდეგაც მიიღება კონცენტრირებული ხსნარები. ეს პროცესები შესწავლილი იქნა ადრე ჩატარებული კვლევების დროს [8-11].



ნახ. 1. ანთიმონიანი ოქროშემცველი მადნის ნარჩენებიდან თიოკარბამიდული მეთოდით ოქროს ამოღების პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა

თიომარდოვანას ხსნარებიდან ოქროს და ვერცხლის გამოლექვის რამოდენიმე მეთოდიდან – ცემენტაცია, ტუტით დალექვა, ელექტროლიზი – დადებითი და უარყოფითი მხარეების შედარების შედეგად დადგინდა, რომ სრულყოფილ მეთოდად ითვლება ელექტროლიზი, რომელიც შეიძლება განხორციელდეს შეკრული ციკლით. იგი ამცირებს რეაგენტების ხარჯს, განსაკუთრებით თიომარდოვანასი. დესორბციის და ელექტროლიზის შეთავსება შესაძლებლობას გვაძლევს მივიღოთ საბოლოო პროდუქტი ძვირფასი ლითონების მაღალი შემცველობით, არ ბინძურდება თიომარდოვანას ხსნარი და ა.შ. ამ მიდგომას ალტერნატივა არა აქვს, რადგანაც შესაძლებლობას იძლევა რენტაბელურად გადავაშუშოთ ოქროს ისეთი დაბალი შემცველობის მადნები, რაც ჩვეულებრივი ციანიდური მეთოდით შეუძლებელია.

ჩვენი კვლევების საფუძველზე შემოთავაზებულია ზოფხითოს ანტიმონის ოქროშემცველი მადნის ვაკუუმ-თერმული გადამუშავების ნარჩენებიდან ოქროს ამოღების ტექნოლოგიური სქემა (ნახ. 1).

ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. ვ.გაფრინდაშვილი. ანტიმონ-დარიშხანოვანი მადნის ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავება. საქ.სსრ მეცნიერებათა აკადემიის გამოყენებითი ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის შრომები. 1961, ტ. 2, გვ. 147-159.
2. გ.გველესიანი, ვ.ბაღდავაძე და სხვ. რაჭის (ზოფხითო) მადნებიდან ანტიმონის სულფიდის მიღება. საქ. მეც. აკად. «მაცნე», ქიმიის სერია, 1999, ტ. 2, №3-4, გვ. 329-334.
3. В.В. Лодейщиков, А.Ф. Панченко, О.Д. Хмельницкая. Тиокарбамидное выщелачивание золотых и серебряных руд. Сборник Акад. Наук СССР «Гидрометаллургия золота». Изд. «Наука», Москва, 1980г., с. 26-35.
4. В.В. Лодейщиков, Л.А. Шамис, И.А. Каковский, О.Д. Хмельницкая. Изв. вузов «Цветная металлургия». 1975, т.18, №2, с.77-81.
5. Chen C.K., Lung T.N., Wan C.C. Leaching of gold and silver with an acidic solution of thiourea.. J.» Hydrometallurgy», 1980, T.5, №2-3. p. 207-212.
6. А.Ф. Панченко и др. Тиокарбамидное выщелачивание золота из сурьмяных концентратов. «Цветная металлургия»,1987, №4, с. 27-29.
7. В.Е. Дементьев. Развитие идей И.Н. Плаксина в научных разработках Иргиредмета. Материалы международного совещания «Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов и прогрессивные технологии их переработки». Плаксинские чтения 2004. г. Иркутск. 2004. стр. 3-8 .
8. გ.გველესიანი, ვ.გაფრინდაშვილი, თ.მეჭურჭლიშვილი, ვ.შავგულიძე, რ.ჩაგელიშვილი და სხვა. მადნეულის ოქროს და ვერცხლის შემცველი კვარციტების გადამუშავების თიოკარბამიდული პროცესის კვლევა. საქ. მეცნ. აკადემიის “მაცნე” ქიმიის სერია, 1999, ტ.25, №3-4, გვ.315-328.
9. Р.Д. Чагелишвили, В.Н.Гаприндашвили, Г.Г.Гвелесиани, Т.И.Мечурчлишвили и др. Переработка баритозолотосодержащей руды маднeульскогo месторождения. Ж.»Обогащение руд». Санкт-Петербург, 2006, №5, с.35-38.
10. Р.Д. Чагелишвили, В.Н.Гаприндашвили, Г.Г.Гвелесиани, Т.И.Мечурчлишвили и др. Извлечение золота и серебра из хвостов флотационного обогащения барит-полиметалличесой руды маднeульскогo месторождения. научно-технический и производственный журнал «Маркшейдерия и недропользование». 2009, №2 (40), «Геомар недр», Москва, с.68-71.
11. რ.ჩაგელიშვილი, ვ.გაფრინდაშვილი, გ.გველესიანი, მ.ავალიანი, ლ.წყალობაძე. მადნეულის სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის პირო-ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების ნარჩენებიდან ოქროსა და ვერცხლის ამოღება თიოკარბამიდული მეთოდით. საქ. მეცნ. ეროვნული აკადემიის “მაცნე”, ქიმიის სერია, 2008, ტ34, №3,გვ.358-361.

GOLD RECOVERY FROM RESIDUES OF THE VACUUM-THERMAL PROCESSING OF THE GOLD CONTAINING ANTIMONY ORE OF ZOPKHITO BY THIOCARBAMID METHOD

Rusudan Chagelishvili, Vakhtang Gaprindashvili, Tsisana Gagnidze, Jondo Bagdavadze*, Aleksandre Kandelaki*, Marina Avaliani, Liana Tskalobadze

Rafiel Agladze Institute of Inorganic and Electro Chemistry, I. Javakhishvili Tbilisi State University
**Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*

SUMMARY

It is established the possibility of the use of thiocarbamide method of gold extraction from residues of vacuum-thermal processing of gold containing antimony ore of Zophito deposit (Upper Racha, Georgia). Experimentally studied the influence of the main technological factors on the thiourea leaching process of residues and established optimum leaching conditions: Composition of the solution –ThiO-0,5%; $Fe_2(SO_4)_3$ -0,8%; H_2SO_4 -0,8%. Mode of Leaching: duration – 4 hours; Solid to liquid 1:3; Rotation speed of mixer 200 rev/min; Temperature – $18\div 25^{\circ}C$. In these conditions, the degree of the gold extraction is 82÷87%. It is proposed the continuous technological scheme of gold extraction by the thiocarbamide method from residues of vacuum-thermal processing of gold containing antimony ore of Zophito deposit.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ТИОКАРБАМИДНЫМ МЕТОДОМ ИЗ ОТХОДОВ ВАКУУМ-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУРЬМЯНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОПХИТО

Р.Д. Чагелишвили, В.Н. Гаприндашвили, Ц.М. Гагნიдзе, Дж. Багдавадзе*, А. Канделаки*,
М.А. Авалиани, Л.Ш. Цкалобадзе

Институт неорганической химии и электрохимии Р.И. Агладзе
Тбилисского государственного университета им. Ивана Джавахишвили
**Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе*

РЕЗЮМЕ

Установлена возможность использования тиокарбамидного метода извлечения золота из отходов вакуум-термической обработки золотосодержащей сурьмяной руды месторождения Зопхито (верхняя Рача, Грузия). Экспериментально изучено влияние основных технологических факторов на процесс тиокарбамидного выщелачивания остатков и установлены оптимальные условия выщелачивания: состав раствора – ThiO-0,5%; $Fe_2(SO_4)_3$ – 0,8%; H_2SO_4 – 0,8%. Режим выщелачивания: продолжительность – 4ч; Т:Ж=1:3; скорость вращения мешалки – 200об/мин; $t-18\div 25^{\circ}C$. В этих условиях степень извлечения золота составляет 82÷87%. Предложена бессточная технологическая схема извлечения золота тиокарбамидным методом из остатков вакуум-термической переработки золотосодержащей сурьмяной руды месторождения Зопхито

Ti-Si სისტემის კონგლომერირებული ფხვნილების კვლევა

მარინე ყიფიანი, ზურაბ ოქროსცვარიძე, ლევან ჩხიკვაძე, იზოლდა კახნიაშვილი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

განხილულია Ti-Si სისტემის კონგლომერირებული ფხვნილები, კერძოდ შერჩეულია ისეთი ქიმიური შემადგენლობის ფხვნილები, რომლებიც იძლევიან ტიტანის სილიკატების წარმოქმნის დროს მაღალ თერმულ ეფექტს. ასეთია მაგალითად, ნაერთი Ti_5Si_3 . შემუშავებულია ასეთი ფხვნილების მიღების კონგლომერირების ტექნოლოგია. შესწავლილია სწრაფი გახურების და გაცივების შემთხვევაში მიმდინარე სტრუქტურული ცვლილებები, როდესაც ფხვნილები ხვდებიან აირთერმული სინთეზის მაღალტემპერატურულ ჭავლში. დადგენილია, რომ ასეთ ნაღობში დაახლოებით 50%-ზე მეტს შეადგენს ნაერთი Ti_5Si_3 და მცირე რაოდენობით $TiSi$, $TiSi_2$ ნაერთები. აღნიშნულს გარდა, ნაღობი შეიცავს არალითონურ ჩანართებს TiO_2 და SiO_2 . ასეთი ტიპის კონგლომერირებული ფხვნილებით მიღებულ დამცავ დანაფარებს უნდა გააჩნდეთ დასაფარ მასალასთან მაღალი შეჭიდულობის ხარისხი, ანუ ადგეზიური და კოგეზიური სიმტკიცე, რომელიც გამოკვლეულ იქნება შემდეგ სამუშაოებში

ცვეთამდეგი, კოროზიამდეგი, მხურვალმდეგი, ქიმიურად მდგრადი, ელექტროიზოლიაციული, თბოიზოლიაციური და სხვა სახის დანაფარების გამოყენება გვეხმარება, რათა მკვეთრად შემცირდეს ლითონების, ასევე მათი ალდგენისთვის საჭირო რესურსების ხარჯები და იძლევა საშუალებას, რათა ამალდეს მანქანათა, მოწყობილებათა და ხელსაწყოთა ხარისხი, საიმედოობა და გამოყენების ხანგრძლივობა. მანქანების ტექნიკური დონის და ხარისხის ამალდება შრომის ნაყოფიერების ზრდის უმნიშვნელოვანესი რეზერვა, ყველა სახის რესურსის ეკონომიის და სახალხო მეურნეობაში სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესის საფუძველია [1].

ფხვნილების მეტალურგიის სფეროში ბოლოდროინდელმა მიღწევებმა, რომლებიც დაკავშირებულია მაღალხარისხიანი ფხვნილების ახალი მეთოდების და მიღების საშუალებების შემუშავებასთან, სტიმული მისცეს აირთერმული დამცავი დანაფარების ტექნოლოგიის სწრაფ განვითარებას [2]. ამ მასალების ბოლო თაობას გააჩნია მნიშვნელოვნად გაზრდილი ფიზიკო-ქიმიური და მექანიკური თვისებები. ამასთან ერთად გაცილებით გაუმჯობესდა დანაფარების დაფარვის დროს მიმდინარე პროცესების გაგების უნარი. ამან გააძლიერა თერმული დაფარვის ტექნოლოგიისადმი მომხმარებლის საიმედოობა.

აირალური დანაფარების მისაღებად ფართოდ გამოიყენება კომპოზიციური ფხვნილები [3]. მათგან განსაკუთრებით ინტერესს იწვევს თერმულად მორეაგირე კომპოზიციური ფხვნილები [3]. ასეთ ფხვნილებში მაღალ ტემპერატურულ არეში მოხვედრის დროს მიმდინარეობს მაღალტემპერატურული ეგზოთერმული რეაქცია, რის შედეგადაც ფხვნილები გამომტყორცნელი აპარატიდან დასაფარ ზედაპირამდე მოძრაობის დროს გამოყოფენ დამატებით თბურ ენერგიას, რაც საბოლოო სახით დადებითად აისახება როგორც დანაფარის მოჭიდულობის ხარისხზე, ასევე მის თვისებებზე [4].

წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანია სისტემა Ti-Si-ში კომპოზიციის განხილვა, სადაც მათი ურთიერთქმედების რეაქციის ტემპერატურის ადიაბატური მატება აღემატება ე.წ. სტანდარტულ, „კლასიკურ“ (Al-Ni; Ti-Ni) სისტემის კომპოზიციების ტემპერატურებს. სწორედ Ti-Si-ში სისტემის ფხვნილებს მაღალი გადახურების გამო, როცა ისინი ხვდებიან აირალური ალის ჩირადდანში, უნდა გააჩნდეთ დანაფარების მაღალი შეჭიდულობა - ადგეზიური და კოგეზიური სიმტკიცე. სამუშაოში მოცემულია ასევე კონგლომერირებული კომპოზიციური ფხვნილების მიღების ტექნოლოგია [2] და ტემპერატურის გავლენა მათში მიმდინარე სტრუქტურულ და ფაზურ გარდაქმნებზე.

ეგზოთერმულად მორეაგირე კომპოზიციური ფხვნილებისგან დანაფარების დაფარქვევისას მნიშვნელოვანია ნაწილაკების სითბოს წყაროდან გათბობის შეთავსება სითბოსთან, რომელიც გამოიყოფა რეაქციის მიმდინარეობისას [8].

$$\Delta T_{ად} = Q_p / C$$

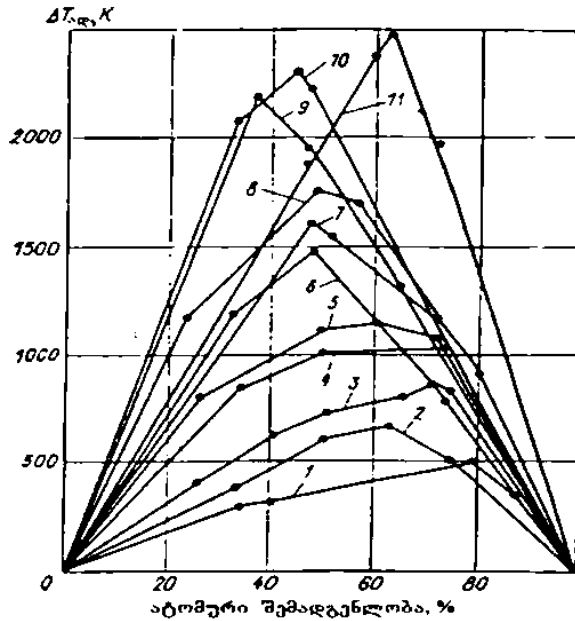
სადაც, Q_p — ურთიერთქმედების თბური ეფექტია; C — თბოტევადობა

მეტალიდურ სისტემებში რეაქციის თბური ეფექტის ტემპერატურული ნამატი 300-1000K-ს აღწევს [5].

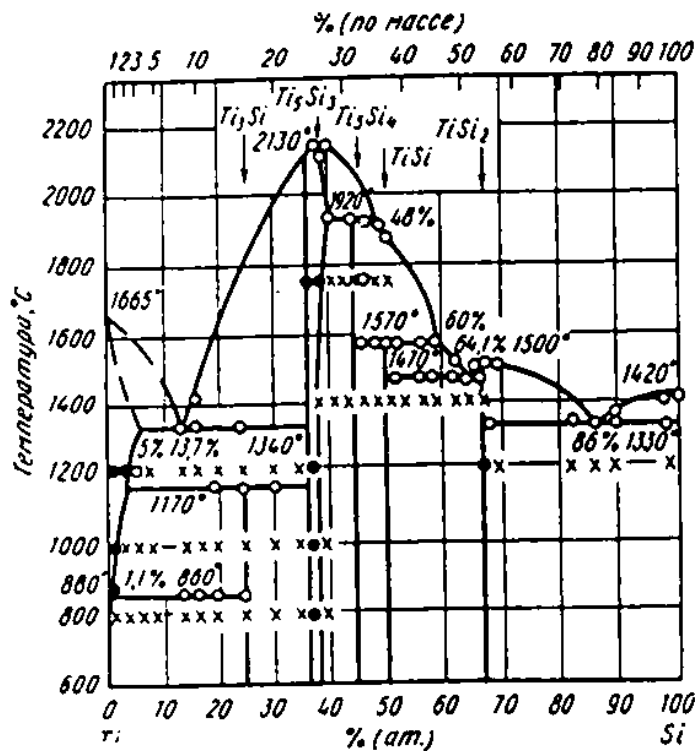
ეგზოთერმული რეაქციის მიმდინარეობისთვის აუცილებელია, რომ ფხვნილოვანი ნაწილაკი გარკვეულ ტემპერატურამდე გაცხელდეს. მორეაგირე სისტემებისგან დამოკიდებულებით ეს ტემპერატურა 600-1300°C-ს შეადგენს.

თერმონეიტრალურ კომპოზიციურ ფხვნილებში ეგზოთერმული რეაქცია არ მიმდინარეობს, ან მისი თერმული ეფექტი გასათვალისწინებლად მეტად უმნიშვნელოა, ამიტომაც მათი კომპოზიციების შესაძლო ვარიანტები აქ არ განიხილება [9].

ჩვენი სამუშაოსათვის, თერმულად მორეაგირე კომპოზიციური ფხვნილების შემადგენლობის შერჩევას, ვეყრდნობოდით მასალათა თვისებების შესახებ ლიტერატურაში უკვე არსებულ მონაცემებს. კერძოდ, გათვალისწინებულ იქნა, რომ უფრო მნიშვნელოვანი თბური ეფექტები მიიღება Ti-Si კომპოზიციებში სურათი 1 მრუდი 9.



სურ. 1. ტემპერატურის ადიაბატური ზრდის დამოკიდებულება კომპოზიციაში მყოფი მეორე კომპონენტის %-ულ შემადგენლობასთან. 1. Cr-Al; 2. Cu-Al; 3. Fe-Al; 4. Ti-Ni; 5. Ti-Al; 6. Co-Si; 7. Co-Al; 8. Ni-Al; 9. Ti-Si; 10. Zn-Si; 11. Re-Si.



სურ. 2 Ti-Si-ის მდგომარეობის დიაგრამა

Ti-Si სისტემა: სურ.2-ზე მოცემულია Ti-Si მდგომარეობის დიაგრამა. წარმოქმნის ხუთი ტიპის სილიციდს: Ti_3Si ; Ti_5Si_3 ; Ti_3Si_4 ; $TiSi$; $TiSi_2$. მათი ქიმ. შემადგენლობა და სხვა ფიზიკო-მექანიკური თვისებები მოყვანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. სილიციდების ქიმიური შემადგენლობა და ფიზიკო-მექანიკური თვისებები. (K-კონგრუეტული დნობა; Пყ-დნობა პერიტექტიკული რეაქციით; Пд-პერიტექტიკული დაშლა)

სილიციდების ტიპები	ქიმიური შემადგენ %-ში (წონ)	კრისტალურ მესერი A-ში	პიკნომეტრ სიმკ. გ/სმ	რენტგენული სიმკ. გ/სმ	მდგრ. მდგ. მაქს. ტემპ. °C	გარდაქმნის ბუნება	თბ. ეფექტი ΔH° 298 კკალ/მოლ	მიკროსისალე HV მპა-ში	სიმტკ ზღ.σ ბ მპა-ში
Ti_3Si	Si=16,35 Ti=83,65	ტეტრაგონალური a=10,39; c=5,17; c/a=0,49			1170	Пд			
Ti_5Si_3	Si=26,08 Ti=73,97	ჰექსაგონალური a=7,46; c=5,16; c/a=0,69		4,31	2130	K	139 7,0	9860	11,0
Ti_3Si_4	Si=31,90 Ti=68,10	ტეტრაგონალური a=7,13; c=12,99; c/a1,82			1920	Пყ			
$TiSi$	Si=36,97 Ti=63,03	რომბოედრული a=3,63; b=4,99; c=6,54	4,21	4,32	1570	Пყ	39,2 3,0	10390	12,9
$TiSi_2$	Si=53,98 Ti=46,02	რომბოედრული a=8,27; b=4,81; c=8,56	4,02	4,043	1500	Пд	32,3 2,0	8920	11,8

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ყველაზე დიდი წარმოქმნის თბური ეფექტი გააჩნია Ti_5Si_3 -ს, შემადგენლობით Ti=73,57%, Si=26,08. აქედან გამომდინარე, ჩვენი შემდგომი კვლევის საგანს წარმოადგენდა სილიციდი Ti_5Si_3 , რომლის შემადგენლობის კომპოზიციურ ფხვნილს ვღებულობდით კონგლომერირებით. საწყის კომპონენტებად ვღებულობდით სუფთა Ti და Si-ის ფხვნილებს. ტიტანის და სილიციუმის ფხვნილების ქიმიური შემადგენლობა და ზომები ასეთია:

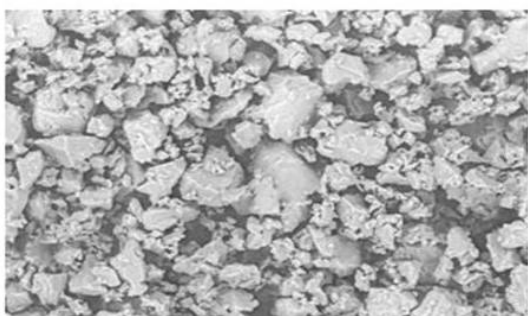
- ფხვნ. Ti: Fe - 0,08-0,1%; Ni - 0,3%; Ca - 0,08-0,12%; Cl<0,03; H<0,35; O<0,3%;
ზომები მკმ-ში (X1000) - 50-75
- ფხვნ. Si: Fe - 0,1%; Ni - 0,06%; C - 0,64%; Cu - 0,15%; F - 0,15%; O - 0,018%;
ზომები მკმ-ში (X300)-25

საწყისი ფხვნილების მორფოლოგიას და ზომებს ვსწავლობდით რასტრულ ელ.მიკროსკოპსა და ოპტიკურ მიკროსკოპზე (სპეციალურად გაკეთებულ შლიფებზე).

სურ.3-ზე მოცემულია Ti-ის ფხვნილის მორფოლოგია, სადაც ჩანს ფხვნილის მარცვლების „ნატეხოვანი“ მორფოლოგია და თითქმის თანაბარდერიანი ზომებით. ასეთივე „ნატეხოვანი“ აგებულება გააჩნიათ Si-ის ფხვნილებს სურ.4.

ასეთი ტიპის Ti და Si-ის ფხვნილებს წინასწარ შერჩეული კონცენტრაციით ვურევდით ერთმანეთში სპეციალურ ამრევ მოწყობილობაში, 24 საათის განმავლობაში, თანაბარი ურთიერთგადანაწილების მისაღებად.

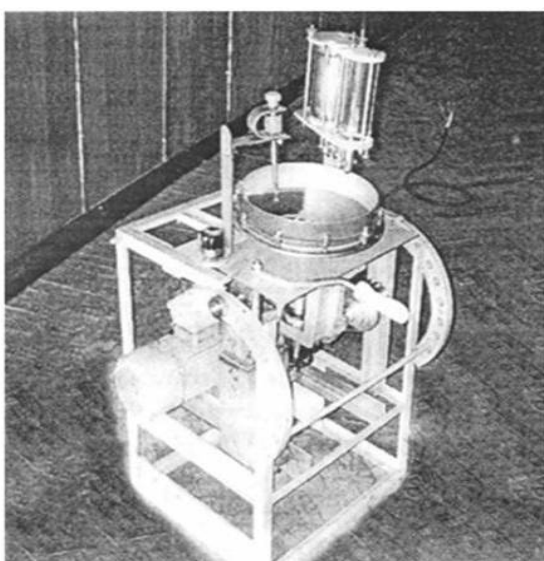
აღნიშნული კონცენტრაციის ფხვნილების კონგლომერირებას ვახდენდით სპეციალურ დანადგარზე, რომელიც შემუშავებულ და დამზადებულ იქნა ორგანიზაცია „დელტა“-ში, რომლის საერთო სურათი მოცემულია სურ.5-ზე.



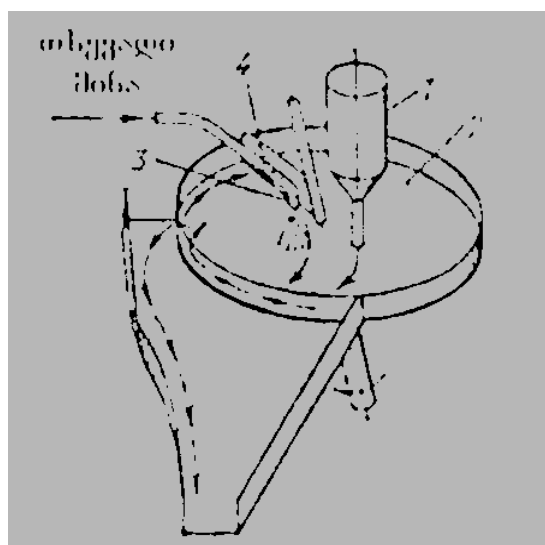
სურ.3 Ti-ის ფხვნილის მორფოლოგია, აგებულება. რასტრული ელ.მიკროსკოპის ანალიზის შედეგები.



სურ.4 Si-ის ფხვნილის ოპტიკური მიკროსკოპიული ანალიზის სურათი.



სურ.5 კონგლომერირების დანადგარი ჩვენ საშუალოში შემკვრელი ნივთიერების სახით ვიყენებდით ტუტე მეტალის სილიკატის 25%-იან წყალხსნარს, ანუ თხევად მინას.



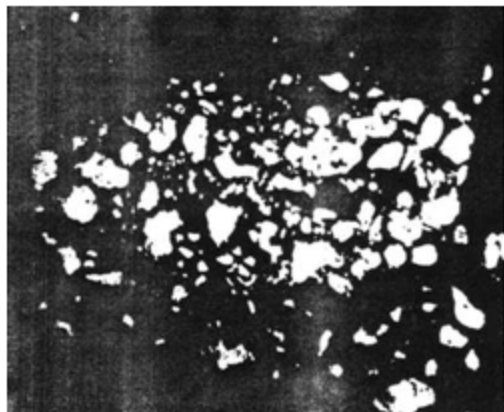
ნახ.6 დისკური გრანულატორის მუშაობის სქემა.

- 1- მშრალი კაზმის ბუნკერები;
- 2 - მბრუნავი დისკი; 3 - ფარსუნკა; 4 - დანა

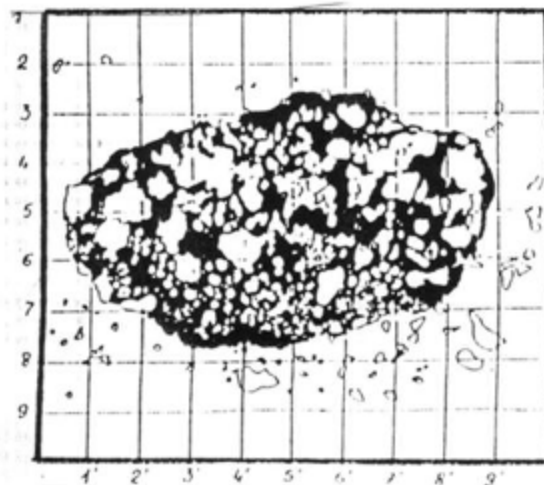
კონგლომერირების დანადგარი, იგივე დისკური გრანულატორი წარმოადგენს გლუვ დისკს კიდეთი, რომელიც დახრილია ჰორიზონტისადმი კუთხით. ბუნკერიდან დისკზე უწყვეტად მიეწოდება მშრალი ფხვნილოვანი კაზმი, რომლის შრეზე გამაფრველიდან გაიფრქვევა შემკვრელი სითხე, ე.წ. თხევადი მინა. კაზმზე დაცემისას, თხევადი მინის წვეთები ზედაპირული დაჭიმულობის ძალით შეიტაცებენ ფხვნილის ნაწილაკებს და წარმოქმნიან გრანულების ჩანასახებს. ხახუნის და ცენტრიდანული ძალის წყალობით გრანულები ეკრობიან ფსკერს, ასევე დისკების ბორტებს და ამოდიან უწყვეტად მოწოდებული მშრალი კაზმის ზედაპირზე, მიდიან დანამდე და შემდეგ თავიდან ეშვებიან ქვემოთ, დისკის ბორტებისკენ, თან სველდებიან. მიღებული გრანულების ზომების რეგულირება ხდება დისკის დახრისა და ბრუნვის სიჩქარის ცვლილებით. ასეთ დისკურ გრანულატორში მშრალი კაზმის შერევა შემკვრელ ნივთიერებასთან და გრანულაცია შეთავსებულია. გადაღებულ იქნა თი-ში კონგლომერირებული ფხვნილის მიკროსტრუქტურები.

აღნიშნული შემადგენლობის კონგლომერირებული ფხვნილისაგან, რომელიც თავისი ქიმიური შემადგენლობით შეესაბამება Ti_5Si_3 -ს, მომზადდა მიკროშლიფი და შესწავლილი იქნა მისი მიკროსტრუქტურა (იხ.სურ.6). ხოლო სურ.7-ზე გამოტანილია მისი პლანომეტრია და განისაზღვრა რაოდენობრივი მეტალოგრაფიული ანალიზით (კონკრეტულად „როზივალის“ მეთოდით) ტიტანისა და

სილიციუმის %-ული შემადგენლობა. თეთრი უბნები არის ტიტანი, შავი კი – სილიციუმი და შესაბამისად აღმოჩნდა, რომ Ti=74%, Si=26%.



სურ.7 Ti-ში სისტემის კონგლომერირებული ფხვნილის მიკროსტრუქტურა.



სურ.8 Ti-ში სისტემის კონგლომერირებული ფხვნილის პლანომეტრიული სურათი.

მიკრორენტგენოსპექტრალურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ასეთი ტიპის ფხვნილებში ყველაზე მეტი მიკროუბნები შეინიშნება შემადგენლობით Ti=72%, Si=23%, ხოლო შემდეგ, მცირე რაოდენობით უბნები შემადგენლობით Ti=65%, Si=35% და კიდევ უბნები Ti=46%, Si=54%. ასეთი კონგლომერირებული ფხვნილი გაფრქვეულ იქნა აირალური დანადგარის საშუალებით (გაფრქვევის დისტანცია შეადგენდა 150მმ-ს) წყალში და შესწავლილ იქნა ჩირაღდნის ტემპერატურის გავლენა მის სტრუქტურულ ცვლილებებზე.



სურ. 9. წყალში გაფრქვეული კონგლომერირებული ფხვნილის მიკროსტრუქტურა.

სურათზე ჩანს, რომ მას გააჩნია ნადნობის ხასიათი გაზიანი და სტრუქტურა შეიცავს მრავალ ჩანართს: TiO₂, SiO₂-სახით. წყალში გაფრქვეულ ფხვნილებს ჩაუტარდათ რენტგენოფლუორესცენციური, მიკრორენტგენოსპექტრალური ანალიზები. რენტგენო-ფლუორესცენსიურმა ანალიზმა აჩვენა Ti და Si-ის სხვადასხვა შემადგენლობები და ის შეესაბამება Ti=72-46%; Si=23-54%.

დასკვნები:

1. შეუშავებულ იქნა Ti-Si სისტემის აირალური დანადგარების მისაღები ფხვნილი, რომლებსაც სილიციუმის წარმოქმნის მაღალი თბური ეფექტიდან გამომდინარე, უნდა გააჩნდეს მაღალი ადგიური სიმტკიცე;
2. შეუშავდა Ti-Si სისტემის, კონკრეტულად კი Ti=74% და Si=26% (წონ.%) კონგლომერირების ტექნოლოგიური პროცესი, მიღწეულია ტიტანისა და სილიციუმის ურთიერთთანაბარი განაწილება ფხვნილოვანი კაზმის მთელ მოცულობაში;
3. აირალური დანადგარის ჩირაღდანში მოხვედრილი Ti-Si სისტემის კონგლომერირებულ ფხვნილებში მიმდინარე სტრუქტურული ცვლილებების შესასწავლად ისინი გაფრქვეულ იქნენ 150მმ დისტანციიდან წყალში. კვლევამ აჩვენა, რომ:

ა) რენტგენოფლოუორესცენციული ანალიზის მიხედვით, მათ მათი ქიმ. შემადგენლობა მერყეობს ფართო დიაპაზონში და იგი ტოლია: $Ti=72\%$ და $Si=23,0\%$ მსუბუქი მინარეების (H_2O_2 , N) ჭარბი რაოდენობა 6%;

ბ) მიკრორენტგენოსპექტრალურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ასეთ წყალში გაფრქვეული ფხვნილის მრავალი უბანი, დაახლოებით 50% შეესაბამება ქიმიურ შემადგენლობას:

$Ti=72\%$ და $Si=23,0\%$, რომელიც წარმოქმნის სილიციდს Ti_5Si_3 -ს, ხოლო მცირე რაოდენობით შეინიშნება უბნები ქიმ. შემადგენლობით: $Ti=65\%$, $Si=35,0\%$ და $Ti=46\%$, $Si=54,0\%$, შესაბამისად წარმოქმნიან სილიციდებს $TiSi$ -ს და $TiSi_2$ -ს;

გ) ასეთი წყალში გაფრქვეული ფხვნილების მეტალოგრაფიულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ მას გააჩნია მრავალი არალითონური ჩანართი SiO_2 და TiO_2 -ის სახით და ასევე მათ ახლოს, იგი ფოროვანია.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. В.Н.Анцифоров, Г.В.Бобров, Л.К.Дружинин и др. 1987
2. Металлы и сплавы. Справочник,, Под редакцией Ю.П.Солнцева НПО „Профессионал,, НПО „Мир и семья,, Санкт-Петербург, 2003
3. http://ru.wikipedia.org/wiki/Газотермическое_напыление
4. Hoffman J.W. Thermal sparying in Australian mining and secondary industries // Proc. 9th Thermal spray. conf. Hague, 1980
5. Определение свойств газотермических покрытий. Методическое руководство./ Захаров Б.М., Новиков В.Н., 1993
6. Теоретические основы технологии плазменного напыления. учебн. пособие, 2003, Пузряков А. Ф.
7. „Газотермическое напыление,, учеб. пособие/кол. авторов, под общей ред. Л.Х. Балдаева
8. „Реновация и упрочнение деталей машин методами газотермического напыления,, учеб. пособие Л.Х.Балдаева
9. “Warm spraying _ a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles” Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (2008)

Ti-Si SYSTEM CONGLOMERATED POWDERS

Marine Kipiani, Zurab Oqrostsvaridze, Levan Chkhikvadze, Izolda Kakhniashvili
Georgian Technical University

SUMMARY

Ti-Si system conglomerated powders are reviewed in the article. In particular, selected were the powders of such chemical composition, which provide high thermal effect during formation of titanium silicates. Developed is conglomeration technology for obtaining aforementioned powders. Studied are structural changes occurring in case of fast heating and cooling. When the powders appear in gas-thermal synthesis high-temperature flow, there is stated that in such a melt approximately more than 50% is the quantity of compound Ti_5Si_3 and less quantity of the compounds $Ti-Si-TiSi_2$. Besides abovementioned, the melt comprises non-metallic inclusions TiO_2 and SiO_2 . The protective coating obtained from such types of conglomerated powders should possess a high quality bonding, i.e. – adhesion and cohesion hardness, which will be investigated in further works.

КОНГЛОМЕРИРОВАННЫЕ ПОРОШКИ Ti-Si СИСТЕМЫ

М.Кипиани, З.Окросцваридзе, Л.Чхиквадзе, И.Кахниашвили
Грузинский Технический Университет

РЕЗЮМЕ

В работе рассмотрены конгломерированные порошки Ti-Si системы. Подобраны порошки такого химического состава, которые дают высокий термический эффект во время образования силикатов титана. Например, соединение Ti_5Si_3 . Разработанна технология конгломерирования таких порошков. Изучены структурные изменения во время быстрого нагрева и охлаждения, когда порошки попадают в высокотемпературном потоке газотермического синтеза. Установлено, что такие расплавы приблизительно на 50% и более состоят из соединения Ti_5Si_3 , а в меньших количествах - $TiSi$ и $TiSi_2$. Кроме этого в расплаве наблюдаются неметаллические включения TiO_2 и SiO_2 . В защитных покрытиях полученных из таких конгломерированных порошков, должно быть высокое качество сцепления с материалом для напыления, то есть адгезионная и когезионная прочность, которая будет исследованна в следующих работах.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА УСАДКУ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОРИСТОЙ РЕЗИНЫ ПРИ ХРАНЕНИИ

Н.З.Ломтадзе

Кутаисский государственный университет им. А.Церетели

В статье приводятся результаты изучения показателя усадки модифицированной пористой резины в процессе хранения в зависимости от отдельных компонентов рецепта и некоторых факторов методики производства. Время хранения модифицированной пористой резины, от момента изготовления до применения на обувных предприятиях, в среднем составило 60 дней.

В производственных условиях завода были изготовлены образцы цветной подошвенной модифицированной пористой резины из полимеров [1,2], перечисленных в таблице 1.

Таблица 1. Полимеры для изготовления цветной подошвенной модифицированной пористой резины

Полимер	Номер рецепта					
	1	2	3	4	5	6
СКМС-30РП	53	20		33	43	32,2
БС-45АК		33		13		
БС-45АКН			30			
СКД			15			
ПЭ низкой плотности				7		
Дуранит-15С					10	
БПС-55АКН(пиперилден-стирольный каучук)						20,5

Остальные ингредиенты в рецептурах применяли в дозировках, необходимых для достижения ординарной плотности, обеспечения технологичности смесей, но корректировка их была незначительна. Вулканизацию проводили при температуре 165⁰С на гидравлических прессах при комбинированном гидравлическом давлении в течение 12 мин. Толщина пластин – 8-10 мм.

После суточной пролежки часть пластин подвергли термообработке в камере при температуре 105⁰С в течение 1 часа 40 мин. Из термообработанной и исходной резины были вырублены образцы размером 200 x 30 мм, длину которых замеряли периодически на протяжении 60 дней.

Из тех же пластин резины вырубали образцы для определения усадки при 105⁰С. Для устранения влияния степени прогрева образцов модифицированной пористой резины на показатель усадки выдержка их в термостате продолжалась не 10, а 60 мин.

Физико-механические показатели резин, изготовленных по разным рецептам [3], приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, модифицированные резины характеризуются практически одинаковой плотностью, что исключает её влияние на физико-механические показатели, в том числе и на усадку.

На рисунке 1 представлена кинетика изменения длины образцов модифицированной пористой резины, что соответствует изменению габаритных размеров пластин в процессе их хранения. Как видно из этого рисунка, процесс термообработки значительно снижает абсолютную величину усадки (рецепты 1,2,3), но не устраняет ее полностью: с увеличением срока хранения пористых пластин их габариты все время монотонно уменьшаются.

Рисунок 2 демонстрирует изменение величины усадки модифицированной пористой резины, определяемой при 105⁰С, что в некоторой степени характеризует уменьшение размеров обувных деталей, изготовленных из пористой резины, в процессе термоактивации клеевой пленки. Термообработка модифицированной пористой резины и в этом случае положительно сказывается на величине ее усадки.

Тип полимера в рецептах модифицированной пористой резины одинаково влияет на величину усадки, определенную при нормальной температуре или при 105⁰С.

Сопоставляя данные рис. 1 и 2, можно заключить, что благоприятные сроки применения модифицированной пористой резины в обувном производстве зависят от вида применяемого полимера.

Таблица 2. Физико-механические показатели резин

Наименование показателя	Номер рецепта					
	1	2	3	4	5	6
После суточной пролежки						
Предел прочности при растяжении, Н/м ² .10 ⁶	16	20	28	23	21	22
Относительное удлинение, %	235	270	220	200	200	185
Остаточное удлинение, %	10	23	24	20	22	22
Твердость, усл.ед.	28	42	44	38	44	42
Сопротивление раздиру, Н/м.10 ³	1,8	3,5	3,6	3,4	2,6	2,8
Усадка при 105 ⁰ С, %						
За 10 мин	0,7	1,93	1,8	0,8	0,6	0,1
За 180 мин	4,8	6,2	5,9	4,2	3,6	2,4
Плотность, г/см ²	0,38	0,38	0,4	0,38	0,39	0,4
После суточной пролежки и термообработки						
Предел прочности при растяжении, Н/м ² .10 ⁶	19	28	35	23	26	23
Относительное удлинение, %	240	310	210	210	205	180
Остаточное удлинение, %	11	22	19	20	20	21
Твердость, усл.ед.	30	45	46	40	42	44
Сопротивление раздиру, Н/м.10 ³	2,8	4,2	4,3	3,6	2,8	3
Усадка при 105 ⁰ С, %						
За 10 мин	0,12	0,24	0,85	0,04	0,12	0,02
За 180 мин	1,95	2,9	3,4	2	1,95	0,64
Плотность, г/см ²	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,4

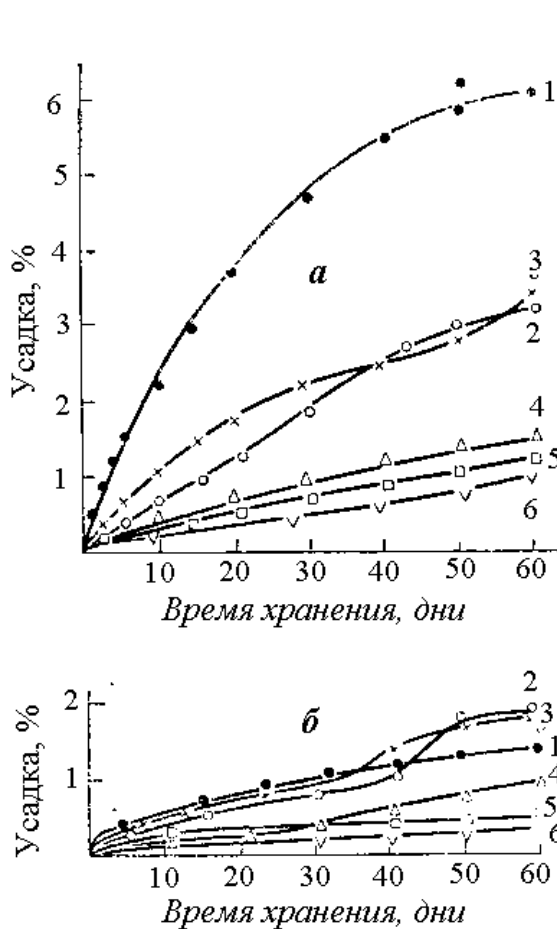


Рис.1. Изменение длины образцов модифицированной пористой подошвенной резины при хранении, изготовленной по рецептурам: 1-1;2-2;3-3;4-4;5-5;6-6; а - модифицированная резина нетермообразованная; б - модифицированная резина термообразованная

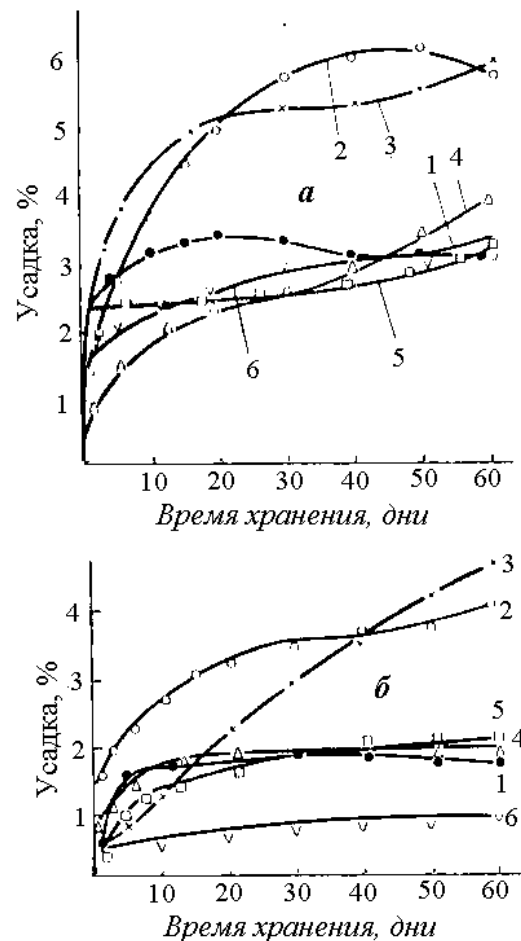


Рис.2. Изменение величины усадки модифицированной пористой подошвенной резины при хранении, изготовленной по рецептурам: 1-1;2-2;3-3;4-4;5-5;6-6; а - модифицированная резина нетермообразованная; б - модифицированная резина термообразованная

В случае применения резин на основе жесткоцепных полимеров разруб пластин и использование деталей для сборки обуви необходимо производить после десятидневного срока с момента выпуска резины, когда размеры пластин изменились незначительно, а величина усадки стабилизировалась. Разруб пластин резины на основе каучука БС-45АКН можно производить в более поздние сроки, чтобы усадка деталей не происходила на изготовленной обуви.

Незначительное влияние на величину усадки резины оказывает направление вырубки образцов. Образцы, вырубленные в направлении линии каландрования, характеризуются большей величиной усадки, чем вырубленные в перпендикулярном направлении. Разница в показателе сохраняется на всем протяжении процесса усадки.

Установлено, что чем мельче и равномернее поры резины, тем лучше ее показатели и меньше усадка. Наиболее равномерной и мелкой структурой пор из изучаемых резин обладали образцы на основе БПС-55АКН, дуранит-15С и ПЭ низкой плотности (рецепты 4,5,6).

Для снижения усадки пористой резины плотностью $0,3-0,5 \text{ г/см}^2$ на основе смолонаполненного каучука БС-45АКН необходимо введение в ее рецепт полимеров типа полистирола, высокостирольной смолы или полиэтилена, структура пор резины должна быть мелкой и равномерной.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. ГОСТ 12632-79 «Пластины и детали резиновые пористые для низа обуви». Москва, 1979.
2. Дюнина В.Г., Павлов С.А., Динзбург Б.Н. Каучук и резина, 1974, № 1, с. 24-26.
3. Махлис Ф.А., Федюкин Д.А. Технические и технологические свойства резин. Москва: «Химия», 1985, 235 с.

ტექნოლოგიური ფაქტორების გავლენის კვლევა მოდიფიცირებული საფეხსაცმელე ფორმის რეზინების შეკვებაზე შენახვის დროს

ნ.ზ.ლომთაძე

ქუთაისის ა. წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

სტატიაში მოცემულია ტექნოლოგიური ფაქტორების გავლენის კვლევის შედეგები მოდიფიცირებული საფეხსაცმელე ფორმის რეზინების შეკვებაზე საწარმოო პროცესში ჩაშვებამდე მათი დაყოვნების პროცესში. დამზადებული იქნა სხვადასხვა კაუჩუკების ბაზაზე მოდიფიცირებული რეზინის რეცეპტურები. კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ რაც უფრო მცირე ზომის და თანაბარი რაოდენობისაა საფეხსაცმელე რეზინაში ფორები, მით უფრო ნაკლებია მასალის შეკვების მაჩვენებელი, საუკეთესო მაჩვენებლები აჩვენა БПС-55АКН, дуранит-15С და ПЭ კაუჩუკების ფუძეზე დამზადებულმა რეზინებმა (რეცეპტი 4,5,6).

INFLUENCE OF TECHNOLOGY FACTORS ON SHRINKAGE OF THE MODIFIED POROUS RUBBER AT STORAGE

N.Z.Lomtadze

Kutaisi A.Tsereteli State University

SUMMARY

Results of studying of an indicator of shrinkage of the porous modified porous rubber are given in the present article in the course of storage from separate components of the recipe and some factors of a technique of production. It is established that the more small and more evenly a rubber time, the better it indicators less shrinkage. The most uniform and small structure of a time from studied rubbers samples on the basis of БПС-55АКН, дуранит-15С and PE of low density (recipes 4,5,6) possessed.

თეიმურაზ გიორგის ძე ანდრონიკაშვილი



გარდაიცვალა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსი, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, საქართველოს მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, პ.მელიქიშვილისა და ა.თვალჭრელიძის სახელობის პრემიების ლაურეატი, საქართველოს თავადაზნაურთა საზოგადოების წევრი, გამოჩენილი მეცნიერი თეიმურაზ გიორგის ძე ანდრონიკაშვილი. ფასდაუდებელია მისი წვლილი ისეთი სამეცნიერო მიმართულებების განვითარებაში, როგორებიცაა ქრომატოგრაფია, ცეოლითების სინთეზი, სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევა, აგრეთვე ბუნებრივი ცეოლითების მასშტაბური გამოყენება სოფლის მეურნეობასა და გარემოს დაცვაში.

თ.ანდრონიკაშვილის შრომები სამეცნიერო საზოგადოებისათვის ფართოდაა ცნობილი. მისი შრომები იბეჭდებოდა გერმანიაში, პოლონეთში, ჰოლანდიაში, ინგლისში, ჩეხეთში, სლოვაკეთში, რუსეთში, აშშ-ში, იტალიაში, უზბეკეთში, უკრაინაში, ლატვიაში. მისი შრომები ციტირებულია საზღვარგარეთის 500-ზე მეტ წამყვან საერთა-შორისო ჟურნალში. ბატონი თეიმურაზი იყო 700-ზე მეტი სამეცნიერო ნაშრომისა და გამოგონების ავტორი და თანაავტორი, მათ შორის 10 მონოგრაფიისა რუსულ, ინგლისურ და პოლონურ ენებზე.

თ.ანდრონიკაშვილმა საფუძველი ჩაუყარა საქართველოში ქრომატოგრაფიის სამეცნიერო სკოლის შექმნას. ამ სფეროში მისი ფუნდამენტური კვლევები ფართოდაა გაშუქებული სამეცნიერო ლიტერატურაში. მის თანაავტორებად გვევლინებიან ქრომატოგრაფიის, ადსორბციისა და ცეოლითების კვლევის სფეროში ისეთი ცნობილი მეცნიერები, როგორებიც არიან: აკადემიკოსები – გ.ციციშვილი და ნ.სხირტლაძე (საქართველო), ა.ბალანდინი (რუსეთი), კ.ტაშენოვი (ყაზახეთი); პროფესორები – ვ.ბერიოზკინი, კ.საკოდინსკი და ა.ტალმაჩოვი (რუსეთი), ზ.ვიტკევიჩი და ი.არუჟილო (პოლონეთი), ა.ანდერსონი (ლატვია), ი.გრაფილი (ჩეხეთი), ლ.სოიაკი (სლოვაკეთი), გ.კრაუზე და ხ.ტამი (გერმანია), გ.კიროვი და ლ.ფილიზოვა (ბულგარეთი), ო.ბანახი (უკრაინა).

თ.ანდრონიკაშვილმა მრავალჯერ ღირსეულად წარმოადგინა ჩვენი ქვეყანა საზღვარგარეთ. მან აქტიური მონაწილეობა მიიღო ადსორბენტების, ქრომატოგრაფიისა და ანალიზური ქიმიისადმი მიძღვნილი 200-მდე თათბირის, კონფერენციისა და სიმპოზიუმის მუშაობაში.

თეორიისა და პრაქტიკის აზრიანად შერწყმით თ.ანდრონიკაშვილს თავისი კვლევები ყოველთვის მიჰყავდა ორიგინალურ გადაწყვეტამდე და მათ პრაქტიკაში აუცილებელ გამოყენებამდე. მის მრავალსამუშაოს გამოყენებითი ხასიათი გააჩნია. ესაა ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენება მრეწველობასა და სოფლის მეურნეობაში. განსაკუთრებით საინტერესოა სამუშაოები ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების შესახებ მემცენარეობაში, მიწათმოქმედებასა და მეცხოველეობაში. ეს ნაშრომები ერთ-ერთი პირველი სამუშაოებია მსოფლიო პრაქტიკაში. თ.ანდრონიკაშვილის აზრით სწორედ ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენება პასუხობს ყველა იმ ეკოლოგიურ მოთხოვნებს, რომელიც წაეყენება ბიოლოგიურ მიწათმოქმედებას.

თ.ანდრონიკაშვილის ხელმძღვანელობით მზადდებოდა მაღალკვალიფიციური კადრები არა მარტო რესპუბლიკაში, არამედ მის ფარგლებს გარეთაც (უკრაინა, სომხეთი, აზერბაიჯანი). მისი ხელმძღვანელობით დაცულია 30-ზე მეტი საკანდიდატო დისერტაცია. იგი არის 6 სადოქტორო დისერტაციის სამეცნიერო კონსულტანტი. განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს მისი მოწაფეები უკრაინიდან – პროფესორი ო.ბანახი და ქ.მ.კ. ლ.სტრილჩუკი, რომლებმაც უკრაინაში შექმნეს ადსორბციისა და ქრომატოგრაფიის მსხვილი სამეცნიერო ცენტრი.

თ.ანდრონიკაშვილი მრავალი წლის გამწვანებაში იყო სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის ადსორბციისა და ქრომატოგრაფიის სამეცნიერო საბჭოების ბიუროების წევრი, სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის ადსორბციის სამეცნიერო საბჭოს ცეოლითების სექციის თავმჯდომარის მოადგილე, ჟურნალ “საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე”, ქიმიის სერია მთავარი რედაქტორი, ჟურნალების:

“საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე”, “აგრარული მეცნიერების მაცნე”, “Хроматографічного товариства” (უკრაინა), “Процессы нефтепереработки” და “Химические проблемы” (აზერბაიჯანი), “Scientific and Didactic Instruments” (პოლონეთი), სოროსის საერთო საგანმანათლებლო ჟურნალის სარედაქციო კოლეგიის წევრი. 2006 წლიდან კი რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის აღსორბციისა და ქრომატოგრაფიის სამეცნიერო საბჭოს საპატიო წევრი.

სამეცნიერო კვლევით საქმიანობას თანდრონიკაშვილი ნაყოფიერად უთავსებდა პედაგოგიურ მოღვაწეობას. 1967 წლიდან თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პროფესორია, სადაც 35 წლის განმავლობაში კითხულობდა ლექციათა კურსს ქიმიის ფაკულტეტის სტუდენტებისათვის და უმაღლეს სასწავლებელთა მასწავლებლის კვალიფიკაციის ამაღლების კურსს ქართველი, რუსი, უკრაინელი, სომეხი და აზერბაიჯანელი პედაგოგებისათვის. აკადემიკოსი თანდრონიკაშვილი იყო სამეცნიერო ხარისხების მიმნიჭებელი სადისერტაციო საბჭოს თავმჯდომარე (1993-2006 წ.წ.).

თანდრონიკაშვილის ცხოვრება და მოღვაწეობა მეცნიერების უანგარო სამსახურის ნათელი მაგალითია. მეცნიერულმა ერუდიციამ, ორგანიზატორულმა ნიჭმა, თავმდაბლობამ, სულიერმა სიკეთემ მოუპოვა მას უდიდესი ავტორიტეტი, იგი უკანასკნელ წუთამდე დაუშრეტელი ენერგიით ემსახურებოდა საყვარელ საქმეს.

თანდრონიკაშვილის სახით ქართულმა მეცნიერებამ მძიმე დანაკლისი განიცადა. ღვაწლმოსილი მეცნიერის, ღირსეული მამულიშვილის და კოლეგის, უარესად გულთბილი, ყურადღებიანი, უშუალო ადამიანის ხსოვნა სამუდამოდ დარჩება მისი მეგობრებისა და კოლეგების გულში.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის
ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერიის სარედაქციო კოლეგია

CONDOLENCE

Department of Chemistry and Chemical Technology of the Georgian National Academy of Sciences, the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, and the Editorial Board of Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, chemical series, inform about untimely decease of Teimuraz Andronikashvili, Member of the Georgian National Academy of Science, well known and honoured scientist, Doctor of Chemical Sciences, and condole with his family, friends, and collaborators.

СОБОЛЕЗНОВАНИЕ

Отделение химии и химической технологии Национальной Академии наук Грузии, Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили и Редакционная коллегия химической серии Известий Национальной Академии наук Грузии с глубокой скорбью извещают о кончине известного учёного, доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки, академика НАН Грузии Теймураза Георгиевича Андроникашвили, и выражают соболезнование семье, друзьям и сотрудникам покойного.

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 – შავ-თეთრი 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. Chemical Abstracts-სა (ინგლისურ ენაზე) და საქართველოს რეფერატულ ჟურნალში (ქართულ და ინგლისურ ენებზე) სტატიის რეფერირებისათვის ავტორი ვალდებულია გაითვალისწინოს შინაარსობრივი რეზიუმეების მომზადება ორივე ენაზე. სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებული საფასური უნდა იყოს გადარიცხული საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ანგარიშზე “ლიბერთი” ბანკში № GE80LB0121115150495000, საიდენტიფიკაციო კოდი 203851536.

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. 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. Agreed with the Editorial Board publishing expenses are to be paid at the Liberty Bank on the account of the Georgian National Academy of Sciences No GE80LB0121115150495000, identification code 203851536.

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. 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. Оплата расходов по публикации производится перечислением согласованной с коллегией суммы на счёт Национальной Академии наук Грузии в банке «Либерти» № GE80LB0121115150495000, идентификационный код 203851536.

შენიშვნებისთვის – FOR COMMENTS – ДЛЯ ЗАМЕТОК